

# Melhoria na eficiência de tratamento de efluentes de celulose kraft de eucalipto pela combinação de ozonização e tratamento biológico

## *Improvement of eucalyptus bleached kraft pulp effluent treatment through combined ozone-biological treatment*

**Autores/Authors\*:** Anderson de Assis Morais  
Ann Honor Mounteer  
Daniella Sette Abrantes Silveira

**Palavras-chave:** biodegradabilidade; massa molecular; matéria orgânica recalcitrante; ozônio.

**Keywords:** biodegradability; molecular mass; ozone; recalcitrant organic matter

### RESUMO

O trabalho investigou a combinação de ozonização com tratamento biológico visando a remoção de compostos recalcitrantes e a melhoria da eficiência do tratamento de efluentes de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto. O filtrado alcalino de branqueamento foi submetido a ozonização com doses de 100 e 250 mg/L a temperatura de 70°C e pH 10 (condições industriais). Os filtrados alcalinos, tratados com ozônio e não-tratados, foram misturados com o filtrado ácido para preparação dos efluentes combinados, e esses foram tratados em sistema de lodos ativados de bancada. As condições constantes do tratamento biológico foram: temperatura = 35±2°C, tempo de retenção hidráulica = 12 horas e idade do lodo = 10 dias. Realizou-se também a ultrafiltração dos efluentes em membrana com limite de exclusão molecular de 500 Da, para caracterização da matéria orgânica de alta e baixa massa molecular. A ozonização a uma dose de 250 mg/L combinada com tratamento biológico resultou em aumento significativo de remoção de DQO, DBO<sub>5</sub>, COT, lignina e AOX, relativamente ao efluente não tratado com ozônio. As frações de alta massa molecular representaram a maior parte de todos os parâmetros ana-

### ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the combination of ozonation and biological treatment to reduce recalcitrant organic matter and enhance biological treatment efficiency of kraft pulp ECF bleaching effluents. Alkaline bleach filtrate was treated with ozone at doses of 100 and 250 mg/L, temperature of 70°C and pH 10 (mill conditions). The ozone-treated and untreated effluents were mixed with acid bleaching filtrate to prepare the combined effluents that were then treated in a bench scale activated sludge system. The constant biological treatment conditions used were: temperature = 35±2°C, hydraulic retention time = 12 hours and sludge retention time = 10 days. Effluents were also fractionated by molecular mass using a membrane with a 500 Da molecular weight cutoff to characterize the high and low molecular mass organic matter. Ozonation combined with biological treatment resulted in statistically significant increases in removal of COD, BOD<sub>5</sub>, TOC, lignin and AOX when compared to the effluent without ozone treatment. The high molecular mass fractions represented the majority of all param-

### \*Referências dos Autores: / Authors' references:

1 - Departamento de Engenharia Civil - Universidade Federal de Viçosa - Viçosa (MG) - Brasil  
Civil Engineering Department - Federal University of Viçosa - Viçosa, Minas Gerais, Brazil

lisados e sua contribuição à carga dos efluentes aumentou após o tratamento biológico, isso devido à maior remoção percentual de matéria orgânica contida nas frações de baixa massa molecular.

## INTRODUÇÃO

A iminente cobrança pelo uso e disposição de águas, mesmo por usuários que possuam seus próprios sistemas de captação, tratamento e disposição de água servida, poderá significar aumento considerável nos custos de fabricação de produtos que façam uso intensivo desse insumo, como é o caso da indústria de celulose e papel. Portanto, há grande interesse no desenvolvimento de tecnologias que minimizem a carga poluente dos efluentes dessa indústria. Apesar de a maior parte dos compostos biodegradáveis nesses efluentes ser removida no tratamento biológico, esses despejos contêm quantidades consideráveis de compostos recalcitrantes que não são eliminados pelos métodos convencionais de tratamento. A remoção efetiva dessa fração recalcitrante em efluentes é o objetivo mais recente dos responsáveis pelo tratamento dos despejos hídricos da indústria de celulose. Uma forma de se conseguir essa remoção é mediante processos de oxidação química, como o são os processos oxidativos avançados nos quais há geração de radicais hidroxila (-OH), agentes oxidantes poderosos e capazes de oxidar virtualmente todos os compostos orgânicos (Glaze *et al.*, 1987). A oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré-tratamento. Neste segundo caso, objetiva-se oxidar parcialmente os compostos originais a compostos mais biodegradáveis, que podem, então, ser removidos em tratamento biológico posterior (Marco *et al.*, 1997).

Já foi demonstrado ser possível aumentar a remoção de DQO por ozonização seguida de tratamento biológico em efluente de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto (Moun-teer e Mokfienski, 2005; Ruas *et al.*, 2006). Diversos estudos têm demonstrado que o filtrado alcalino de branqueamento contém mais compostos clorados de alta massa molecular, considerados recalcitrantes, que o filtrado ácido (Dahlman *et al.*, 1995; Bijan e Mohseni, 2004). Na ozonização em pH elevado há formação de radicais hidroxila (-OH), que reagem muito mais rapidamente e não seletivamente com compostos orgânicos presentes nos efluentes (Assalin *et al.*, 2002) do que o próprio ozônio.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização do ozônio como pré-tratamento do filtrado alcalino de branqueamento, seguido de tratamento biológico do efluente combinado (filtrado ácido + alcalino), visando aumentar a biotratabilidade dos efluentes de fábrica de celulose kraft branqueada de eucalipto. A escolha do filtrado alcalino como "alvo" da ozonização deveu-se a seu elevado pH e ao fato de sua vazão ser menor que aquela do efluente combinado, o que reduziria o consumo de ozônio

*eters analyzed and their contribution to total effluent load increased after biological treatment, because of the greater removal efficiency of low molecular mass organic matter.*

## INTRODUCTION

*Brazilian water resources legislation has imposed charging for water use and effluent pollutant discharge, which may represent a considerable increase in cost of manufacturing products that rely on intensive water use, such as the pulp and paper industry. Therefore, there is considerable interest in developing technologies that minimize effluent pollutant loads in this industry. Although most of the biodegradable compounds in pulp mill effluents are removed during biological treatment, these effluents still contain considerable quantities of recalcitrant compounds that are not removed by conventional treatment processes. The effective removal of this recalcitrant organic matter is currently a primary objective of mill effluent treatment system managers. One way to achieve this removal is through application of chemical oxidation, such as the advanced oxidation processes based on generation of hydroxyl radicals (-OH), powerful oxidizers that are capable of oxidizing virtually all organic compounds (Glaze *et al.*, 1987). Chemical oxidation can be used alone or as pretreatment, in which the aim is to partially oxidize compounds to more biodegradable products which can then be removed in a more economical manner in a subsequent biological treatment (Marco *et al.*, 1997).*

*It has already been shown it is possible to increase COD removal by combined ozone-biological treatment of kraft pulp bleaching effluent (Moun-teer e Mokfienski, 2005; Ruas *et al.*, 2006). However, alkaline bleaching filtrates typically contain more recalcitrant high molecular mass chlorinated compounds than acid filtrates (Dahlman *et al.*, 1995; Bijan e Mohseni, 2004) and ozonation at high pH favors formation of -OH that react much more rapidly and non-selectively with organic compounds present in effluents than ozone itself (Assalin *et al.*, 2002). Therefore, the objective of the present study was to evaluate use of ozone in pretreatment of alkaline bleaching filtrate alone, followed by biological treatment of combined acid + alkaline filtrates to increase overall treatment efficiency of bleached kraft pulp effluent. Choice of alkaline filtrate for ozone treatment stems from its high pH (>10), high recalcitrant organic load and the fact that treating it separately would decrease the effluent volume to be treated, thus reducing the cost*

no tratamento de efluentes. Os efeitos do tratamento químico, do tratamento biológico e sua combinação nas frações de alta (>500 Da) e baixa (<500 Da) massa molecular da matéria orgânica, foram investigados para fornecer um melhor entendimento dos efeitos desses tratamentos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Efluentes

Foram coletadas duas amostras de efluentes de linha de branqueamento D0(EOP)D1P de uma fábrica brasileira, cuja produção anual total é de cerca de um milhão de toneladas de celulose kraft branqueada de eucalipto. Foi coletada uma amostra do efluente proveniente dos estágios com dióxido de cloro – D<sub>0</sub> e D<sub>1</sub> (filtrado ácido) e outra do efluente dos estágios alcalinos – EOP e P – (filtrado alcalino). Os efluentes foram caracterizados e armazenados a 4°C até sua utilização. A caracterização deu-se por análise de pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), carbono orgânico total (COT), halógenos orgânicos adsorvíveis em carvão ativado (AOX) e lignina (fenol) de acordo com o Standard Methods (APHA, 1998), cor de acordo com o Canadian Pulp and Paper Association (CPPA,

of ozone treatment. The effects of chemical and biological treatments and their combination on the high (>500 Daltons) and low (<500 Daltons) molecular mass organic matter were also investigated to provide a better understanding of the effects of the treatments.

