



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



CLAUDIO EDUARDO SCHERER

Integração de Processos para Tratamento de Efluente da Indústria
Madeireira de Produção de Laminados: Processos de Oxidação
Avançada e Biorremediação Fúngica

DISSERTAÇÃO

Pato Branco
2022

CLAUDIO EDUARDO SCHERER

Integração de Processos para Tratamento de Efluente da Indústria
Madeireira de Produção de Laminados: Processos de Oxidação
Avançada e Biorremediação Fúngica

Integration of Processes for Effluent Treatment from the Wood Laminate
Production Industry: Advanced Oxidation Processes and Fungal
Bioremediation.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” – Área de conhecimento: Biotecnologia.

Professor Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Pato Branco
2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



CLAUDIO EDUARDO SCHERER

**INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA
MADEIREIRA DE PRODUÇÃO DE LAMINADOS: PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA E
BIORREMEDIAÇÃO FÚNGICA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 21 de Março de 2022

Prof. Marcio Barreto Rodrigues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profª Erica Simplicio De Souza, Doutorado - Universidade do Estado do Amazonas (Uea)

Prof. Mario Antonio Alves Da Cunha, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 21/03/2022.

AGRADECIMENTOS

À Comissão de Seleção turma 2019/1 do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (PPGTP) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), tendo como coordenador do programa o Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira pela oportunidade a mim concedida de cursar este mestrado.

À minha mãe que compartilhou comigo de todos os momentos bons e ruins desta trajetória em mais esta fase da minha vida, me incentivando, apoiando, sofrendo e comemorando minhas alegrias e frustrações, mesmo a distância, cada degrau da subida e superação deste desafio que foi a conclusão deste curso e conquista deste título que compartilho contigo minha mãe.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues, sou grato inicialmente e sinceramente por me aceitar e seguir como seu orientado até a conclusão deste trabalho, sou grato ainda por todos os conhecimentos que compartilhou comigo, por me incentivar e apoiar, por me “mostrar” que apesar de todas as adversidades que encontramos juntos no decorrer do desenvolvimento desta pesquisa, fundamentado na persistência eu prevaleceria alcançando a conclusão deste mestrado. Gratidão pela paciência que teve comigo, tendo você como orientador, evoluí não só em conhecimentos como pesquisador e químico mas sobretudo como ser humano.

Ao Prof. Dr. Prof Mario Antonio Alves Da Cunha, sou grato pelo compartilhamento de seus conhecimentos como Prof. nas disciplinas de Tecnologia de Bioprocessos e Metodologia Científica, agradeço de modo geral por todas suas contribuições para a conclusão deste trabalho.

À Prof^a. Dra. Erica Simplicio De Souza, por sua atenção, participação e toda sua contribuição na conclusão deste trabalho.

À Prof^a. Dra Marina L. Mitterer Daltoé, coordenadora do programa até a conclusão deste curso, por toda sua atenção, apoio e compreensão.

Aos colegas de curso, Gabriel Lopes, Jilvana Bárbara Walter, João Felipe Rocha Santiago, ao colega do Laboratório de biotecnologia (N009), Eduardo da Silva Pereira Ronning, graduando no curso Bacharel em Química e bolsista de

iniciação científica da fundação araucária, agradeço a todos pelas contribuições prestadas no desenvolvimento deste trabalho.

Sou grato aos professores da Coordenação de Química – COQUI, por toda atenção, parceria e conhecimentos compartilhados.

À direção da empresa CDS Compensados de Coronel Domingos Soares – PR, pela gentileza em ceder o efluente utilizado nas análises deste estudo.

Ao Laboratório de Qualidade Agroindustrial – LAQUA e à Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco, pelas análises procedidas e resultados fornecidos, sendo que os mesmos enriqueceram a pesquisa e dissertação de um modo geral.

