

Ozonização do efluente de extração alcalina e seu impacto sobre a biodegradabilidade e distribuição do peso molecular dos compostos orgânicos

Impact of ozonation of alkaline bleach effluent and its impact on biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds

Autores/Authors*: Daniel Reis Medeiros¹
Eduardo Cleto Pires²
Madjid Mohseni³

Palavras-chave: compostos recalcitrantes, distribuição do peso molecular, extração alcalina, ozônio, processos oxidantes avançados

RESUMO

O impacto da oxidação com ozônio na transformação de compostos orgânicos de elevado peso molecular (HMW) para o aumento da biodegradabilidade do efluente de extração alcalina foi investigado sob diferentes valores iniciais de pH (12 e 7). Os experimentos foram realizados em um reator em escala de laboratório equipado com difusor de bolhas finas. Os resultados revelaram o potencial da aplicação de ozônio como pré-tratamento ao processo biológico convencional. Após a aplicação de 15 mmol O₃/L, a razão DBO₅/DQO foi elevada de 0,07 para 0,16 e 0,22 para pH inicial 12 e 7, respectivamente. Além disso, a cor do efluente foi reduzida em 48% e 61% sob pH inicial 12 e 7, respectivamente. Essas modificações foram alcançadas por uma redução nas frações de elevado peso molecular durante a aplicação de ozônio. Aproximadamente 80% dos compostos orgânicos com peso

Keywords: *Advanced oxidation, alkaline bleach effluent, molecular weight distribution, ozone, recalcitrant compounds*

ABSTRACT

The impact of ozone oxidation on transforming high molecular weight (HMW) organics in order to improve the biodegradability of alkaline bleach plant effluent was investigated under different initial pH (12 and 7). The experiments were conducted in a semi-batch reactor equipped with a fine bubble diffuser. The results showed the potential for using ozone as a pre-treatment to the conventional biological treatment. After applying around 15 mmol O₃/L of wastewater, the ratio of BOD₅/COD increased from 0.07 to 0.16 and 0.22 for initial pH 12 and 7, respectively. Also, the effluent colour decreased by 48% and 61% at initial pH 12 and pH 7, respectively. These changes were primarily driven by reductions of the HMW fractions of the effluent during ozonation. Approximately 80% of the organics with molecular weight higher

*Referências dos Autores / Authors' references:

- ¹ Doutorando - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Avenida Trabalhador São-carlense 400, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP 13560-970 - Brasil.
PhD Student - Department of Hydraulics and Sanitary Engineering, Avenida Trabalhador Sao-carlense 400, University of São Paulo, São Carlos, SP 13560-970 - Brazil
E-mail: danielrm@sc.usp.br
- ² Professor Titular - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Av. Trabalhador São-carlense 400, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP 13560-970 - Brasil.
Professor - Department of Hydraulics and Sanitary Engineering, Av. Trabalhador Sao-carlense 400, University of São Paulo, São Carlos, SP 13560-970 - Brazil.
E-mail: ecpires@sc.usp.br
- ³ Associate Professor - Department of Chemical and Biological Engineering, 2360 East Mall, University of British Columbia, Vancouver, BC V6T 1Z3 - Canada.
Associate Professor - Department of Chemical and Biological Engineering, 2360 East Mall, University of British Columbia, Vancouver, BC V6T 1Z3 - Canada.
E-mail: mmohseni@chml.ubc.ca

molecular superior a 5 Kg mol^{-1} foram convertidos após a aplicação de cerca de 20 mmol de ozônio por litro de efluente.

INTRODUÇÃO

Os efluentes gerados pela indústria da celulose apresentam, de forma geral, elevada coloração devido à presença de grandes quantidades de compostos clorados derivados de lignina de alto peso molecular (HMW) (Pokhrel e Viraraghavan, 2004) e também grande quantidade de compostos orgânicos biorrefratários que contribuem para sua baixa biodegradabilidade. Dahlman *et al.* (1995) mostraram que a fração de compostos de elevado peso molecular contribui com cerca de 60% da DQO (demanda química de oxigênio) total presente no efluente gerado pela etapa de extração alcalina. Além disso, estudos recentes mostram o potencial mutagênico e carcinogênico de efluentes do branqueamento de diversas indústrias brasileiras (Rosa, 1997). Apesar de lidarem com um efluente com as características apresentadas anteriormente, a maioria das indústrias de papel e celulose tem adotado processos biológicos como lodos ativados, lagoas aeradas e processos anaeróbios para o tratamento final das águas residuárias. Esse tipo de tratamento tem se mostrado eficiente na redução de compostos orgânicos biodegradáveis e sólidos suspensos. Porém, o tratamento biológico convencional é incapaz de eliminar a matéria orgânica recalcitrante de difícil biodegradação (Welander *et al.*, 1997) e sua aplicação, de forma isolada, talvez não seja suficiente para satisfazer os crescentes limites na emissão de efluentes.

Considerando-se essas limitações, diferentes estratégias de tratamento, como a combinação de processos avançados com processos biológicos, poderiam ser adotadas para a melhoria da qualidade do efluente produzido pelas indústrias de papel e celulose. Estudos demonstram que a oxidação de compostos refratários resulta em aumento da biodegradabilidade, diminuindo o tempo necessário para a biorremediação (Scott e Ollis, 1995; Mantzavinos e Psillikis, 2004). Em particular, a oxidação com ozônio como pré-tratamento seguido por processos biológicos tem sido estudada para o tratamento de diversos efluentes industriais, incluindo os gerados pela indústria da celulose (Mao e Smith, 1995; Wang *et al.*, 2004; Balcioglu *et al.*, 2006). Esses estudos mostraram que o uso de ozônio como pré-tratamento resultou em aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) e da remoção de cor, embora pouco ou nenhuma redução na demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). Além disso, estudos revelam que a oxidação com ozônio pode converter compostos orgânicos de elevado peso molecular (HMW) em compostos de baixo peso molecular (LMW),

than 5 Kg mol^{-1} were converted after applying around 20 mmol of ozone per liter of wastewater.

INTRODUCTION

Bleaching plant effluents are usually highly coloured due to the presence of elevated amounts of high molecular weight (HMW) chlorinated lignin derivatives (Pokhrel and Viraraghavan, 2004) and rich in biorefractory amounts of biorefractory organic compounds which contribute to its poor biodegradability. Dahlman *et al.* (1995) showed that HMW compounds contribute to about 60% of the COD of an alkaline bleach effluent. In addition, studies have shown the mutagenic and carcinogenic potential of bleaching effluents from Brazilian pulp mills (Rosa, 1997). Nevertheless, most industries have adopted biological processes such as activated sludge, aerated lagoon and anaerobic processes for wastewater treatment. These processes have been effectively used for reducing biodegradable organic compounds and suspended solids. However, they are unable to eliminate hardly recalcitrant biodegradable organic matter (Welander *et al.*, 1997) and may not be enough to satisfy the increasingly discharge limit restrictions.