## MATERIAL AND METHODS

### Effluents

Two effluent samples were collected from a million ton/year Brazilian kraft pulp mill D<sub>0</sub>(EOP)D<sub>1</sub>P bleaching line. Samples were collected from the D<sub>0</sub> and D<sub>1</sub> chlorine dioxide stages (acid filtrate) and the EOP and P alkaline stages (alkaline filtrate). The effluents were characterized and stored at 4°C until used. Effluent characterized included analysis of pH, chemical (COD) and biochemical (BOD<sub>5</sub>) oxygen demands, total organic carbon (TOC), adsorbable organic halides (AOX) and lignin (reported as phenol) according to the Standard Methods (APHA, 1998), color by the Canadian Pulp and Paper Association (CPPA, 1975) method and carbohydrates according to the method described by Chernicharo (2001).

**Quadro 1. Caracterização inicial (valores médios ± o desvio padrão) dos filtrados ácido e alcalino e do efluente combinado**  
*Table 1. Initial characteristics (average ± one standard deviation) of the acid and alkaline filtrates and combined effluent (filtrate mixture)*

Parâmetro <i>Parameter</i>	Filtrado ácido <i>Acid filtrate</i>	Filtrado alcalino <i>Alkaline filtrate</i>	Efluente combinado <i>Combined effluent</i>
pH <i>pH</i>	3,4 <i>3.4</i>	10,0 <i>10.0</i>	7,0 <i>7.0</i>
DQO, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> <i>COD, mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></i>	1.274 + 18 <i>1,274 + 18</i>	1.146 + 21 <i>1,146 + 21</i>	1.133 + 4 <i>1,133 + 4</i>
DBO <sub>5</sub> , mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> <i>BOD<sub>5</sub>, mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></i>	362 + 4 <i>362 + 4</i>	307 + 5 <i>307 + 5</i>	315 + 13 <i>315 + 13</i>
DBO <sub>5</sub> /DQO <i>BOD<sub>5</sub>/COD</i>	0,28 <i>0.28</i>	0,27 <i>0.27</i>	0,28 <i>0.28</i>
COT, mg C L <sup>-1</sup> <i>TOC, mg C L<sup>-1</sup></i>	522 + 4 <i>522 + 4</i>	453 + 5 <i>453 + 5</i>	530 + 2 <i>530 + 2</i>
Cor, mg Pt.L <sup>-1</sup> <i>Color, mg Pt.L<sup>-1</sup></i>	940 + 16 <i>940 + 16</i>	487 + 13 <i>487 + 13</i>	658 + 17 <i>658 + 17</i>
Lignina, mg fenol L <sup>-1</sup> <i>Lignin, mg phenol L<sup>-1</sup></i>	22,0 + 0,7 <i>22.0 + 0.7</i>	6,7 + 0,3 <i>6.7 + 0.3</i>	14,3 + 0,7 <i>14.3 + 0.7</i>
Carboidratos, mg L <sup>-1</sup> <i>Carbohydrates, mg L<sup>-1</sup></i>	187 + 8 <i>187 + 8</i>	143 + 4 <i>143 + 4</i>	139 + 5 <i>139 + 5</i>
AOX, mg Cl- .L <sup>-1</sup> <i>AOX, mg Cl- .L<sup>-1</sup></i>	16,0 <i>16.0</i>	8,3 <i>8.3</i>	13,9 <i>13.9</i>
Toxicidade aguda, % mortalidade <i>Acute toxicity, % mortality</i>	0 <i>0</i>	0 <i>0</i>	0 <i>0</i>

1975) e carboidratos de acordo com metodologia descrita por Chernicharo (2001). A toxicidade aguda dos efluentes, após ajuste do pH para  $7\pm 0,2$ , foi avaliada em bioensaio utilizando o microcrustáceo *Artemia salina*, seguindo o procedimento descrito por Chorus e Bartram (1999). O COT foi quantificado em analisador Shimadzu TOC 5000 (Tóquio, Japão) e o AOX em analisador Euroglas 1600 (Delft, Holanda). Todas as análises foram feitas em duplicata e os valores médios são relatados. O Quadro 1 apresenta a caracterização inicial dos efluentes utilizados neste estudo.

### Ozonização

A ozonização foi realizada apenas no filtrado alcalino, e com seu pH original (pH 10). O ozônio foi produzido a partir de oxigênio puro em reator de laboratório (Sumitomo Precision Products, modelo SG01A, Japão). O fluxo do ozônio foi ajustado entre 10 e 12 mg/min e aplicadas doses de 100 e 250 mg/L. A ozonização foi realizada em reator de vidro vertical com um litro de capacidade, imerso em banho de água a 70°C. O reator foi acoplado a um segundo reator contendo uma solução de iodeto de potássio (100 mL de KI 1N, 500 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4N e 2500 mL de água destilada) para quantificação do ozônio residual através de titulação com tiosulfato de sódio.

### Tratamento biológico

Filtrado alcalino sem tratamento com ozônio e tratado com 100 e 250 mg/L de O<sub>3</sub> foi misturado na proporção de 1:1 com o filtrado ácido, e o pH ajustado para  $7\pm 0,2$  para a realização do tratamento biológico. O tratamento foi realizado em reatores contínuos que consistiam de béqueres com capacidade de 1000 mL e volume de trabalho de 500mL. Antes do tratamento biológico adicionou-se nitrogênio (cloreto de amônio) e fósforo (fosfato de potássio monobásico) na proporção DBO<sub>5</sub>:N:P de 100:5:1. A temperatura foi mantida a  $35\pm 2^\circ\text{C}$ , a aeração foi realizada através de pedras porosas ligadas a uma bomba de ar e o teor de oxigênio (OD) foi mantido sempre acima de 3 mg/L. Os reatores foram inoculadas com amostras do lodo ativado proveniente da mesma fábrica de onde os efluentes foram coletados. A alimentação contínua do efluente e a recirculação do lodo foram realizadas por uma bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, França). O tempo de residência celular foi de 10 dias e o tempo de retenção hidráulica de 12 horas.

Os parâmetros DQO, SSV, pH, temperatura e OD no reator biológico foram monitorados diariamente. Considerou-se o sistema estabilizado quando a DQO do efluente tratado variou menos que 10% por 6 dias consecutivos (Mounteer *et al.*, 2005). Após a estabilização, o efluente tratado foi coletado por mais 6 dias consecutivos (uma coleta por dia) para caracterização de DBO<sub>5</sub>, DQO, lignina, carboidratos, cor, COT, toxicidade e AOX.