DEDICATÓRIA

Dedico a conclusão deste curso, fase e título de mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, voltada a área de conhecimentos em Biotecnologia à minha amada mãezinha, que esteve sempre “presente” apesar da distância que nos separa fisicamente por ter compartilhado comigo de todos os momentos bons e ruins no decorrer do desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

SCHERER, Claudio Eduardo. **Integração de Processos para Tratamento de Efluente da Indústria Madeireira de Produção de Laminados: Processos de Oxidação Avançada e Biorremediação Fúngica**. 2022. 78f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2022.

Em função da importância econômica da atividade madeireira para a região sul do Brasil aliada ao potencial impactante das águas residuárias geradas no processo de laminação de madeira bruta, tornam-se fundamentais os estudos de caracterização e tratamento destes efluentes. Neste contexto, este estudo foi voltado para a caracterização e avaliação do potencial de uma combinação de estratégias de tratamento para a remoção de compostos fenólicos, cor e ecotoxicidade de efluente proveniente de uma indústria madeireira de Produção de Laminados situada no sudoeste do Paraná. A caracterização de uma amostra do efluente da laminação de pinus da espécie *Pinus taeda* L. coletada confirmou o potencial impactante do efluente, com destaque para o elevado conteúdo de compostos fenólicos (1.530 ± 50 mg/L), cor (2.159 ± 30 unidades), significativa toxicidade aguda (63 % de mortalidade de *A. salina*) e baixa biodegradabilidade ($DBO_5/DQO=0,53$) podendo, se eventualmente lançado em corpos receptores, causar irreversíveis e deletérios efeitos à microbiota aquática. As estratégias de tratamentos estudados neste trabalho foram a ozonização catalítica mediada por material catalítico ferroso a base de carepas de aço e um processo biológico com fungos da espécie *Pleurotus florida*, tendo estes sido avaliados de forma isolada (individual) e integrados sequencialmente da seguinte forma: ozonização catalítica >> processo biológico e de forma inversa. Conforme esperado, os melhores resultados foram obtidos pela aplicação da sequência “ozonização catalítica >> processo biológico” em função do processo de pré-decomposição de compostos recalcitrantes pela ação química da ozonização catalítica, que converteu estes compostos em biodegradáveis, isto facilitou a ação do processo biológico e resultou em reduções de 96,2% nas concentrações de lignina solúvel, 93,3% em unidades de cor, mais de 99% na redução de fenóis totais, além de baixa taxa de mortalidade de *Artemia salina* ($\approx 10\%$). Tratamentos isolados realizados por processos químicos ou biológicos não

apresentaram eficiência satisfatórias, sugerindo que, na integração de processos o uso da ozonização catalítica preliminarmente ao processo biológico, apresenta maiores vantagens para a remediação do efluente em estudo.

Palavras chave: Sistema Integrado de Tratamento, Efluente Lignocelulósico, Fungos *Pleurotus*, Processos Oxidativos Avançados

ABSTRACT

SCHERER, Claudio Eduardo. **Integration of Processes for Effluent Treatment from the Wood Laminate Production Industry: Advanced Oxidation Processes and Fungal Bioremediation.** 2022. 78f. Dissertation (Master in Chemical and Biochemical Processes Technology) – Federal Technological University of Paraná, Pato Branco, PR, 2022.