Considering these limitations, different treatment strategies such as the combination of advanced oxidation processes and biological process could be adopted to improve the quality of pulp and paper mills wastewater. Oxidation of refractory compounds has been demonstrated to result in biodegradability enhancement, decreasing the necessary time for bioremediation (Scott and Ollis, 1995; Mantzavinos and Psillikis, 2004). In particular, the use of ozone oxidation as a pre-treatment followed by biological process has been studied for the treatment of many industrial wastewaters, including those generated from pulp mills (Mao and Smith, 1995; Wang *et al.*, 2004; Balcioglu *et al.*, 2006). These studies have shown that the use of ozone as a pre-treatment was effective at increasing biochemical oxygen demand (BOD) and removing colour, despite little or no reduction in chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC). Also, studies have shown that ozone oxidation

resultando em aumento da biodegradabilidade (Bijan e Mohseni, 2005; Morais *et al.*, 2007). Compostos de baixo peso molecular tendem a ser mais hidrofílicos, resultando em maior biodisponibilidade, enquanto que a presença de compostos de elevado peso molecular leva a uma maior recalcitrância devido à natureza aromática e hidrofóbica da matéria orgânica (Kerc *et al.*, 2004).

A análise da distribuição do peso molecular pode revelar a resposta e o comportamento de diferentes frações durante o processo de oxidação (Wang *et al.*, 2006). Neste estudo, foi investigada a distribuição do peso molecular dos compostos orgânicos presentes no efluente gerado pela etapa de extração alcalina do branqueamento após ser submetido a diferentes doses de ozônio sob diferentes valores iniciais de pH, através da utilização de cromatografia de exclusão por tamanho de alto desempenho (HPSEC). Diferentes frações de peso molecular foram obtidas e quantificadas. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que aplicação de ozônio é um método eficiente, especialmente na conversão de compostos recalcitrantes de elevado peso molecular presentes no efluente da indústria do papel e celulose e no aumento de sua biodegradabilidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dessa pesquisa foram utilizadas amostras de efluente gerado na etapa de extração alcalina do branqueamento da celulose fornecidas pela indústria Howe Sound Pulp and Paper, localizada na província de British Columbia, Canadá. Essa indústria produz cerca de 350.000 toneladas de celulose Kraft obtida, principalmente, de Western Hemlock. O processo de branqueamento é realizado em 5 estágios [(OO)DEop(DE)D] e o efluente foi caracterizado assim que recebido e armazenado a 4°C até a sua utilização. A Tabela I apresenta as

can convert high molecular weight (HMW) organics into low molecular weight (LMW) compounds resulting in biodegradability enhancement (Bijan and Mohseni, 2005; Morais et al., 2007). LMW molecules tend to be more hydrophilic resulting in greater bioavailability, whereas the presence of HMW compounds leads to more recalcitrance due to the aromatic and hydrophobic nature of the organic matter (Kerc et al., 2004).

Molecular weight distribution analysis can reveal the response and behavior of different fractions during oxidation processes (Wang et al., 2006). In this study, the molecular weight distribution of the organic compounds present in an alkaline bleach plant effluent after receiving different doses of ozone at different initial pH was investigated using high performance size exclusion chromatography (HPSEC). Different molecular weight ranges were obtained and quantified. From these results it was possible to conclude that the application of ozone is an effective method, especially at converting the HMW recalcitrant compounds present in the pulp and paper wastewater and increasing its biodegradability.

MATERIALS AND METHODS

Alkaline bleach plant effluent was obtained from Howe Sound Pulp and Paper Mill in British Columbia, Canada. The mill produces about 350,000 tonnes of kraft pulp annually, mainly from Western Hemlock softwood. The bleaching process consists of 5 stages [(OO)DEop(DE)D] and the effluent was fully analyzed upon receipt and stored at 4°C until

Tabela 1. Características iniciais do efluente de extração alcalina

Table 1. Initial characteristics of the alkaline bleach effluent

pH	11
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ /L) / Total alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	1621
Cor (U.C.) / Colour (C.U.)	4031
COT (mg/L) / TOC (mg/L)	1970 ± 35
DQO (mg/L) / COD (mg/L)	4782 ± 45
DBO ₅ (mg/L) / BOD ₅ (mg/L)	338 ± 45
DBO ₅ /DQO / BOD ₅ /COD	0,07 ± 0,009
Compostos com MW > 1 Kg mol ⁻¹ (%) / Compounds with MW > 1 Kg mol ⁻¹ (%)	65 – 75