*Acute toxicity was evaluated after adjusting effluent pH to  $7\pm 0,2$ , using the microcrustacean *Artemia salina*, as test organism, following the method described by Chorus and Bartram (1999). TOC was quantified in a Shimadzu TOC 5000 (Tokyo, Japan) automatic analyzer and AOX in a Euroglas 1600 (Delft, Holland) automatic analyzer. All analyses were performed in duplicate and average values are reported. Table 1 presents the initial effluent characteristics of the effluents used in this study.*

### Ozonation

*Ozonation was performed only on alkaline filtrate without pH adjustment (pH 10,7-10,9). Ozone was produced from pure oxygen in a laboratory generator (Sumitomo Precision Products, Model SG01A, Japan). The ozone flow rate was adjusted to 10 - 12 mg/min and doses of 100 and 250 mg/L were applied. Ozonation was carried out in a one liter capacity vertical glass reactor immersed in a 70°C water bath. The reactor was coupled to a second reactor containing a potassium iodide solution (100 mL of 1N KI, 500 mL of 4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 2500 mL of distilled water) to quantify residual ozone by titration with sodium thiosulfate.*

### Biological Treatment

*Untreated and ozone-treated (100 and 250 mg/L) were mixed with equivalent volumes of acid filtrate and their pH was adjusted to  $7\pm 0,2$  for biological treatment. Treatment was carried out in continuous bench-scale activated sludge reactors (500 mL working volumes). Before biological treatment nitrogen (NH<sub>4</sub>Cl) and phosphorous (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) were added to reach a final DBO<sub>5</sub>:N:P ratio of 100:5:1. Temperature was maintained at  $35\pm 2^\circ\text{C}$ , and aeration was performed through porous stones attached to an air pump. Dissolved oxygen (DO) was kept above 3 mg/L. The reactors were inoculated with activated sludge from the treatment system of the same mill where the effluents were collected. Effluent feeding and sludge recirculation from the secondary clarifier were carried out using a peristaltic pump (Gilson, Minipuls, France). Hydraulic retention time was 12 hours. Mean cell residence time was kept at 10 days by removal of appropriate volumes of sludge directly from the biological reactor.*

*The parameters COD, VSS, pH and DO were monitored daily. The system was considered stabilized when the effluent COD varied less than 10% in six successive measurements (Mounteer *et al.*, 2005). After stabilization, the treated effluent was collected for once a day on six consecutive days for measurement of BOD<sub>5</sub>, COD, lignin, carbohydrates, color, TOC, toxicity and AOX.*

### Separação baseada na massa molecular

Após o ajuste do pH para  $7 \pm 0,5$ , os efluentes foram pré-filtrados em filtro de fibra de vidro (Millipore AP40, EUA) e alíquotas de 100 mL foram então filtradas em membrana de acetato de celulose com limite de exclusão molecular de 500 Da (Amicon YC05, Millipore, EUA) dentro de uma célula de ultrafiltração (Amicon 8400, Millipore, EUA). A filtração foi terminada após passagem de 75% do volume inicial da amostra pela membrana. Ao término da filtração, a membrana foi imersa em 40 mL de água destilada e colocada em banho ultra-sônico a  $30^\circ\text{C}$  para liberação de compostos de alta massa que tenham ficado retidos na membrana. Após a filtração, o filtrado e o retentado foram retornados ao volume inicial com água destilada e caracterizados conforme informado anteriormente. A recuperação da matéria orgânica de cada efluente após o fracionamento foi calculada pela seguinte equação:

$$\% \text{recuperação} = \frac{(AM + BM) \times 100}{T}$$

onde:

AM = teor do parâmetro contido na fração de alta massa molecular

BM = teor do parâmetro contido na fração de baixa massa molecular

T = teor do parâmetro contido no efluente antes da filtração

### Análises estatísticas

Cada amostra, após tratamento biológico, consistia de 6 repetições. Para todos os parâmetros foi realizada análise de variância fator único (ANOVA), com  $\alpha = 0,05$ , seguido do teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade utilizando o programa Office Excel 2003 (Microsoft, EUA) para identificar diferenças significativas nos valores médios dos parâmetros analisados devido ao uso de ozônio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Efeito da ozonização

O Quadro 2 apresenta o efeito da ozonização nos diferentes parâmetros analisados.

Foi observado um residual de ozônio de 9% quando aplicada uma dose de 100 mg/L e de 15% para a dose de 250 mg/L, porém os resultados são reportados em relação à dose de ozônio aplicada. Conforme apresentado no Quadro 1, o filtrado alcalino apresentou baixa biodegradabilidade inicial ( $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,27$ ), o que torna esse efluente um bom candidato à ozonização. Sabe-se que a ozonização é capaz de transformar certos compostos orgânicos de difícil degradação em compostos mais facilmente degradáveis, mesmo sem redução apreciável na concentração de COT ou DQO, consequentemente aumentando a relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  (Mobius, 1997). No presente trabalho observou-se um aumento da  $\text{DBO}_5$  da ordem de 15% a uma dose 100 mgO<sub>3</sub>/L e de 21%

### Molecular mass separation

*Effluents were pre-filtered in glass fiber filters (Millipore AP40, Billerica, USA) after adjusting their pH to  $7 \pm 0,5$  and 100 mL aliquots were then filtered through cellulose acetate membranes with molecular weight cutoff of 500 Daltons (Da) (Amicon YC05, Millipore, USA) in an ultrafiltration cell (Amicon 8400, Millipore, USA). Filtration was terminated after passage of 75% of the effluent volume. After filtration, the membrane was immersed in 40 mL of distilled water at  $30^\circ\text{C}$  and placed in an ultrasonic bath to release high molecular mass compounds that were retained on the membrane. Filtrate and retentate were adjusted to their original volume by addition of distilled water and characterized as previously described. Recovery of organic matter in each effluent after fractionation was calculated using the equation:*

$$\% \text{ recovery} = \frac{(HM + LM) \times 100}{T}$$

where:

HM = amount of parameter in high molecular mass fraction

LM = amount of parameter in low molecular mass fraction

T = amount of parameter in originally present in effluent

### Statistical analysis

*Six sample of each effluent were collected after biological treatment. Analysis of variance was performed on all parameters analyzed ( $\alpha = 0,05$ ), followed by comparison of parameter means by the Tukey test ( $p < 0,05$ ) using Office Excel 2003 (Microsoft, USA) to identify significant differences in effluent quality resulting from ozone use.*

## RESULTS AND DISCUSSION

### Effect of ozone

*Table 2 presents the effect of ozonation on the different parameters analyzed.*

*Results are reported relative to the dose applied although residual ozone was 9% at a dose of 100 mg/L and 15% at a dose of 250 mg/L. As shown in Table 1, alkaline filtrate presented a low biodegradability ( $\text{BOD}_5/\text{COD} = 0,27$ ), making it a good candidate for ozonation. It is known that ozone is able to transform certain poorly degradable compounds to more easily degradable products, without appreciable reduction in COD or TOC, consequently increasing the effluent  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  ratio (Mobius, 1997). In the present study, an increase in  $\text{BOD}_5$  on the order of 15% at a dose of 100 mgO<sub>3</sub>/L and 21% at a dose of 250 mg O<sub>3</sub>/L.*

a uma dose de 250 mg O<sub>3</sub>/L. Ao mesmo tempo observaram-se reduções de DQO de apenas 3% e 5%, resultando em aumento da biodegradabilidade da ordem de 19% e 27% nas doses de 100 e 250 mgO<sub>3</sub>/L, respectivamente. A oxidação apenas parcial da matéria orgânica dissolvida no filtrado alcalino pelo ozônio foi o efeito desejado para o pré-tratamento químico e significa que o poder oxidante do ozônio não foi desperdiçado na mineralização dos compostos orgânicos (remoção de DQO), o que pode ser feito de forma mais econômica no tratamento biológico subsequente. Bijan e

Mohseni (2004) reportaram o aumento da biodegradabilidade de um filtrado alcalino de branqueamento de fibra longa após a ozonização, sendo o aumento observado de 10 a 15%, a doses de ozônio ≤ 250 mg/L.