Due to the economic importance of the wood industry for the southern region of Brazil, combined with the potential impact of wastewater generated in the process of lamination of raw wood, studies on the characterization and treatment of these effluents are essential. In this context, this study aimed at the characterization and evaluation of the potential of a combination of treatment strategies for the removal of phenolic compounds, color and ecotoxicity of effluent from a wood laminate industry located in southwestern Paraná. The characterization of a sample of the effluent from the pine lamination of the species *Pinus taeda* L. collected confirmed the impacting potential of the effluent confirmed the potential impact of the effluent, with emphasis on the high content of phenolic compounds ($1,530 \pm 50$ mg/L), color ($2,159 \pm 30$ units), significant acute toxicity (63% mortality of *A. salina*) and low biodegradability (BOD/COD=0.53), which, if eventually released into receiving bodies, can cause irreversible and deleterious effects to the aquatic microbiota. The treatment strategies studied in this work were catalytic ozonation mediated by ferrous catalytic material based on steel scale and a biological process with fungi of the species *Pleurotus florida*, which were evaluated in an isolated (individual) way and sequentially integrated as follows: ozonation catalytic >> biological process and vice versa. As expected, the best results were obtained by applying the sequence "catalytic ozonation >> biological process", as a function of the pre-decomposition process of recalcitrant compounds by the chemical action of catalytic ozonation, which converted these compounds into biodegradables, this facilitated the action of the biological process and resulted in reductions of which resulted in reductions of 96.2% in soluble lignin concentrations, 93.3% in color units, more than 99% in total phenols reduction, in addition to a low mortality rate of *Artemia Salina* ($\approx 10\%$). Isolated treatments performed by chemical or biological processes did not present satisfactory efficiency, suggesting that, in the integration of processes, the use of

catalytic ozonation preliminarily to the biological process, presents greater advantages for the remediation of the effluent under study.

Keywords: Integrated Treatment System, Lignocellulosic Effluent, *Pleurotus* Fungi, Advanced Oxidative Processes

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.2 Efluente gerado pelo processo de laminação de toras de madeira.....	17
3.3 Leis Ambientais para despejo de efluentes	20
3.4 Biorremediação de efluentes lignocelulósicos por ação fúngica	21
3.4.1 Biodegradação da lignina	21
3.4.2 Tratamento fúngico de efluentes lignocelulósicos	25
3.4.3 Efeitos do pH, temperatura e indutores em cepas fúngicas	27
3.5 Processos oxidativos avançados (POA's)	27
3.6 Ozonização Catalítica.....	30
3.6.1 Química do ozônio	30
3.6.2 Aplicações do ozônio em processos de ozonização direta e indireta.....	31
3.6.3 Ozonização catalítica	32
3.6.4 Catalisadores Heterogêneos obtidos a partir de Resíduos Industriais	33
3.6.5 Associação de catalizadores O_3/Fe^{2+}	35
4.1 Fluxograma das atividades realizadas durante a execução do projeto	38
4.2 Coleta (2021) e caracterização do efluente	39
4.2.1 Análise de pH.....	39
4.2.2 Fenóis totais	39
4.2.3 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO).....	40
4.2.4 Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	40
4.2.5 Razão de Biodegradabilidade DBO ₅ /DQO	41
4.2.6 Análise de cor	41
4.2.7 Determinação do teor de lignina klason solúvel	41
4.2.8 Espectroscopia Ultra Violeta – Visível (UV-Vis)	42
4.3 Seleção de fungo e preparação de pré -inóculo	42
4.3.1 Cepas fúngicas.....	42
4.3.2 Estudo e avaliação do melhor meio para obtenção do pré-inóculo	42
4.3.3 Preparação do pré-inóculo	43
4.3.4 Transferência do micélio de <i>P. florida</i> das placas para o efluente diluído.	43
4.4 Tratamento Biológico.....	44