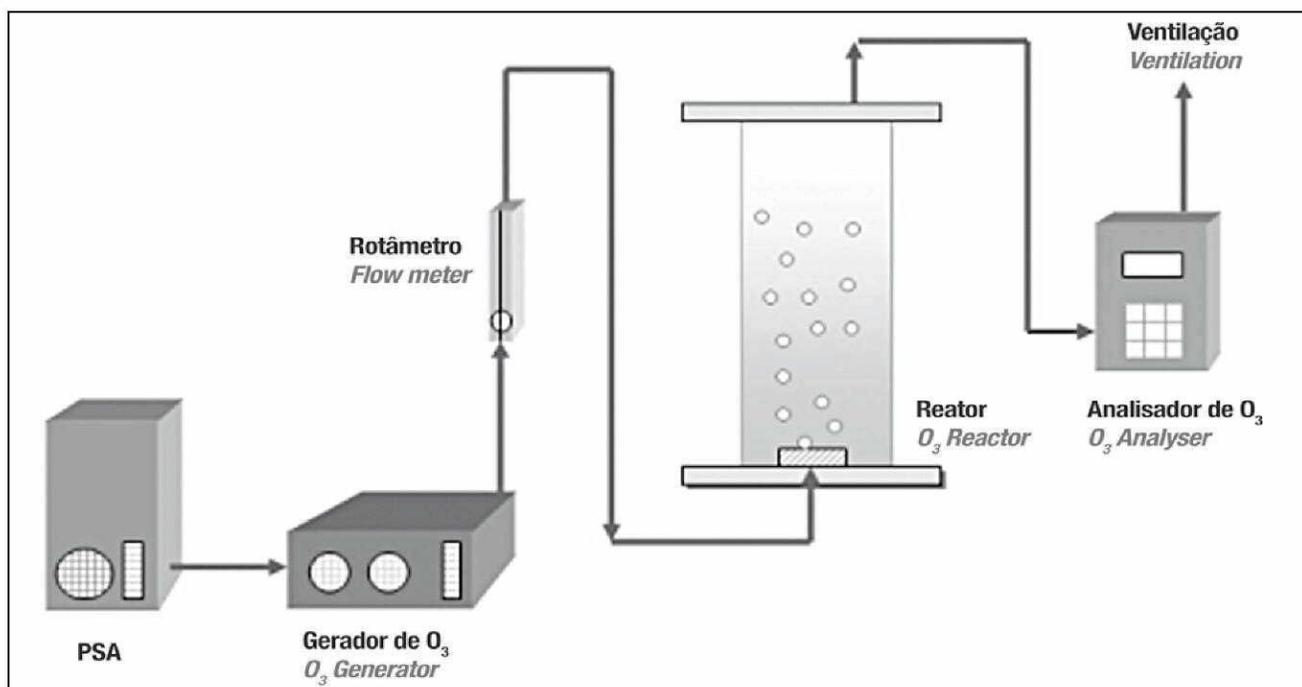


Figura 1. Diagrama do experimento de oxidação / **Figure 1.** Ozone oxidation diagram set-up

características iniciais do efluente.

Os experimentos foram realizados em um reator acrílico tubular com 7 cm de diâmetro interno e 20 cm de altura, equipado com um difusor localizado na sua parte inferior (Figura 1). O ozônio foi produzido por um gerador de ozônio (Modelo RMU16-16, AZCO Ind., Canadá) a partir de ar rico em oxigênio. Uma unidade de Adsorção com Alternância de Pressão (PSA – Modelo AS-12, AIRSEP Corp. - USA) foi utilizada para elevar a concentração de oxigênio no ar e remover impurezas. O gerador de ozônio produz gás de forma contínua a uma concentração de $1,04 \times 10^{-3}$ mmol/mL utilizando-se uma vazão de 500 mL/min. O gás não consumido no reator foi quantificado e destruído por um analisador de ozônio (Modelo HÁ-200GTP, Hankin Ozone Systems Ltd., Canadá).

Procedimento experimental

A ozonização foi realizada a temperatura ambiente de 23°C em amostras do efluente com valores iniciais de pH ajustados para 12 e 7. O ajuste do pH foi realizado utilizando-se NaOH e HCl. O processo de oxidação foi realizado em batelada utilizando-se 500 mL de efluente sob diferentes intervalos de tempo. Ao final de cada tempo, todo o volume foi retirado para análise. A concentração do ozônio não consumido (off-gas) foi coletada e quantificada em intervalos de 15 segundos através do analisador de ozônio e plotada *versus* tempo. A curva obtida foi integrada para estimativa do ozônio total não consumido. A dose

use. Table I shows the effluent properties.

Ozone oxidation experiments were carried out in a semi batch bubble column reactor (Plexiglas, height = 20 cm, internal diameter = 7 cm) equipped with a fine bubble diffuser at the bottom, as shown in Figure 1. A PSA (Pressure swing adsorption, Model AS-12, AIRSEP Corp, USA) was used to increase oxygen concentration in the air and to remove impurities from the gas phase. The oxygen-rich air was sent to an ozone generator (Model RMU16-16, AZCO Ind., Canada) where ozone was produced continuously at a concentration of 1.04×10^{-3} mmol/mL at a flow rate of 500 mL/min. The exhaust gas stream from the top of the ozone reactor passed through an ozone analyzer (Model HA-200GTP, Hankin Ozone Systems Ltd, Canada) where the ozone was quantified and destroyed before being released to the environment.

Experimental procedure

Ozonation experiments were conducted at initial effluent pH 12 and 7 and at 23°C room temperature. The adjustment of wastewater pH was done using NaOH and HCl. Batch experiments were conducted on 500 mL of wastewater at different time intervals. At the end of each cycle, the entire volume was taken for analysis. Ozone concentration in the off-gas was collected every 15 seconds interval using the ozone analyzer. The off-gas concentration was plotted against time for each ozonation time. The curve obtained was integrated to estimate the total non-consumed ozone.

aplicada de ozônio foi calculada com base na diferença entre o ozônio aplicado e o não consumido por unidade de volume de efluente no reator. A concentração de ozônio residual na fase líquida também foi analisada e subtraída para a obtenção da dose de ozônio.

Métodos Analíticos

Foram medidos DBO₅ e DQO de acordo com os Standard Methods 5210B e 5220D, respectivamente (APHA, 1998). Carbono Orgânico Total (COT) foi determinado por meio de analisador de COT (TOC-VCPH Shimadzu). O pH foi medido com pHmetro (PerpHecT, modelo 330, Thermo Orion). Cor foi medida de acordo com o método H.5 da Canadian Pulp and Paper Association (CPPA, 1993). O ozônio residual na fase líquida foi determinado segundo o método índigo colorimétrico (Standard Method 4500-O₃B) (APHA, 1998), com modificações. As mudanças na biodegradabilidade foram determinadas pela razão DBO₅/DQO.

A análise da distribuição do peso molecular foi realizada por HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography) através do método descrito por Pelekani *et al.* (1999). Para tanto, utilizou-se um HPLC (High Performance Liquid Chromatography) modelo Waters 1535 equipado com uma coluna Waters Protein-Pak™ 125 Å e um detector de absorvância Waters 2487 ajustado para detecção a 260nm. A vazão aplicada foi de 0,7 mL/min. Utilizou-se como eluente uma solução 0,02 M de fosfato (Fisher Scientific) com pH igual a 6,8 e força iônica ajustada a 0,1 M através do uso de cloreto de sódio (Fisher Scientific). O peso molecular foi relacionado com o tempo de retenção através de uma calibração prévia com compostos padronizados de poliestireno sulfonado (7 Kg mol⁻¹ PSS7K, 4 Kg mol⁻¹ PSS4K, 2 Kg mol⁻¹ PSS2K, American Polymer Standards Corporation) e acetona (58 g mol⁻¹, Certified A.C.S., Fisher Scientific), a uma concentração de 1 mg/L. Após a regressão, a relação entre o peso molecular (y , Da) e o tempo de retenção (x , min) foi de $y = 4.10^6 e^{-0.733x}$, $R^2=0,99$. Essa relação foi utilizada para estimativa do peso molecular do cromatograma. Todas as amostras foram previamente filtradas antes de serem injetadas ao HPLC. Foram utilizados filtros com poros de 0,45 µm (Millipore Millex). Um volume de 250 µL foi injetado manualmente e eluído por 20 minutos.