O aumento da dose de ozônio aumentou a remoção percentual de todos os parâmetros, exceto os carboidratos, que demonstraram pouca reatividade para com esse oxidante, um resultado já observado em outros trabalhos (Mounteer e Mokfienski, 2005; Ruas *et al.*, 2006). Dentre os parâmetros quantificados, houve maior remoção percentual de lignina (18 a 21%), seguida de AOX (6,6% e 10,2%) e cor (6,4% e 8,5%), com o aumento de 100 para 250 mgO<sub>3</sub>/L. A degradação da lignina é um efeito desejável da ozonização devido à sua recalcitrância ao tratamento biológico (Yeber *et al.*, 1999). A remoção de cor e de AOX confirma relatos na literatura da reatividade seletiva do ozônio com compostos causadores de cor (Möbius, 1997; Zhou e Smith, 1997) e da sua eficiência na remoção de AOX (Zhou e Smith, 1997; El Din e Smith, 2002; Hong e Zeng, 2002).

#### Efeito do tratamento biológico

A Figura 1 apresenta os valores dos parâmetros analisados antes e após o tratamento biológico. O pré-tratamento com 250 mgO<sub>3</sub>/L resultou em reduções significativamente maiores de DQO, DBO, COT e AOX, enquanto que o pré-tratamento com 100 e 250 mgO<sub>3</sub>/L resultou em reduções significativamente maiores de cor e lignina, após o tratamento biológico.

#### Quadro 2. Efeito da ozonização na remoção da matéria orgânica no filtrado alcalino do branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto. (Valores de remoção negativos indicam aumento)

Table 2. Effect of ozonation on organic matter removal in eucalypt alkaline ECF bleaching filtrate. (Negative values indicate increase)

Parâmetro <i>Parameter</i>	100 mgO <sub>3</sub> /L <i>100 mgO<sub>3</sub>/L</i>		250 mgO <sub>3</sub> /L <i>250 mgO<sub>3</sub>/L</i>	
	mg/L <i>mg/L</i>	Remoção, % <i>Removal, %</i>	mg/L <i>mg/L</i>	Remoção, % <i>Removal, %</i>
DQO <i>COD</i>	1.102 <i>1,102</i>	2,7 <i>2.7</i>	1.083 <i>1,083</i>	4,4 <i>4.4</i>
DBO <sub>5</sub> <i>BOD<sub>5</sub></i>	361 <i>361</i>	-14,6 <i>-14.6</i>	380 <i>380</i>	-20,7 <i>-20.7</i>
COT <i>TOC</i>	494 <i>494</i>	6,9 <i>6.9</i>	491 <i>491</i>	7,4 <i>7.4</i>
Cor <i>Color</i>	616 <i>616</i>	6,3 <i>6.3</i>	602 <i>602</i>	8,5 <i>8.5</i>
Lignina <i>Lignin</i>	11,8 <i>11.8</i>	17,9 <i>17.9</i>	11,3 <i>11.3</i>	21,3 <i>21.3</i>
Carboidratos <i>Carbohydrates</i>	135 <i>135</i>	2,8 <i>2.8</i>	135 <i>135</i>	2,9 <i>2.9</i>
AOX <i>AOX</i>	13,0 <i>13.0</i>	6,6 <i>6.6</i>	12,5 <i>12.5</i>	10,2 <i>10.2</i>

COD reductions were only 3% and 5%, resulting in biodegradability increases of 19% and 27%, at doses of 100 and 250 mgO<sub>3</sub>/L, respectively. Partial oxidation of dissolved organic matter by ozone was the desired effect of the chemical pretreatment and indicates that the oxidizing power of ozone was not wasted on mineralization of organic compounds (COD removal), which can be done at lower cost in a subsequent biological treatment. Bijan and Mohseni (2004) reported

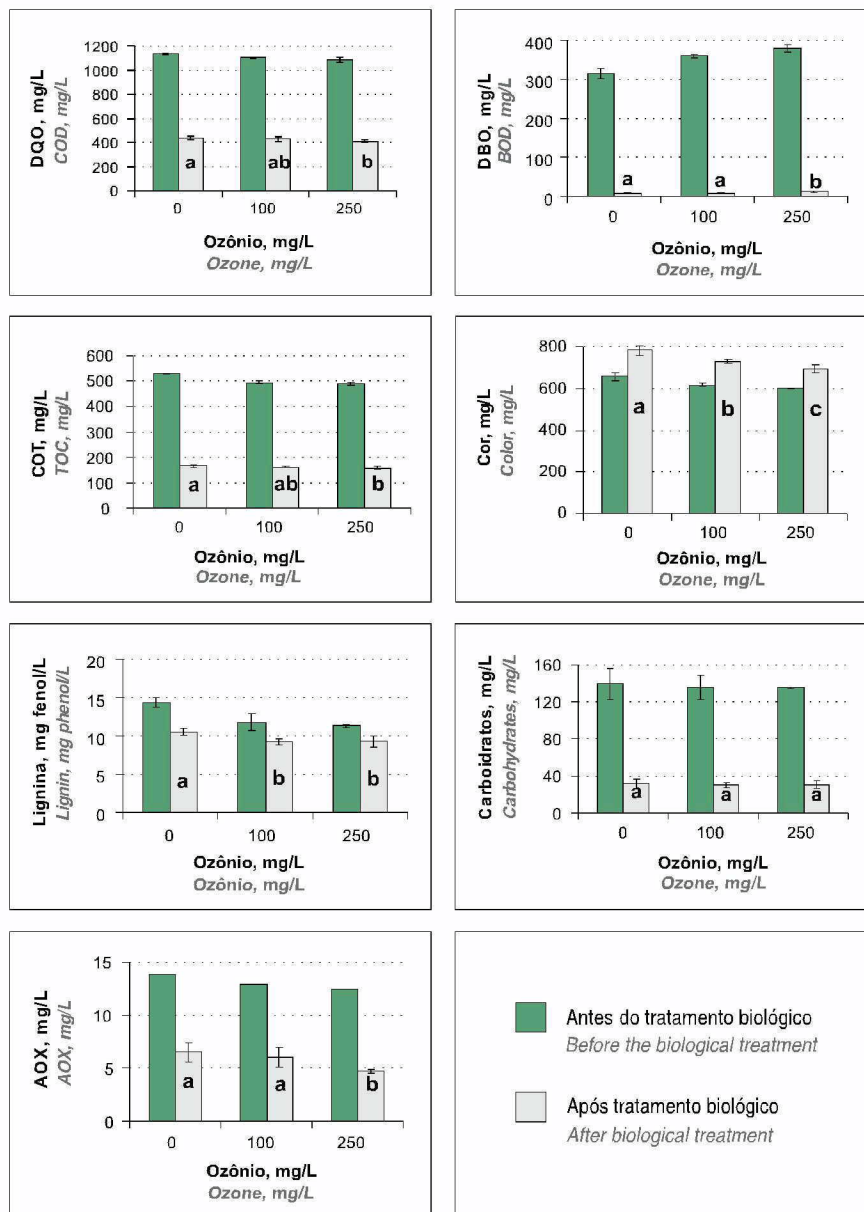
10% - 15% increases in a softwood alkaline bleaching filtrate after ozonation with doses ≤ 250 mg/L.

Percent removal of all parameters increased with increasing ozone doses except BOD and carbohydrates, demonstrating the preferred reaction of ozone/hydroxyl radicals with more recalcitrant compounds, such as lignin, as already reported in other studies (Mounteer and Mokfienski, 2005; Ruas *et al.*, 2006). Among the parameters analyzed, lignin presented the highest percent removal (18% to 21%), followed by AOX (6.6% and 10.2%) and color (6.4% and 8.5%), with the increase from 100 to 250 mgO<sub>3</sub>/L. Lignin degradation is a desirable effect of ozonation, given its recalcitrance in biological treatment (Yeber *et al.*, 1999). Color and AOX removals confirm literature reports of the ozone's reactivity with color causing compounds (Möbius, 1997; Zhou e Smith, 1997; Yeber *et al.*, 1999) and organochlorine compounds (Zhou e Smith, 1997; El Din e Smith, 2002; Hong e Zeng, 2002).