4.4.1 Biotratamento do efluente em agitador orbital (<i>Shaker</i>)	44
4.4.2 Ensaio de adsorção por biomassa estéril.....	45
4.5 Tratamento do efluente em reatores de bancada	45
4.5.1 Montagem e teste de Biorreator para tratamento integrado	45
4.5.2 Reator para tratamento químico de efluente em sistema isolado	46
4.6 Determinação da ecotoxicidade por ensaios com organismos vivos <i>Artemia salina</i>	48
4.7 Caracterização do material catalítico – carepas de aço.....	48
4.7.1 Difração de raios x (DRX)	48
4.7.2 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)	48
4.7.3 Determinação de Fe ⁺² , Fe ⁺³ e Fe Total	49
4.8 Determinação de ozônio residual em meio aquoso	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 Caracterização físico química do efluente bruto e tratado	50
5.2 Seleção de fungos do gênero <i>Pleurotus</i> para estudo de integração com processo químico.....	51
5.3.1 Ensaio preliminares em reator integrado	52
5.3.2 Estudos de tratabilidade de efluentes da indústria de compensados de madeira	54
5.4 Caracterização do Material Catalítico – Carepas de Aço	58
5.4.1 Difração de Raios X (DRX)	58
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
7. PROPOSTAS DE ATIVIDADES COMPLEMENTARES E OBSERVAÇÕES RELEVANTES	60
8. REFERÊNCIAS.....	60
9. ANEXO.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Indicadores dos principais produtores mundiais de painéis de madeira em 2018 e suas ordens de produção em milhões de m ³	16
Figura 2. Esquema da composição química da madeira	17
Figura 3. Estrutura sugerida de uma molécula de Lignina	18
Figura 4. Monômeros formadores da lignina – álcoois <i>p</i> -Cumarílico, coniferílico e sinapílico	18
Figura 5. Reações de decomposição da lignina por ataques de enzimas lignolíticas oxidativas	23
Figura 6. Esquema de um gerador de ozônio.....	31
Figura 7. Fluxograma dos procedimentos realizados durante execução dos experimentos.....	38
Figura 8. Micélios Recortados em Erlenmeyer com Efluente Diluído e Pellets com 10 Dias	44
Figura 9. Esquema de Sistema Integrado de Tratamento em Biorreator de Bancada	46
Figura 10. Esquema do Reator Químico de Bancada Utilizado como Sistema Parcial de Tratamento	47
Figura 11. Reator integrado com zonas química (1-2) e biológica (3).....	53
Figura 12. Resultados estatísticos para testes de ecotoxicidade	55
Figura 13. Reator utilizado em pré–teste para avaliação da decomposição do composto azul indigo em solução por ozonização catalítica com carepas de aço	68
Figura 14. Poços teste e sistema utilizado para obtenção de organismos de <i>A. salina</i>	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resolução Conama 430/2011 para lançamento de efluentes industriais tendo em vista seu Fator de Toxicidade.....	20
Tabela 2. Padrões CEMA nº 72/2009 para lançamento de efluentes industriais líquidos gerados por processamento de papel e celulose.....	21
Tabela 3. Aplicação da ozonização direta na degradação de poluentes orgânicos..	31
Tabela 4. Tratamento de poluentes orgânicos por ozonização indireta	32
Tabela 5. Caracterização físico-química e ecotoxicológica do efluente bruto proveniente da laminação de madeira	50
Tabela 6. Crescimento radial de fungos do gênero <i>Pleurotus</i> em meios de cultura diversos.....	51
Tabela 7. Respostas operacionais obtidas em condições de teste com bioreator integrado	52
Tabela 8. Desempenho de diferentes processos para tratamentos dos efluentes gerados para processar a laminação da madeira	57
Tabela 9. Valores de DQO verificados nas amostras de efluentes bruto e tratados..	70
Tabela 10. Quantificação de (Fe) determinados por método espectrofotocolorimétrica em amostras de efluente tratadas por processo integrado biológico x químico.....	71

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Resultados analíticos obtidos a partir da caracterização de amostras de efluentes brutos e tratados	54
Gráfico 2. Difratoograma de raios-x de amostras de carepas de aço antes e após utilização	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	American Public Health
DBO ₅	Demanda de Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
pH	Potencial Hidrogênionico
PIB	Produto Interno Bruto
U	Quantidade da enzima que resulta em certa quantidade de atividade enzimática
SI	Sistema Internacional de Unidades
LPM	Litro Por Minuto