O cromatograma da distribuição do peso molecular obtido pela análise com o HPSEC foi posteriormente dividido em diferentes picos e sua área foi quantificada utilizando-se um software PeakFit 4.12, Systat Software Inc. O valor numérico apresentado foi utilizado para

Ozone dosage was calculated based on the difference of applied and non-consumed ozone per unit volume of the wastewater in the reactor. Residual ozone concentration in the liquid phase was also analyzed and subtracted to obtain the ozone dosage.

Analytical Methods

All the samples were subjected to COD, TOC, BOD₅, colour and molecular weight distribution analysis. BOD₅ and COD measurements were performed according to Standard Methods 5210B and 5220D, respectively (APHA, 1998). Total organic carbon was measured using a TOC analyzer (TOC-5050 Shimadzu). The values of pH were measured by a pH meter (PerpHecT meter, Model 330, Thermo Orion). Colour was measured based on the proposed standard method (H.5) reported by the Canadian Pulp and Paper Association (1993). Residual ozone in the liquid phase was determined according to Standard Methods 4500-O₃B (APHA, 1998) with modifications.

HPSEC was employed to determine the molecular weight distribution in untreated and treated samples. Following the method described by Pelekani *et al.* (1999), a Waters 1535 Binary HPLC Pump fitted with a Waters Protein-Pak™ 125 Å column and a Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector, set to detection at 260 nm, was used for HPSEC analysis. The carrier solvent consisted of 0.02 M phosphate buffer (Laboratory grade, Fisher Scientific), at pH 6.8, adjusted with sodium chloride (Certified A.C.S., Fisher Scientific) to 0.1 M ionic strength. The column flow rate applied was 0.7 mL/min. Molecular weight was correlated to retention time by calibration with polystyrene sulfonate standards (7 Kg mol⁻¹ PSS7K, 4 Kg mol⁻¹ PSS4K, 2 Kg mol⁻¹ PSS2K, American Polymer Standards Corporation) and acetone (58 g mol⁻¹, Certified A.C.S., Fisher Scientific) at concentration of 1 g/L. After regression, the relationship of molecular weight (y , Da) and retention time (x , min) was $y = 4.10^6 e^{-0.733x}$, $R^2 = 0.99$. This relationship was used to estimate the molecular weight distribution of the chromatogram. Standards and samples before and after oxidation were filtered before injection using a Millipore Millex nonsterile syringe filters (0.45 µm pore size PVDF membrane) to remove particles. A sample volume of 250 µL was manually injected into the 50 µL sampling loop of the HPLC and eluted for 20 minutes.

A nonlinear curve fitting software (PeakFit 4.12, Systat Software Inc) using a Gaussian response function with a Fourier deconvolution algorithm was used to divide the chromatogram into different peaks and

quantificar as modificações causadas pela aplicação de ozônio sobre a distribuição do peso molecular dos compostos orgânicos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência da aplicação de ozônio para o tratamento do efluente gerado pela etapa de extração alcalina do branqueamento da celulose foi investigada sob diferentes valores iniciais de pH (12 e 7). A concentração de ozônio dissolvido na fase líquida não foi significativa em todas as doses aplicadas. A concentração de ozônio absorvido pelo efluente foi maior a pH mais elevado. A ozonização a pH inicial 7 por 35 minutos resultou em uma dose absorvida de ozônio em torno de 15 mmolO₃ por litro de efluente, enquanto que a aplicação de ozônio pelo mesmo tempo ao efluente com pH inicial igual a 12 resultou em uma dose de 25 mmolO₃ por litro de efluente.

A Figura 2 apresenta os valores da cor do efluente após a oxidação em função do ozônio consumido. A ozonização foi altamente eficiente na remoção de cor do efluente estudado. A pH inicial 12, a cor decresceu de 4000 U.C. (unidades de cor) para cerca de 2000 U.C., enquanto que a pH inicial 7, a cor foi reduzida para aproximadamente 1500 U.C. com dose consumida de ozônio de cerca de 16 mmolO₃ por litro de efluente. Esses resultados são consistentes com estudos prévios que mostram uma elevada remoção de cor de efluentes industriais durante a oxidação com ozônio (Alvares *et al.*, 2001; Bijan e Mohseni, 2005).

Apesar da significativa redução da cor, a demanda química de oxigênio (DQO) decresceu de forma pouco pronunciada com o aumento da dose do ozônio para ambos os valores de pH inicial (Figura 3). A DQO foi reduzida de 4782 mg/L para cerca de 4000 mg/L após

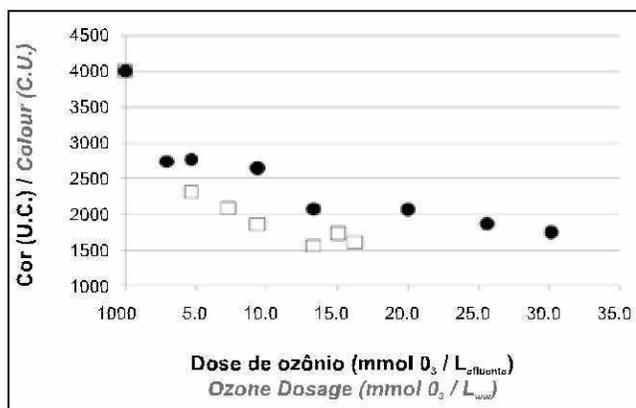


Figura 2. Cor do efluente da extração alcalina durante a ozonização: (□) pH 7; (●) pH 12 / *Figure 2.* Colour of alkaline extraction effluent during ozonation: (□) pH 7; (●) pH 12

quantify the area. This numerical value was used to quantify the changes caused by ozonation on the molecular weight distribution of organic compounds.

RESULTS AND DISCUSSION

The efficiency of ozone applied to the treatment of alkaline bleach plant wastewater at different initial pH values (pH 12 and pH 7) was examined in this study. Dissolved ozone concentration in the liquid phase was not significant for all dosages applied. The absorbed amount of ozone in the wastewater exhibited an increase when the initial pH of the effluent was higher. Ozonation of wastewater with initial pH 7 for 35 minutes showed an absorbed dose of about 15 mmolO₃/L_{ww}, whereas the same time applied for pH 12 wastewater resulted in an absorbed dose of about 25 mmolO₃/L_{ww}.

Figure 2 shows the colour values of the wastewater after oxidation as a function of the consumed ozone. Ozonation is highly effective in removing colour of the studied wastewater. At initial pH 12, colour values decreased from 4000 C.U. to around 2000 C.U. whereas at initial pH 7 colour decreased to around 1500 C.U. with a consumed ozone of about 16 mmolO₃/L_{ww}. These results are consistent with previous studies that showed high decolourization of industrial effluents during ozone oxidation (Alvares *et al.*, 2001; Bijan and Mohseni, 2005).