#### Effect of biological treatment

Parameter values before and after biological treatment are shown in Figure 1. Pretreatment with 250 mgO<sub>3</sub>/L resulted in significantly higher removal of COD, BOD, TOC and AOX while pretreatment with 100 and 250 mgO<sub>3</sub>/L resulted in significantly greater

Mesmo com o aumento da DBO após a ozonização (Quadro 2), a remoção total de DBO foi maior após o tratamento combinado, demonstrando a vantagem da transformação da matéria orgânica não biodegradável em matéria orgânica biodegradável durante o processo oxidativo. O aumento de remoção de DQO no tratamento combinado, embora significativo estatisticamente, ainda foi pequeno (de 61% para 64% com 250 mgO<sub>3</sub>/L). Esse nível de remoção total de DQO é parecido com aquele obtido quando um efluente combinado de branqueamento ECF foi pré-tratado com ozônio antes do tratamento biológico (Mounteer e Mokfienski, 2005; Ruas *et al.*, 2006). A maioria dos estudos de pré-tratamento de efluentes com ozônio, em fábricas de celulose, tem-se concentrado no tratamento do filtrado alcalino de branqueamento porque este apresentava a maior parte da carga orgânica recalcitrante, considerados os efluentes até então estudados (Dahlman *et al.*, 1995; Yeber *et al.*, 1999; Assalin *et al.*, 2004; Bijan e Mohseni,



**Figura 1 – Concentrações dos parâmetros analisados antes e após o tratamento biológico do efluente de branqueamento pré-tratado com 0 (controle), 100 e 250 mg/L de ozônio. (Barras de erros referem-se a um desvio padrão). Para cada série de dados, colunas identificadas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si ( $p < 0,5$ ). Letras maiúsculas referem-se às amostras após a ozonização e letras minúsculas após a ozonização seguida de tratamento biológico**

*Figure 1 – Concentrations of parameters analyzed before and after biological treatment of bleaching effluent pretreated with 0 (control), 100 and 250 mg/L of ozone. (Error bars represent one standard deviation). For each data series, columns identified with the same letter do not differ statistically (Tukey test,  $p < 0.05$ ). Upper case letters refer to effluent after ozonation and lower case letters to effluent after ozonation and biological treatment*

removal of color and lignin after biological treatment.

Even with the increase in BOD after ozonation (Table 2), BOD removal was greater after the combined treatment, demonstrating the advantage of transforming organic matter from non-biodegradable to biodegradable form during the oxidative treatment. The increase in COD removal in the combined treatment, although significant, was still small (from 61% to 64% at 250 mgO<sub>3</sub>/L). This level of total removal is similar to that obtained when a combined ECF bleaching effluent was treated with ozone and then biologically treated (Mounteer e Mokfienski, 2005; Ruas *et al.*, 2006). Most bleaching effluent ozone pretreatment studies have concentrated on treating alkaline filtrate since these traditionally contain the

greater part of the organic load (Dahlman *et al.*, 1995; Yeber *et al.*, 1999; Assalin *et al.*, 2004; Bijan and Mohseni, 2004, 2005). However, for the bleaching effluent used

2004 e 2005). No entanto, para o efluente de branqueamento de celulose kraft de eucalipto utilizado no presente estudo, o filtrado ácido apresentou carga orgânica maior do que a do filtrado alcalino (Quadro 1). A relativamente elevada concentração de matéria orgânica de alta massa molecular no filtrado ácido de branqueamento de polpa de eucalipto tem sido relatada recentemente (Mattos *et al.*, 2006) e se deve às novas tecnologias de branqueamento, que incluem o estágio de dióxido de cloro a quente (DHT). Para efluentes de branqueamento de eucalipto, portanto, as principais vantagens de se realizar a ozonização apenas no filtrado alcalino são seu elevado pH, que favorece geração de radicais hidroxila, e a redução da carga de ozônio aplicada por volume de efluente tratado.

Após o tratamento biológico observou-se maior remoção percentual de COT (68% a 70%) do que de AOX (53% a 62%), o que reflete a maior remoção de compostos orgânicos não, ou pouco, clorados do que de compostos orgânicos com maior grau de cloração durante o tratamento biológico (Sonnenberg *et al.*, 1995; Mounteer *et al.*, 2002). No entanto, para a dose de 250 mg/L de ozônio, a remoção total de AOX (62%) se aproximou à remoção total de COT (68%), demonstrando a reatividade do ozônio frente aos compostos organoclorados. Uma vez que o grau de cloração da matéria orgânica (relação AOX/COT) é frequentemente utilizado para estimar sua recalcitrância e seu potencial impacto ambiental (Yeber *et al.*, 1999; Konduru *et al.*, 2001), esse aumento de remoção de AOX é uma importante vantagem do uso de ozônio.

O tratamento biológico aumentou a cor em 19% no efluente sem pré-tratamento com ozônio, em 18% no efluente pré-tratado com 100 mgO<sub>3</sub>/L e em 11% no efluente pré-tratado com 250 mgO<sub>3</sub>/L. O aumento de cor após o tratamento biológico aeróbio de efluentes de branqueamento tem sido amplamente reportado na literatura (Mounteer *et al.*, 2002; Milestone *et al.*, 2004; Mattos *et al.*, 2006). Os menores aumentos de cor após o tratamento combinado do que após o tratamento biológico refletem a destruição pelo ozônio de grupos cromóforos e leucocromóforos no efluente. A eficiência do ozônio para remoção de cor após o tratamento biológico já é bem conhecida (Zhou e Smith, 1997), mas estudos recentes demonstraram que o pré-tratamento com ozônio é mais eficiente para a remoção de DQO do que o pós-tratamento (Mounteer e Mokfienski, 2005; Ruas *et al.*, 2006), portanto, o ponto de aplicação do ozônio dependerá da melhoria desejada.

A remoção percentual de lignina aumentou de 26%, após o tratamento biológico, para 35% a 36% após o tratamento combinado (ozônio + biológico), isso devido à degradação oxidativa desse material recalcitrante no pré-tratamento. Não houve aumento da remoção de carboidratos com o tratamento combinado, refletindo a não-reatividade dessa classe de compostos com o ozônio, conforme já citado. Por outro lado, carboidratos são compostos facilmente degradados pelos microrganismos no tratamento biológico e sua remoção chegou a 77%-78% para os três efluentes tratados biologicamente.

*in this study, the acid filtrate presented a greater organic load than the alkaline filtrate (Table 1). The relatively high concentration of high molecular mass organic matter in modern kraft pulp acid bleaching filtrates has been reported recently (Mattos et al., 2006), and is due to the adoption of new bleaching technologies, such as the hot chlorine dioxide stage (DHT). For eucalypt bleaching effluents, therefore, the main advantages of performing ozonation on alkaline filtrate alone are the chance to generate highly reactive hydroxyl radicals and the reduction of the total ozone charge applied per volume of effluent treated.*

*After biological treatment a higher percent removal of TOC (68% to 70%) than AOX (53% to 62%), reflecting the greater removal of organic compounds containing no, or little, chlorine than more highly chlorinated organic compounds during biological treatment, as previously reported (Sonnenberg et al., 1995; Mounteer et al., 2002). However, at an ozone dose of 250 mg/L, AOX removal (62%) approached TOC removal efficiency (68%), demonstrating ozone's reactivity towards organochlorine compounds. Since the degree of chlorination (AOX/TOC ratio) is commonly used to estimate a compound's recalcitrance and potential environmental impact (Yeber et al., 1999; Konduru et al., 2001), this increased AOX removal is an important advantage of using ozone.*

*Biological treatment increased color by 19% in effluent without ozone pretreatment, by 18% in effluent pretreated with 100 mgO<sub>3</sub>/L and by only 11% in effluent pretreated with 250 mgO<sub>3</sub>/L. Color increases after aerobic biological treatment of bleaching effluents have been widely reported (Mounteer et al., 2002; Milestone et al., 2004; Mattos et al., 2006). The lower color increases after the combined treatment than after biological treatment alone reflect the destruction of effluent chromophores and leucochromophores by ozone. The high efficiency of ozone as a post treatment for color removal is well known (Zhou and Smith, 1997), but recent studies have shown that pretreatment with ozone can be more efficient than post treatment for COD removal (Mounteer and Mokfienski, 2005; Ruas et al., 2006), and thus the point of ozone application will depend upon the desired effluent quality improvement.*

*Lignin removal increased from 26%, after biological treatment, to 35% - 36%, after combined treatment (ozone + biological), due to the oxidative degradation of this recalcitrant matter during the ozone pretreatment. There was no increase in carbohydrate removal in the combined treatment, reflecting the poor reactivity of this class of compounds with ozone, as previously mentioned. On the other hand, carbohydrates are readily removed during biological treatment, and their removal*

Nenhuma das amostras analisadas apresentou toxicidade aguda à *Artemia salina*.