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
mg O ₂ L ⁻¹	Miligrama de oxigênio dissolvido por Litro
mg O ₃	Miligrama de ozônio
°C	Grau Celsius
mL	Mililitros
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro(III)
g	Gramas
Mol.L ⁻¹	Mol por litro
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
nm	Nanômetro
Rpm	Rotação por minuto
O ₂	Óxigênio
O ₃	Ozônio
Cu	Cobre
Ag	Prata
Ni	Níquel
Fe	Ferro
Au	Ouro
Pt	Platina
mM	milimol (10 ⁻³)
μM	micromolar (10 ⁻⁶)
CuSO ₄	Sulfato de Cobre
TiO ₂	Dióxido de titânio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
MgO	Óxido de Magnésio
SiO ₂	Dióxido de Silício
ZrO ₂	Dióxido de Zircônio

1. INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais provocados pelo descarte descontrolado de efluentes tóxicos, sintéticos e industriais em corpos hídricos promovem elevação diária dos níveis de contaminação, atingindo não somente espécies aquáticas, mas alcançando também a água que bebemos. Tal problemática tem relação com a baixa eficiência de tratamentos tradicionais ou convencionais como os sistemas de transferência de fase fundamentados em sedimentação, floculação, coagulação ou os sistemas biológicos fundamentados em lagoas de estabilização e similares, os quais são considerados absolutamente ineficientes para o tratamento de efluentes que contenham compostos considerados persistentes. Nesse contexto, efluentes industriais lignocelulósicos são reconhecidos por conterem entre outros compostos a lignina, a qual, fazendo parte da complexa estrutura da madeira confere entre outras funções, dureza, mas que, por outro lado, junto ao efluente, pode elevar seu potencial impactante devido principalmente a sua elevada persistência e potencial ecotoxicológico.

A importância econômica da indústria madeireira de produção de compensados aliada a ausência de tecnologias eficientes de tratamento de efluentes contaminados com compostos de natureza lignocelulósica tem motivado pesquisadores ao estudo, otimização e integração de diferentes metodologias de tratamento, incluindo processos emergentes como sistemas de biorremediação fúngica e processos oxidativos avançados, assim como a integração destes.

Dentre os organismos mais hábeis para a degradação de compostos de natureza lignolítica destacam-se os fungos de degradação branca (*white rot fungi*) já bastante empregados em estudos de tratamento de efluentes da indústria madeireira como licor negro, efluente kraft, ECF, entre outros, sendo as principais limitações deste tipo de bioprocessos, as dificuldades para operar com elevadas cargas orgânicas, sensibilidade a cargas de choque além da necessidade de altas taxas de transferência de oxigênio.

Os processos de oxidação avançada representam outro grupo de tecnologias que têm sido amplamente investigadas para o tratamento de efluentes contaminados como compostos lignolíticos, sendo atualmente consideradas mais promissoras aquelas que agregam simplicidade operacional com a típica eficiência proporcionada pela ação oxidante das espécies reativas de oxigênio (Ero), especialmente o radical

hidroxila. Dentro deste contexto, incluem-se os processos fotocatalíticos (TiO₂/UV, ZnO/UV), sistemas do tipo Fenton e Ozonólise catalítica, sendo que esta última destaca-se pela possibilidade do uso de oxigênio atmosférico como fonte para produção de ozônio seguida de sua respectiva conversão catalítica em espécies reativas de oxigênio úteis para uma efetiva degradação de compostos lignínicos. Outra vantagem deste processo está relacionada com a possibilidade de uso de fontes alternativas de ferro como mediadores catalíticos (por exemplo, resíduos siderúrgicos e metalúrgicos) para a produção de Eros. É relevante salientar ainda que as espécies reativas de oxigênio como o radical hiroxila, possuem tempo de meia vida significativamente curtos e que em função da sua conversão em oxigênio molecular dissolvido (quando em excesso e não reagente) possuem reduzido efeito residual deletério. Como desvantagem, destaca-se também a dificuldade em depurar efluentes com elevada carga orgânica.