Despite the significant reduction of colour, COD decreased slightly with increasing the ozone dosage for both initial pH (Figure 3). COD decreased from 4782 mg/L to around 4000 mg/L

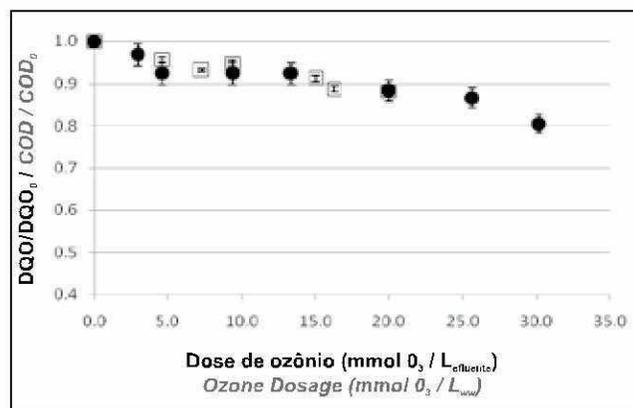


Figura 3. Variação da DQO do efluente em função da dose de ozônio consumida: (□) pH 7; (●) pH 12. Barra de erros: desvio padrão / *Figure 3.* COD of bleach plant effluent during ozonation: (□) pH 7; (●) pH 12. Error bars: standard deviation

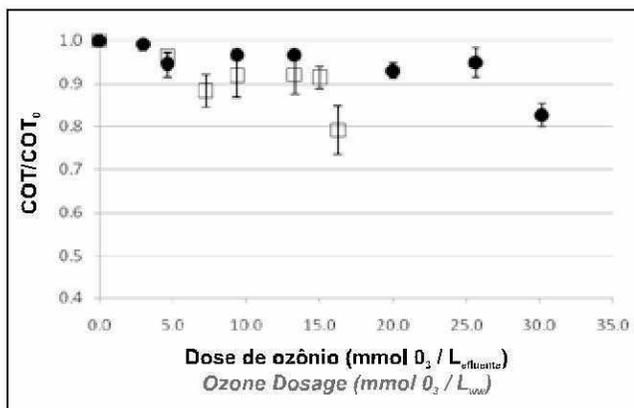


Figura 4. Variação do COT do efluente em função da dose de ozônio consumida: (□) pH 7; (●) pH 12. Barra de erros: desvio padrão / **Figure 4.** TOC of bleach plant effluent during ozonation: (□) pH 7; (●) pH 12. Error bars: standard deviation

a aplicação de 15 mmolO₃ por litro de efluente, uma remoção em torno de 16%. Essa redução na DQO não foi resultado de mineralização dos compostos orgânicos, uma vez que não foram observadas mudanças significativas na análise de carbono orgânico total (COT) do efluente (Figura 4) a partir da dose de ozônio aplicada. A redução na DQO foi resultado das mudanças no estado de oxidação do carbono presente na matéria orgânica. A reação entre o ozônio ou radical hidroxila com os compostos orgânicos aumenta seu estado de oxidação através da quebra de sua estrutura química e adição de oxigênio a suas moléculas (Bailey, 1982). A maioria dos estudos realizados com efluentes industriais apresenta uma baixa eficiência na mineralização a partir da aplicação de ozônio, incluindo os efluentes do branqueamento da polpa celulósica (Kunz *et al.*, 2002).

A razão DBO₅/DQO foi utilizada para determinar a porção de compostos orgânicos biodegradáveis no efluente. Essa razão permite uma comparação entre a quantidade de oxigênio requerida por microorganismos para oxidação com o total de oxigênio requerido para uma oxidação química dos compostos presentes na amostra. A caracterização inicial do efluente mostrou um valor de DBO₅ significativamente menor do que o valor de DQO, indicando um efluente de difícil biodegradação. Os resultados da razão DBO₅/DQO (Figura 5) mostram que a ozonização foi eficiente no aumento da biodegradabilidade do efluente para os experimentos conduzidos com diferentes valores iniciais de pH. Para pH inicial igual a 12, essa razão aumentou de 0,06 para 0,16, enquanto que para pH inicial 7, BOD₅/COD aumentou de 0,07 para aproximadamente 0,22. O aumento na DBO₅ proporcionou a contribuição mais significativa para o aumento da biodegradabilidade

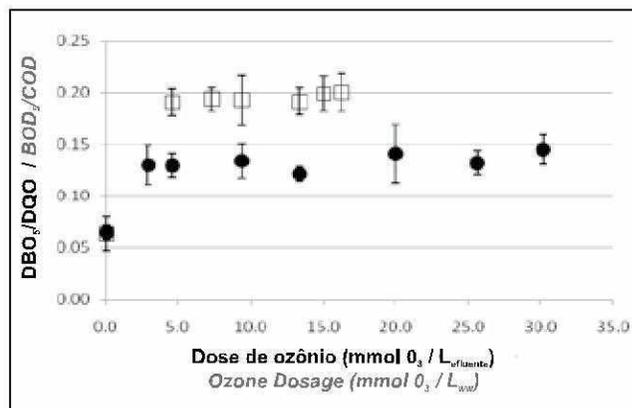


Figura 5. Variação da razão DBO₅/DQO do efluente durante o processo de ozonização: (□) pH 7; (●) pH 12. Barra de erros: desvio padrão / **Figure 5.** BOD₅/COD of bleach plant effluent during ozonation: (□) pH 7; (●) pH 12. Error bars: standard deviation

after applying 15 mmolO₃/L_{ww}, a removal of about 16%. This slight reduction in COD was not the result of mineralization of organics as there was no change in the TOC of the wastewater over the range of ozone dosage (Figure 4). Rather it was the result of the changes in the oxidation state of the carbon in the organic matter. The reaction of ozone or oxidizing radicals with organic compounds enhances the oxidation state by breaking their chemical structure and adding oxygen to the molecules (Bailey, 1982). Most of the published studies have shown that ozonation is not effective for the mineralization of different industrial wastewaters, including bleach plant effluents (Kunz *et al.*, 2002).

The BOD₅/COD ratio was used to determine the portion of biodegradable organics in the wastewater. This ratio allows comparing the amount of oxygen required for oxidation by microorganisms with the total oxygen required for chemical oxidation of the compounds present in the sample. Initial characterization of the alkaline bleach plant effluent showed significantly lower BOD₅ than COD, indicating that the wastewater is hardly biodegradable. The results of biodegradability ratios (Figure 5) show that ozonation was efficient in improving the biodegradability of the effluent for the experiments conducted under different initial pH. For initial pH 12, this ratio increased from 0.06 up to 0.16, whereas for pH 7, BOD₅/COD increased from 0.07 to 0.22. The increase in BOD₅ provided the dominant contribution to the biodegradability enhancement considering that COD decreased to a very limited extent. BOD₅ increase could be at-

considerando a limitada remoção de DQO. O aumento na DBO_5 pode ser atribuído à redução ou eliminação de alguns compostos tóxicos presentes no efluente e/ou à formação de subprodutos com menor peso molecular e, dessa forma, mais facilmente biodegradáveis.