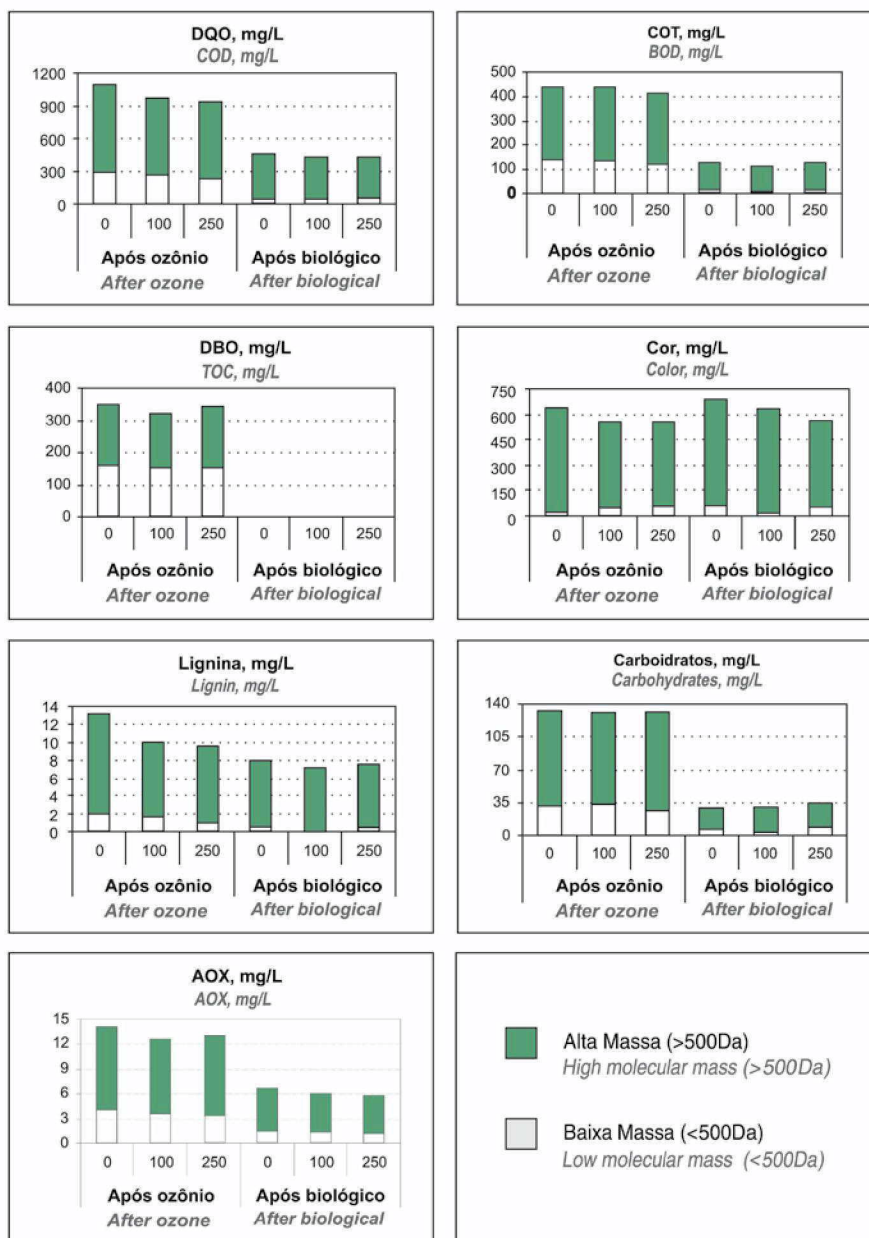
### Efeito dos tratamentos sobre a massa molecular da matéria orgânica dissolvida nos efluentes

A figura 2 apresenta a distribuição da matéria orgânica entre as frações de alta e baixa massa molecular antes e após o tratamento biológico do efluente pré-tratado com 0 (controle), 100 e 250 mg/L de ozônio.

A recuperação da matéria orgânica após a separação por massa molecular está apresentada no Quadro 3.

Para a maioria dos parâmetros, a recuperação variou de 80% a 110% do valor anterior à separação, valores típicos para esse tipo de análise (Sonnenberg *et al.*, 1995; Konduru *et al.*, 2001; Moun-teer *et al.*, 2005). Em linhas gerais, a recuperação foi mais eficiente nos efluentes antes do tratamento biológico do que após o tratamento biológico.

A ozonização do filtrado alcalino no presente trabalho resultou em maior aumento da biodegradabilidade da fração de baixa massa molecular (de 0,55 para 0,65, a uma dose de 250 mgO<sub>3</sub>/L) do que da fração de alta massa molecular (de 0,23 para 0,27, a uma dose de 250 mgO<sub>3</sub>/L). Estes resultados



**Figura 2 – Distribuição da matéria orgânica nas frações de alta e baixa massa molecular, antes e após o tratamento biológico, do efluente de branqueamento tratado com 0 (controle), 100 e 250 mg/L de ozônio. (DBO<sub>5</sub> não foi analisada após o tratamento biológico devido ao volume insuficiente das amostras)**

*Figure 2 – Organic matter distribution in high and low molecular mass fractions before and after biological treatment of bleaching effluent pretreated with 0 (control), 100 and 250 mg/L of ozone. (BOD<sub>5</sub> was not analyzed after biological treatment due to insufficient sample volume)*

efficiency reached 77%-78% for the three biologically treated effluents.

None of the effluents presented acute toxicity towards *Artemia salina*.

### Effect of treatments on molecular mass of dissolved organic matter in effluents

Distribution of organic matter in high and low molecular mass fractions before and after biological treatment is presented in Figure 2.

Recovery of organic matter after molecular mass separation is presented in Table 3.

For the majority of parameters, recovery varied from 80% to 110% of the amount in the original effluent, values typical of this type of analysis (Sonnenberg *et al.*, 1995; Konduru *et al.*, 2001; Moun-teer *et al.*, 2005). In general, recovery

was greater from effluents before biological treatment than after biological treatment.

Ozonation of alkaline filtrate resulted in greater increase in biodegradability of the low molecular mass fraction (from 0.55 to 0.65, at a dose of 250 mgO<sub>3</sub>/L) than in the high molecular mass fraction (from 0.23 to 0.27, at a dose of 250 mgO<sub>3</sub>/L). These results are in contrast

**Quadro 3. Recuperação da matéria orgânica, após a separação por massa molecular com membrana de 500 Da, do efluente de branqueamento pré-tratado com 0 (controle), 100 e 250 mg/L de ozônio. A separação em frações de alta e baixa massa molecular foi realizada em amostras do efluente antes e após o tratamento biológico**

*Table 3 – Recovery of organic matter in bleaching effluent pretreated with 0 (control), 100 and 250 mg/L of ozone. Molecular mass separation was performed on samples before and after biological treatment*