Estratégias de integração de processos oxidativos avançados e biológicos tendem a utilizar as vantagens características individuais típicas de forma a maximizar a eficiência global. Como regra geral, sistemas capazes da degradação de espécies químicas biorecalcitrantes ou de elevar a biodegradabilidade do efluente são utilizados preliminarmente, por outro lado tais processos também podem ser úteis e eficientes como tratamento terciário realizando a degradação de compostos orgânicos residuais oriundos do processo biológico, sendo que a identificação da melhor combinação de processos deve idealmente, levar em consideração indicadores de eficiência de degradação de espécies refratárias e tóxicas como fenol, lignina solúvel e toxicidade aguda.

Baseado nestas premissas, o presente estudo teve como finalidade avaliar a eficiência da utilização de materiais de baixo custo (rejeitos da indústria metalúrgica, raspas de laminação da produção de aço) em processo de oxidação avançada do tipo ozonização catalítica heterogênea em combinação com processos de biorremediação utilizando-se fungos do gênero *Pleurotus* para o tratamento de efluente da indústria de laminação de madeira.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a Integração de Ozonização Catalítica e Biorremediação Fúngica para Tratamento de Efluente da Indústria Madeireira de Produção de Laminados

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química e eco toxicológica do efluente antes e após os tratamentos.
- Selecionar fungos de degradação branca (*Pleurotus ostreatus* e *Pleurotus florida*) para o tratamento biológico do efluente;
- Montar um Sistema Reacional Compatível com Processo de Oxidação Avançada e Sistema Biológico;
- Realizar o tratamento do efluente da indústria madeireira empregando os seguintes processos: Tratamento químico (POA's - Fe/O₃); Tratamento biológico; Tratamentos integrados químico vs biológico e biológico vs químico.
- Caracterizar amostras de material catalítico a base de escória ou carepas de laminação de aço processado.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

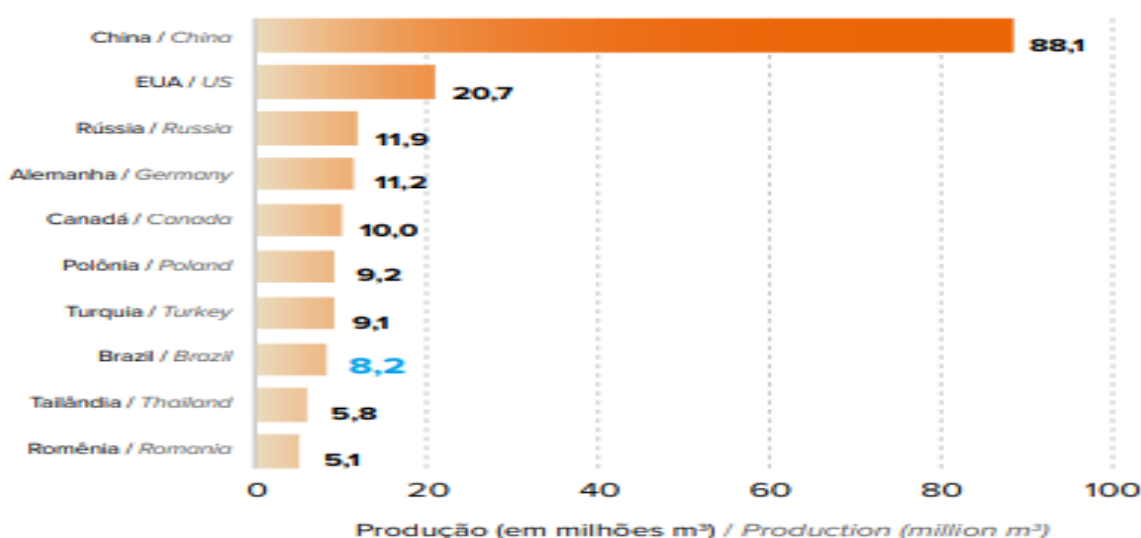
3.1 *Pinus* como matéria prima para a produção de lâminas

As áreas de reflorestamento desta espécie concentram-se na região sul do Brasil, onde o clima temperado e o inverno gelado em alguns anos não afetam seu desenvolvimento, assim os Estados do Paraná e Santa Catarina detém o maior número de empresas que processam esta matéria prima. Esta é a espécie de maior procura e cultivo destinada a indústria de madeira processada mecanicamente (FERON, G.L., 2016).