Com pH inicial igual a 7, as reações diretas envolvendo o ozônio molecular e as reações oxidativas avançadas indiretas com o radical hidroxila $\cdot OH$ são igualmente importantes para a degradação de compostos orgânicos (Langlais *et al.*, 1991). Entretanto, sob pH 12, as reações envolvendo o radical hidroxila se tornam mais dominantes devido à rápida utilização do ozônio para a formação desses radicais. Apesar de os radicais hidroxila gerados a elevados valores de pH apresentarem altas taxas ao reagirem com diversos compostos orgânicos, esse estudo sugere que a oxidação realizada sob condições neutras apresentou, mesmo que de forma pouco pronunciada, melhores resultados do que a oxidação realizada com pH inicial igual a 12. Esse fato pode ser explicado pela afinidade entre os compostos recalcitrantes e responsáveis pela coloração do efluente com o ozônio molecular disponível sob pH 7. Assim, os experimentos conduzidos com pH 7 produziram maiores remoções de cor e aumento de biodegradabilidade. Por outro lado, com valores de pH elevados, os radicais hidroxila poderiam reagir indiscriminadamente com todos os compostos presentes no efluente, como carbonatos e bicarbonatos presentes em elevada concentração.

Distribuição do peso molecular

A Figura 6 apresenta a distribuição do peso molecular do efluente antes e após a aplicação de diferentes doses

tributed to the reduction of some toxic compounds present in the effluent and/or the formation of products with smaller molecular weights.

At pH 7, direct reaction with molecular ozone and advanced oxidation reactions involving $\cdot OH$ are expected to be equally important for the degradation of organic compounds (Langlais *et al.*, 1991). At pH 12, however, reactions involving $\cdot OH$ become more dominant because of the fast ozone usage for radicals formation. The initiation reaction between ozone and hydroxide ion present in alkaline solutions could reduce the amount of molecular ozone available for selective and direct reactions with some specific compounds. Despite the fact that $\cdot OH$ generated at higher pH have significantly higher rate constants when reacting with various organic compounds, this study suggests a slightly better oxidation results at neutral initial pH compared with that at initial pH 12. It is likely that various recalcitrant and colour causing compounds with high affinity to react with molecular ozone, available at pH 7, were present in the effluent. Hence, experiments with pH 7 produced greater colour removal and higher biodegradability enhancement. On the other hand, at higher pH, hydroxyl radicals could be reacting indiscriminately with all compounds among them scavengers such as carbonates and bicarbonates that are present in the wastewater.

Molecular weight distribution

Figure 6 presents the molecular weight distribution of the alkaline bleach plant effluent before

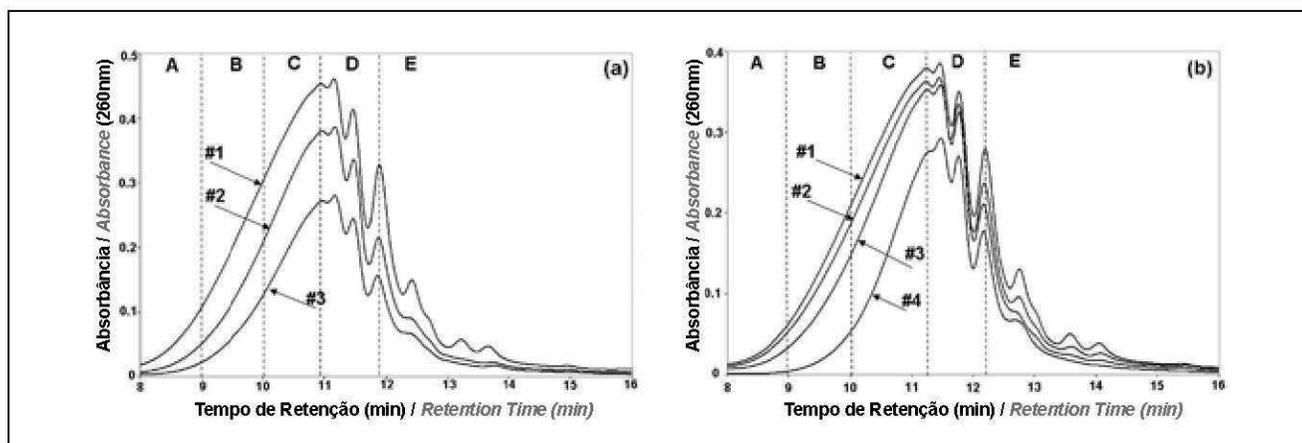


Figura 6. Distribuição do peso molecular em função da dose de ozônio consumida: (a) pH inicial 7: (#1) 0,0 mmol O_3/L_{efluente} ; (#2) 9,8 mmol O_3/L_{efluente} ; (#3) 15,0 mmol O_3/L_{efluente} . (b) pH inicial 12: (#1) 0,0 mmol O_3/L_{efluente} ; (#2) 2,9 mmol O_3/L_{efluente} ; (#3) 9,4 mmol O_3/L_{efluente} ; (#4) 30,2 mmol O_3/L_{efluente} . Frações de peso molecular (A) $>5 \text{ Kg mol}^{-1}$; (B) 2,5 – 5Kg mol^{-1} ; (C) 1 – 2,5Kg mol^{-1} ; (D) 0,5 – 1Kg mol^{-1} ; (E) $<0,5\text{Kg mol}^{-1}$ / **Figure 6.** Molecular weight distribution as function of consumed ozone dose: (a) initial pH 7: (#1) 0.0 mmol O_3/L_{wW} ; (#2) 9.8 mmol O_3/L_{wW} ; (#3) 15.0 mmol O_3/L_{wW} (b) initial pH 12: (#1) 0.0 mmol O_3/L_{wW} ; (#2) 2.9 mmol O_3/L_{wW} ; (#3) 9.4 mmol O_3/L_{wW} ; (#4) 30.2 mmol O_3/L_{wW} . Molecular weight fractions: (A) $>5 \text{ Kg mol}^{-1}$; (B) 2.5 – 5Kg mol^{-1} ; (C) 1 – 2.5Kg mol^{-1} ; (D) 0.5 – 1Kg mol^{-1} ; (E) $<0.5\text{Kg mol}^{-1}$

de ozônio e valores iniciais de pH 7 (a) e pH 12 (b). Os cromatogramas foram obtidos para cada dosagem e desconvolucionados utilizando-se o software PeakFit. Essa desconvolução possibilitou a divisão dos cromatogramas em diferentes faixas de peso molecular. Nesse estudo, a área total do cromatograma foi dividida em 5 faixas de peso molecular: (A) maior do que 5 Kg mol⁻¹, (B) entre 2,5 Kg mol⁻¹ e 5 Kg mol⁻¹, (C) entre 1 Kg mol⁻¹ e 2,5 Kg mol⁻¹, (D) entre 500 g mol⁻¹ e 1 Kg mol⁻¹, (E) menor do que 500 g mol⁻¹. As frações de peso molecular foram determinadas baseadas no tempo de eluição utilizando-se a equação de regressão previamente indicada e que foi obtida a partir dos compostos padrão.