Parâmetro <i>Parameter</i>	0 mgO <sub>3</sub> /L <i>0 mgO<sub>3</sub>/L</i>		100 mgO <sub>3</sub> /L <i>100 mgO<sub>3</sub>/L</i>		250 mgO <sub>3</sub> /L <i>250 mgO<sub>3</sub>/L</i>	
	Antes biológico(%) <i>Before biological(%)</i>	Após biológico(%) <i>After biological(%)</i>	Antes biológico(%) <i>Before biological(%)</i>	Após biológico(%) <i>After biological(%)</i>	Antes biológico(%) <i>Before biological(%)</i>	Após biológico(%) <i>After biological(%)</i>
DQO <i>COD</i>	96 <i>96</i>	104 <i>104</i>	87 <i>87</i>	100 <i>100</i>	86 <i>86</i>	106 <i>106</i>
DBO <sub>5</sub> <i>BOD<sub>5</sub></i>	110 <i>110</i>	na* <i>na*</i>	88 <i>88</i>	na <i>na</i>	90 <i>90</i>	na <i>na</i>
COT <i>TOC</i>	83 <i>83</i>	76 <i>76</i>	88 <i>88</i>	69 <i>69</i>	84 <i>84</i>	78 <i>78</i>
Cor <i>Color</i>	96 <i>96</i>	89 <i>89</i>	90 <i>90</i>	87 <i>87</i>	93 <i>93</i>	82 <i>82</i>
Lignina <i>Lignin</i>	91 <i>91</i>	76 <i>76</i>	85 <i>85</i>	78 <i>78</i>	85 <i>85</i>	82 <i>82</i>
Carboidratos <i>Carbohydrates</i>	95 <i>95</i>	89 <i>89</i>	95 <i>95</i>	96 <i>96</i>	97 <i>97</i>	106 <i>106</i>
AOX <i>AOX</i>	100 <i>100</i>	97 <i>97</i>	104 <i>104</i>	102 <i>102</i>	101 <i>101</i>	120 <i>120</i>

\* na = não analisado

\* na = not analyzed

contrastam com os reportados por Bijan e Mohseni (2004), que observaram que o aumento de 30% a 40% na biodegradabilidade de um filtrado alcalino de branqueamento de fibra longa após a ozonização foi associado, quase que exclusivamente, ao aumento da biodegradabilidade da fração de alta massa molecular.

Antes do tratamento biológico, as frações de alta massa molecular representaram 73% a 75% da DQO, 68% a 71% do COT, 53% a 55% da DBO, 90% a 98% da cor, 85% a 90% da lignina, 75% a 81% dos carboidratos e 71% a 74% do AOX dos efluentes. Após o tratamento biológico, as frações de alta massa molecular representaram 87% a 90% da DQO, 86% a 90% do COT, 92% a 98% da cor, 78% a 81% do AOX, 96% a 99% da lignina e 72% a 91% dos carboidratos. As frações de alta massa molecular não somente contribuíram com a maior parte de todos os parâmetros analisados, mas também apresentaram menor biotratabilidade, com menor remoção percentual da matéria orgânica de alta massa molecular do que de baixa massa molecular para todos os parâmetros (Quadro 4), sendo a única exceção os carboidratos, após o pré-tratamento com 250 mg/L de ozônio.

to those reported by Bijan and Mohseni (2004), who observed an increase of 30% to 40% in biodegradability of a softwood alkaline bleaching filtrate after ozonation with 700 mgO<sub>3</sub>/L that was associated almost exclusively with an increase in biodegradability of the high molecular mass fraction (>1000 Da).

Before biological treatment, the high molecular mass fractions represented 73% - 75% of the COD, 68% - 71% of the TOC, 53% - 55% of the BOD, 90% - 98% of the color, 85% - 90% of the lignin, 75% - 81% of the carbohydrates and 71% - 74% of the AOX in the effluents. After biological treatment, the high molecular mass fractions corresponded to 87% - 90% of the COD, 86% - 90% of the TOC, 92% - 98% of the color, 78% - 81% of the AOX, 96% - 99% of the lignin and 72% - 91% of the carbohydrates. The high molecular mass fractions not only contributed with the greatest part of the parameters analyzed, but they also presented the lowest biotreatability, with lower percent removal efficiencies than the low molecular mass fractions for all parameters (Table 4), with the sole exception of carbohydrates, after pretreatment with 250 mg O<sub>3</sub>/L.

**Quadro 4. Percentual de remoção dos parâmetros analisados nas frações de alta (AMM, > 500 Da) e baixa (BMM, < 500 Da) massa molecular do efluente de branqueamento, após o tratamento com ozônio (100 e 250 mgO<sub>3</sub>/L) e biológico. (Valores negativos indicam aumento)**

*Table 4. Percentage removal of analyzed parameters in the high (HMM, > 500 Da) and low (LMM, < 500 Da) molecular mass fractions of bleaching effluent after ozone (100 and 250 mgO<sub>3</sub>/L) and biological treatment. (Negative values indicate increase)*

Parâmetro Parameter	Biológico Biological		100 mgO <sub>3</sub> /L + Biológico 100 mgO <sub>3</sub> /L + Biological		250 mgO <sub>3</sub> /L+ Biológico 250 mgO <sub>3</sub> /L+ Biological	
	AMM(%) HMM(%)	BMM(%) LMM(%)	AMM(%) HMM(%)	BMM(%) LMM(%)	AMM(%) HMM(%)	BMM(%) LMM(%)
DQO COD	49 49	83 83	45 45	83 83	46 46	76 76
COT TOC	63 63	88 88	66 66	92 92	64 64	86 86
Cor Color	-3 -3	-320 -320	-22 -22	65 65	-5 -5	32 32
Lignina Lignin	31 31	83 83	16 16	98 98	16 16	68 68
Carboidratos LCarbohydrates	75 75	89 89	73 73	92 92	78 78	64 64
AOX AOX	49 49	63 63	50 50	65 65	49 49	68 68

O tamanho molecular dos constituintes de uma água residuária afeta sua tratabilidade no tratamento biológico, uma vez que para ser assimilado um composto deve entrar na célula bacteriana. O transporte passivo de compostos hidrofílicos através da membrana celular é restrito a compostos menores que 500 Da (Sonnenberg *et al.*, 1995). Já foi reportado que a DQO, a cor, o AOX e o COT de alta massa molecular resistem ao tratamento biológico e representam a principal fonte de emissões de AOX, cor e DQO em efluentes da indústria de celulose (Archibald e Roy-Arcand, 1995; Konduru *et al.*, 2001; Mounteer *et al.*, 2002). Pelos resultados apresentados na Figura 2, o pré-tratamento do filtrado alcalino com ozônio mudou pouco a distribuição da matéria orgânica entre as frações de alta e baixa massa molecular, o que provavelmente explica o pequeno aumento de remoção de DQO obtida.

Os resultados obtidos no presente estudo confirmam a maior recalcitrância da matéria orgânica de alta massa molecular (Figura 2) e indicam que o caminho para aumentar a eficiência do tratamento biológico é a conversão da matéria orgânica de alta massa em compostos de baixa massa molecular. Aparentemente, o pré-tratamento com ozônio não consegue efetuar essa transformação com elevada eficiência. Isto sugere que um tratamento intermediário com ozônio, após uma primeira etapa biológica para a remoção da matéria orgânica rapidamente biodegradável, talvez seja a melhor estratégia para o tratamento combinado de efluentes de branqueamento de celulose kraft de eucalipto.

*Molecular size of wastewater constituents affects their biological treatability since compounds must be assimilated into bacterial cells. Passive transport of hydrophilic compounds through cell membranes is considered to be restricted to compounds with molecular weight below 500 Da (Sonnenberg *et al.*, 1995). It has already been reported that high molecular mass COD, color, AOX and TOC resist biological treatment and represent the principal source of pulp mill wastewater emissions (Archibald and Roy-Arcand, 1995; Konduru *et al.*, 2001; Mounteer *et al.*, 2002). From the results reported in Figure 2, pretreatment of the alkaline filtrate with ozone had little effect on the molecular mass distribution of COD, which probably accounts for the small COD removal efficiency improvement observed.*


*The results obtained in the present study confirm the greater recalcitrance of high molecular mass organic matter towards biological treatment (Figure 2) and indicate that the path toward greater treatment efficiency lies in the conversion of high molecular mass organic matter into low molecular mass matter. Apparently, pretreatment with ozone was not able to effect this transformation with high efficiency. This suggests that an intermediate ozone treatment, after an initial biological treatment to remove rapidly biodegradable matter is perhaps the best strategy for combined treatment of eucalypt kraft pulp bleaching effluents.*

## CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

A combinação de ozonização com tratamento biológico mostrou ser uma alternativa efetiva para a melhoria da qualidade do efluente de branqueamento de celulose kraft de eucalipto. Houve aumento estatisticamente significativo, após o tratamento biológico, de 3% na remoção de DQO, de 13% na remoção de AOX, de 9% na remoção de lignina e de 1,5% de remoção de COT para a dose de 250 mg/L de ozônio. A ozonização mostrou-se efetiva também para limitar o aumento de cor durante o tratamento biológico, com crescimento de 5% na cor do efluente tratado com 250 mg/L de ozônio, contra aumento de 19% no efluente sem este tratamento.