A demanda de consumo no Brasil, que em 2015 era de 236 milhões de m³, para 2020, tem previsão de alcançar a margem de 376 milhões m³. Deste montante aproximadamente 55,5% são utilizados como madeira serrada, 19,64% na produção de celulose e papel e na produção de painéis 16,15% (TAVARES, E.L., 2017).

As plantações de pinus na região sul do Brasil ocupam 1,6 milhão de hectares onde 42% são de plantações no Paraná, Santa Catarina detém 34% da área de produção e o Rio Grande do Sul compõem 8% da área cultivada. A produção de painéis de madeira com 8,2 milhões de m³, teve um aumento de 2,8% entre os anos 2017-2018, o segmento está em 8º lugar no ranking dos maiores produtores a nível mundial (IBÁ, 2019). A Figura 1 dispõe de indicadores que apresentam os principais produtores mundiais e suas respectivas ordens de produção em m³.

Figura 1. Indicadores dos principais produtores mundiais de painéis de madeira em 2018 e suas ordens de produção em milhões de m³



Fonte: (IBÁ, 2019)

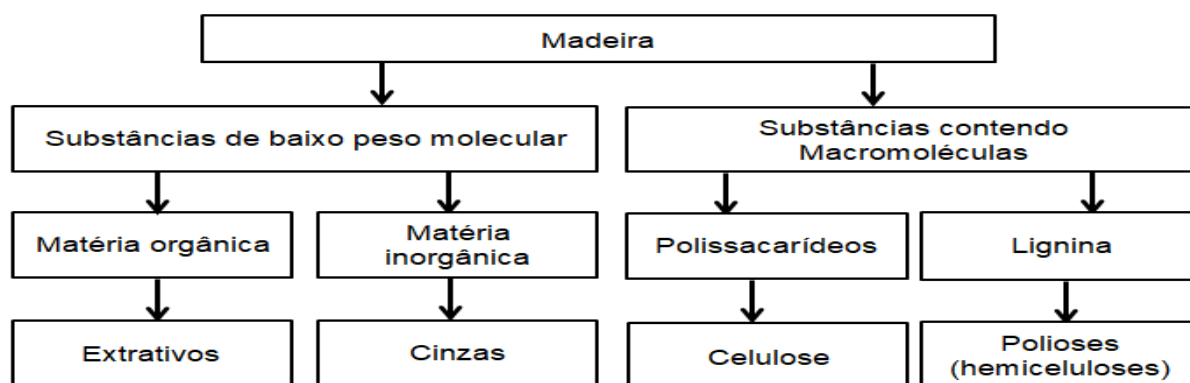
O setor madeireiro produtor de pisos laminados e painéis de madeira, papel, celulose, madeira serrada e carvão vegetal teve crescimento de 13,1% e em 2018 se comparado com o ano de 2017, isso representa uma participação de 1,3% do PIB e 6,9% do PIB industrial. Com relação as exportações, o crescimento do setor segue sendo impulsionado pela alta de 24% entre os anos 2017-2018, o que representou 12,5 bilhões em negociações. No mesmo período, a celulose brasileira atingiu recorde no mercado externo, sendo destaque como maior exportador desse insumo. A geração de empregos diretos também teve alta de quase 1%, o que representou 513 mil, esta massa contratual impactou cerca de 3,8 milhões de pessoas direta e indiretamente (IBÁ, 2019).