As Figuras 6(a) e 6(b) mostram que a área abaixo do cromatograma foi reduzida com o aumento da dose de ozônio para todas as faixas de peso molecular. Esse resultado sugere que a aplicação de ozônio para o tratamento do efluente em estudo foi capaz de reduzir todas as faixas de peso molecular indistintamente. Porém, observa-se uma maior redução para as frações de elevado peso molecular (HMW), ou seja, regiões A, B e C.

As modificações no peso molecular foram quantificadas comparando-se os resultados obtidos após a aplicação de ozônio com os resultados obtidos para o efluente não tratado. A Figura 7 apresenta a percentagem de redução para as três faixas de elevado peso molecular (>5 Kg mol⁻¹, 2,5-5 Kg mol⁻¹ e 1-2,5 Kg mol⁻¹) de acordo com a dose de ozônio aplicada sob pH 7 (a) e pH 12 (b). Os resultados evidenciam o impacto da aplicação de ozônio, ou seja, maior a dosagem aplicada, maior a redução de orgânicos em cada fração apresentada. A aplicação de cerca de 20 mmol de ozônio por litro de efluente a pH 12 reduziu em 80% os compostos orgânicos com peso molecular maior do que 5 Kg

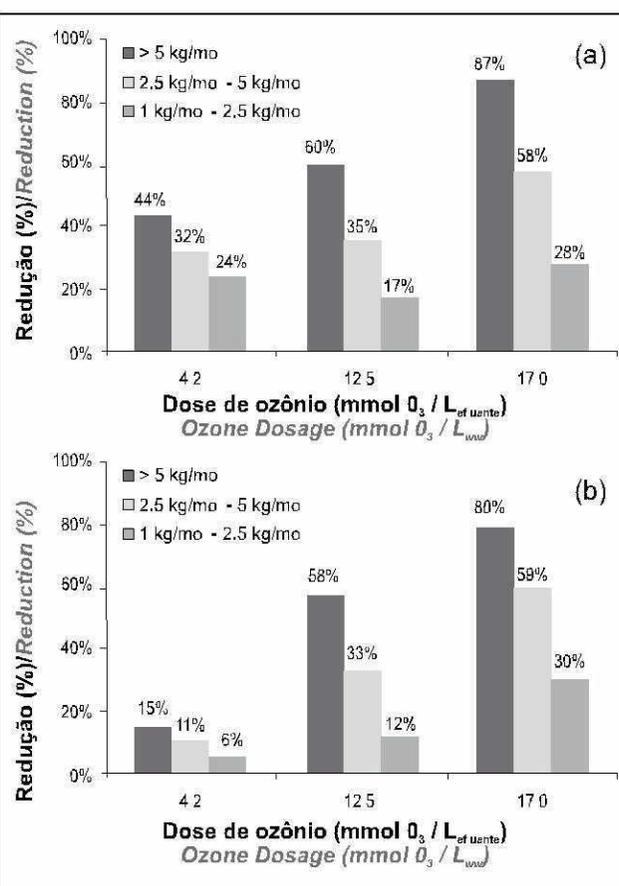


Figura 7. Redução nas diferentes frações de peso molecular em função da dose de ozônio consumida (%): (a) pH inicial 7; (b) pH inicial 12 / **Figure 7.** Molecular weight fractions reduction as a function of ozone consumption (%): (a) initial pH 7; (b) initial pH 12

and after oxidation with ozone at different consumed ozone dosages and initial pH 7 (a) and 12 (b). Chromatograms were obtained for each ozone dosage and deconvoluted using PeakFit software. The deconvolution made it possible to divide the chromatogram into different molecular weight ranges. In this study, the total area of the chromatogram was divided into 5 different molecular weight ranges: (A) >5 Kg mol⁻¹, (B) 2.5 Kg mol⁻¹ – 5 Kg mol⁻¹, (C) 1 Kg mol⁻¹ – 2.5 Kg mol⁻¹, (D) 500 g mol⁻¹ – 1 Kg mol⁻¹, (E) <500 g mol⁻¹. The molecular weight ranges were determined based on the elution time, using the regression equation previously showed that was obtained from the standard compounds.

Figures 6(a) and 6(b) show that the area of the chromatograms reduced with the increase in ozone dose for all molecular weight ranges. This suggests that the application of ozone to treat this specific effluent led to the reduction of all molecular weight ranges. However, a higher reduction could be noted for the HMW fractions, i.e., regions A, B and C.

The molecular weight reduction was quantified by comparing the results of treated effluent samples with those of untreated effluent. Figure 7 shows the reduction of the three higher molecular weight fractions (>5 Kg mol⁻¹, 2.5-5 Kg mol⁻¹ and 1-2.5 Kg mol⁻¹) according to ozone dosage at pH 7 (a) and 12 (b). The results highlight the impact of ozone dosage, that is the higher the ozone dosage the greater the reduction of organics in each fraction. Applying about 20 mmol O₃/L_{ww} at pH 12 decreased 80% of organics with

mol⁻¹. De forma similar, a dosagem de 17 mmol de ozônio por litro de efluente a pH 7 reduziu em cerca de 87% os compostos pertencentes à faixa de peso molecular mais elevada. Independentemente da dosagem aplicada, a redução foi maior para as faixas de peso molecular mais elevadas. De forma similar ao observado para remoção de cor e aumento da razão DBO₅/DQO, o efluente com pH inicial 7 pareceu utilizar o ozônio de forma mais efetiva, especialmente sob baixas doses. Como o mostrado nas Figuras 7(a) e 7(b), sob uma dose de ozônio de 4.2 mmol de ozônio por litro de efluente foram obtidas reduções mais significativas de compostos orgânicos sob pH7 em comparação com as reduções obtidas para pH12.