Mais estudos precisam ser realizados para identificar a melhor configuração do tratamento combinado ozônio + biológico, com o objetivo de reduzir seus custos e fornecer uma alternativa viável para as fábricas no futuro.

## AGRADECIMENTOS


Os autores agradecem à Celulose Nipo-Brasileira S.A. pelo fornecimento das amostras, ao CNPq pelo auxílio financeiro e concessão de uma bolsa de iniciação científica, à Capes pela concessão de uma bolsa de mestrado, ao Laboratório de Tratamento de Água e ao Laboratório de Celulose e Papel da UFV pela execução das análises. 

## CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS

The combination of ozonation and biological treatment proved to be an effective alternative to increase eucalypt kraft pulp bleaching effluent final quality. Statistically significant increases in COD (3%), AOX (13%), lignin (9%) and TOC (1,5%) were found after biological treatment of effluent pretreated with 250 mgO<sub>3</sub>/L. Ozone was also effective in limiting color increase after biological treatment, with an increase of only 5% for effluent pretreated with 250 mgO<sub>3</sub>/L, compared to an increase of 19% in the effluent without ozone pretreatment.

More studies need to be carried out to identify the best configuration for combined ozone + biological treatments, in order to reduce treatment costs and provide viable treatment alternatives for mills in the future.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Celulose Nipo-Brasileira S.A. for supplying bleaching filtrates, the Brazilian agencies CNPq and Capes for financial support, and the Water Quality Control and Pulp and Paper Laboratories of the Federal University of Viçosa for analytical support. 



O que você espera de seu fornecedor de produtos para vedação?

1. Fabricação
2. Atendimento
3. Qualidade
4. Suporte
5. Garantia

**FABRICAÇÃO.** Ampla linha de produtos para vedação e isolamento térmico. **ATENDIMENTO.** Rede de distribuição nacional, atende todas regiões do país. **QUALIDADE.** A produção da Teadit opera sob certificação ISO 9001:2000. **SUPORTE.** Através do Teadit Service Center e da Engenharia de Aplicação de Produtos oferece serviços técnicos realizados em campo, como especificação, fabricação e instalação. **GARANTIA.** Engenheiros e técnicos qualificados realizam testes específicos para cada produto fabricado em diferentes aplicações.

EMPRESA  
**ISO**  
**9001**



*Sem vazamentos, sua planta e o meio ambiente agradecem e quem lucra com isso é você.*

Rio de Janeiro. Tel. (21) 2132-2700 - Fax. (21) 2132-2750 - [dvrj@teadit.com.br](mailto:dvrj@teadit.com.br) Campinas. Tel. (19) 3765-6501 - Fax. (19) 3225-5614 - [juntas@teadit.com.br](mailto:juntas@teadit.com.br)

**TEADIT**  
Soluções com Qualidade  
[www.teadit.com.br](http://www.teadit.com.br)

## REFERÊNCIAS / REFERENCES

- APHA - American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. APHA, AWWA, WEF: Washington, 1998.
- Archibald, F.; Roy-Arcand, L. (1995): Photodegradation of high molecular weight kraft bleachery effluent organochlorine and color. *Wat. Res.* 29 (2) 661-669.
- Assalin, M.R.; Rosa, M.A.; Durán, N. (2004): Remediation of kraft effluent by ozonation: effect of applied ozone concentration and initial pH. *Ozone: Sci. Engineer.* 26: 1-6.
- Bijan, L.; Mohseni, M. (2004): Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. *Wat. Sci. Technol.* 50 (3) 173-182.
- Bijan, L.; Mohseni, M. (2005): Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. *Wat. Res.* 39: 3763-3772.
- Chernicharo, C.A.L. (Coord.). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos metodológicos. Projeto PROSAB: Belo Horizonte, 2001.
- Chorus, I.; Bartram, J. Toxic Cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. E&FN Spon: Londres, 1999.
- CPPA- Canadian Pulp And Paper Association. Colour of Pulp Mill Effluents. Standard H.5P, Proposed Method, 1975.
- Dahlman, O., Reimann, A.K., Stomberg, L.M., Mörck, R.E. (1995): High molecular weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. *Tappi J.* 78 (12) 99-109.
- Esplugas, S., Marco, A., Saum, G. (1997): How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.* 35 (4) 321-327.
- El-Din, M.G., Smith, D.W. (2002): Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. *J. Environ. Eng. Sci.* 1: 45-57.
- Glaze, W.H.; Kang, J.W.; Chapin, D.H. (1987): The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Engineer.*, 9: 335-352.
- Hong, P.K.A.; Zeng, Y. (2002): Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates. *Wat. Res.* 36: 4243-4254.
- Konduru, R.R.; Liss, S.N.; Allen, D.G. (2001): Recalcitrant organics emerging from biological treatment of kraft mill effluents. *Wat. Qual. Res. J. Can* 36 (4) 737-757.
- Mattos, L.R.; Paiva, T.C.B.; Silva, F.T. (2006): Activated sludge, advanced oxidation processes and their combination for ECF effluent treatment. 8º Simpósio da IWA em efluentes da indústria florestal. Vitória, 2006. Vitória-ES. CD, 8p.
- Milestone, C.B.; Fulthorpe, R.R.; Stuthridge, T.R. (2004): The formation of color during biological treatment of pulp and paper wastewater. *Wat. Sci. Technol.* 50 (3) 87-94.
- Möbius, C.H.; Cordes-Tolle, M. (1997): Enhanced biodegradability by oxidative and radiative wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.* 35 (2-3) 245-250.
- Munteer, A.H.; Colodette, J.L.; Silva, D.O. (2002): Treatment efficiency of eucalypt kraft pulp bleaching effluents: influence of dissolved organic matter. *Tappi J.* 1 (2) 26-32.
- Munteer, A.H.; Mokfienski, J.J. (2005): Pré and post oxidative treatments to increase biological removal of COD in industrial effluents. (In Portuguese). 23rd Brazilian Sanitary and Environmental Engineering Congress. Campo Grande. CD, 7p.
- Munteer, A.H.; Mokfienski, J.J.; Amorim, F.R. (2005): Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose kraft de branqueamento por ozonólise. *O Papel.* 66 (3) 64-70.
- Munteer, A.H.; Pereira, R.O.; Morais, A.A.; Ruas, D.B.; Silveira, D.S.A.; Viana, D.B., Medeiros, R.C. (2006): Advanced oxidation of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. 8º Simpósio da IWA em efluentes da indústria florestal. Vitória, 2006. Vitória-ES. CD, 8p.
- Oeller, H.-J.; Demel, I.; Weinberger, G. (1997): Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. *Wat. Sci. Technol.* 35 (2-3) 269-276.
- Ruas, D. B.; Munteer, A. H.; Lopes, A. C.; Gomes, B. L.; Brandão, F.D.; Girondoli, L. M. (2006): Combined chemical biological treatment of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. 8th IWA Symposium on forest industry wastewater. Vitória-ES. CD, 8p.
- Sonnenberg, L.B.; Wimer, P.; Ard, T.A. (1995): Transformations of wastewater during biological treatment. *Tappi Int. Environ. Conf. Proc.* p. 219-231.
- Yeber, M. C., Rodríguez, J., Freer, J., Baeza, J., Durán, N., Mansilla, H. D. (1999): Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. *Chemosphere* 39 (10) 1679 - 1688.
- Zhou, H.; Smith, D.W. (1997): Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. *Wat. Sci. Technol.* 35 (2-3) 251-259.