O elevado aumento da biodegradabilidade obtido nesse estudo foi possivelmente causado pelas modificações na estrutura molecular e/ou redução da toxicidade durante a aplicação de ozônio. A redução nas frações de peso molecular mais elevado durante a oxidação foi um fator importante para a geração de um efluente mais facilmente biodegradável demonstrado pelas análises da razão DBO₅/DQO.

CONCLUSÕES

Foram utilizadas diferentes doses de ozônio para o tratamento do efluente de extração alcalina sob dois valores iniciais de pH (12 e 7). Esse estudo mostrou que a ozonização sob condições iniciais neutras foi mais efetiva do que sob condições alcalinas no aumento da qualidade do efluente e na geração de compostos mais facilmente biodegradáveis. A aplicação de 10 mmol de ozônio por litro de efluente foi suficiente para alcançar aumento na biodegradabilidade de 130% e 200% sob pH inicial 12 e 7, respectivamente. A cor foi reduzida em 48% sob pH inicial 12 e em 60% sob pH 7, indicando a reação seletiva do ozônio com os compostos orgânicos, particularmente aqueles de elevado peso molecular. O uso de ozônio resultou em significativa redução nas frações de elevado peso molecular do efluente de extração alcalina. Mais de 80% dos compostos orgânicos com peso molecular superior a 5 Kg.mol⁻¹ foram removidos durante a aplicação de ozônio.

Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar seu agradecimento ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado concedida a Daniel R. Medeiros (Processo 20033/2006-8), ao Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) pelo financiamento desta pesquisa e à indústria Howe Sound Pulp and Paper pelo fornecimento do efluente. ▲

molecular weight greater than 5 Kg mol⁻¹. Similarly, the ozone dose of 17 mmolO₃/L_{ww} at pH 7 decreased about 87% of the highest molecular weight range. Regardless of the ozone dose applied, the reduction was greater for higher molecular weight fractions. Similar to the observations made for color removal and BOD₅/COD enhancement, initial pH 7 seemed to bring about more effective utilization of ozone, especially at lower ozone dosage. As shown in Figures 7(a) and (b), at an ozone dosage of 4.2 mmolO₃/L_{ww} more significant reductions of organics were obtained at pH 7 compared those obtained for pH 12.

The high biodegradability improvement obtained in this study was possibly caused by changes in the molecular structure and/or toxicity reduction during ozonation. The reduction in the higher ranges of molecular weight during ozonation played an important role in generating an effluent more easily biodegradable demonstrated by BOD₅/COD ratio analysis.

CONCLUSIONS

Different doses of ozone were used to treat an alkaline bleach plant effluent at two different initial pH values (12 and 7). This study showed that ozonation at initial neutral condition was more effective than at initial alkaline condition in improving the effluent quality and generating more biodegradable compounds. Applying 10 mmolO₃/L_{ww} was capable to achieve a biodegradability improvement of 130% and 200% for initial pH 12 and 7, respectively. Colour was decreased by 48% using an initial pH 12 and by 60% at pH 7, indicating selective reaction of ozone with organic compounds particularly those with higher molecular weight ranges. The use of ozone resulted in a significant reduction of HMW fractions of the alkaline bleach effluent. More than 80% of the organic compounds with molecular weight higher than 5 Kg mol⁻¹ were removed during the application of ozone.

Acknowledgements:

The grant awarded to Daniel R. Medeiros (Process 20033/2006-8) by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Brasil, is gratefully acknowledged, as is Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for funding of this research. We also would like to thank Howe Sound Pulp and Paper for supplying the wastewater. ▲

REFERÊNCIAS / REFERENCES

- Alvares, A.B.C., Diaper, C., Parsons, S.A. (2001). *Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewater – a review*. Environmental Technology. 22 409-427.
- APHA, AWWA, and WEF. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th edition). American Public Health Association: Washington, DC, 1998.
- Bailey, P.S. *Ozonation in Organic Chemistry*. V.I. Academic Press: New York, 1982.
- Balcioglu, I.A., Saraç, C., Kivilcimdan, C., Tarlan, E. (2006). *Application of ozonation and biotreatment for forest industry wastewater*. Ozone: Science and Engineering. 28 431-436.
- Bijan, L., Mohseni, M. (2005). *Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds*. Water Research. 39 3763-3772.
- CPPA *Standard Testing Method H.5: Colour of Pulp Mill Effluents*. Technical Section Standard Test Methods, CPPA: Montreal, 1993.
- Dahlman, OB, Reimann, AK, Stromberg, LM, Morck, RE. (1995). *High molecular weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching*. TAPPI J. 78(12) 99-109.
- Kerk, A., Bekbolet, M., Saatci, A.M. (2004). *Effects of oxidative treatment techniques on molecular size distribution of humic acids*. Water Science and Technology. 49(4) 7-12.
- Kunz, A., Mansilla, H., Durán, N. (2002). *A degradation and toxicity study of three textile reactive dyes by ozone*. Environmental Technology. 23 911-918.
- Langlais, B., Reckhow, D., Brink, D.R. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers: Clealsea Mich, 1991.
- Mantzavinos, D., Psillkis, E. (2004). *Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 79(5) 431-454.
- Mao, H, Smith, DW. (1995). *Toward elucidation mechanism and kinetics of ozone decolorization and Dechlorination of pulp mill effluents*. Ozone Science and Engineering. 17 419-448.
- Morais, A.A., Mounteer, A.H., Silveira, D.S.A. (2007). *Improvement of eucalyptus bleached kraft pulp effluent through combined ozone-biological treatment*. O Papel. 67(12) 83-95.
- Pelekani, C., Newcombe, G., Snoeyink, V.L., Hepplewhite, C., Assemi, S., Beckett, R. (1999). *Characterization of natural organic matter using high performance size exclusion chromatography*. Environmental Science and Technology. 33(16) 2807-2813.
- Pokhrel, D, Viraraghavan, T. (2004). *Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review*. Science of the Total Environment. 333 37– 58.
- Rosa, J. *Avaliação da atividade metanogênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaios de curta duração com salmonella typhimurium - teste de AMES*. São Carlos. Escola de Engenharia de São Carlos, USP. 1997.
- Scott, J.P.; Ollis, D.F. (1995). *Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations*. Environmental Program. 14 88-103.
- Wang, F., Smith, D.W., Gamal El-Din, M. (2006). *Aged raw landfill leachate: Membrane fractionation, O₃ only and O₃/H₂O₂ oxidation, and molecular size distribution analysis*. Water Research. 40 463-474.
- Wang, R, Chen, CL, Gratzl, JS. (2004). *Dechlorination and decolorization of chloro-organics in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes*. Bioresource Technology. 94 267-274.
- Welander, T., Lofqvist, A., Selmer, A. (1997). *Upgrading aerated lagoons at pulp and paper mills*. Water Science and Technology. 35(2-3) 117-122.