3.2 Efluente gerado pelo processo de laminação de toras de madeira

O processo prévio de cozimento das toras, visa o amolecimento das fibras da madeira, que resulta em melhor qualidade além da minimização de falhas ou fendas durante o processo de laminação. O efluente é gerado a partir do cozimento das toras por banho de vapor em estufas, varia de 6 a 8 horas alcançando temperaturas de até 160°C. As cargas orgânicas presentes na madeira, que podem ser removidas parcialmente neste processo, podem conter compostos químicos em concentrações médias de 40-45% de celulose, hemicelulose 15 -30%, lignina 20-32% (FERON, G.L., 2016), além de extrativos de madeira 1-5%, que correspondem a proporção de óleos essenciais, resinas fenóis, taninos, ácidos graxos, corantes e terpenos que dão a madeira características como: aroma, cor, gosto e outras mais (TRIBOT, A. et al. 2019).

Para argumentar sobre os compostos químicos da madeira, é necessário distinguir entre os compostos da parede celular macromolecular celulose, polioses(hemiceluloses) e lignina, presentes em todas as madeiras. Em menores proporções, estão compostos de baixo peso molecular(extrativos e substâncias minerais) que geralmente estão relacionadas a tipos especiais de madeira e quantidade. As proporções e a composição química da lignina e polioses variam entre madeiras duras e macias, mas a celulose se apresenta como um componente uniforme em todas as madeiras (FENGEL, D. p.26, 1989). O esquema apresentado na Figura 2 mostra os compostos químicos normalmente existentes em madeiras.

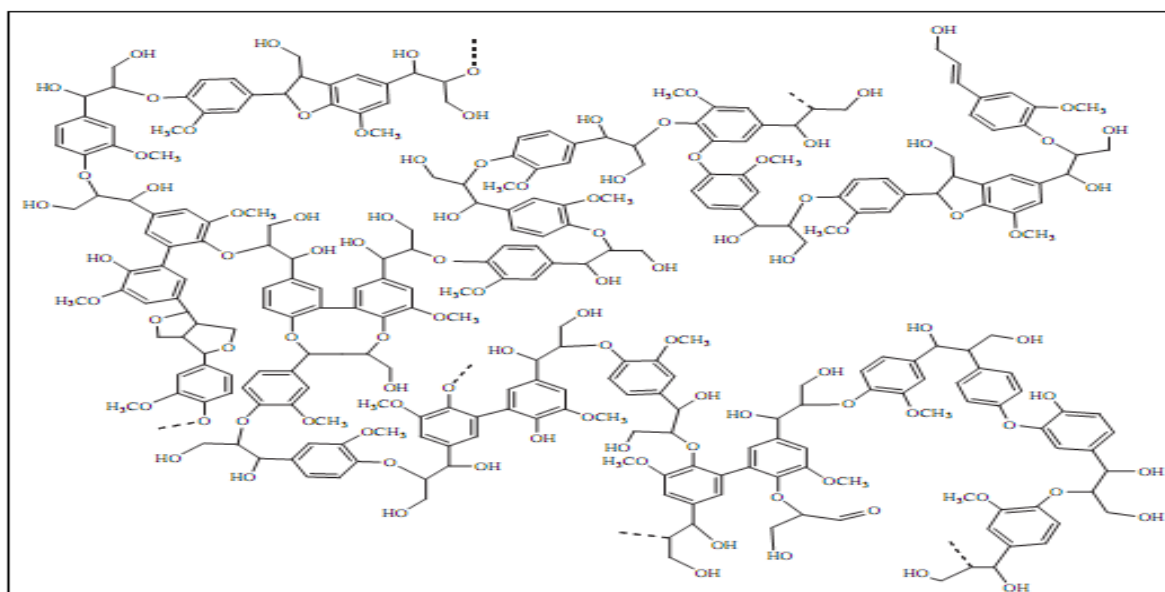
Figura 2. Esquema da composição química da madeira



Fonte: Adaptado de (FENGEL, D., p.26, 1989)

A Figura 3 sugere uma estrutura molecular de um tipo genérico da lignina de madeira macia. A molécula de Lignina em madeiras duras difere principalmente na existência de grupos metoxi ($-OCH_3$) considerando que existam outros tipos variantes, que existem devido a variação da polimerização de outros compostos que são responsáveis pela classificação das lignina, sendo isto abordado na sequência do desenvolvimento.

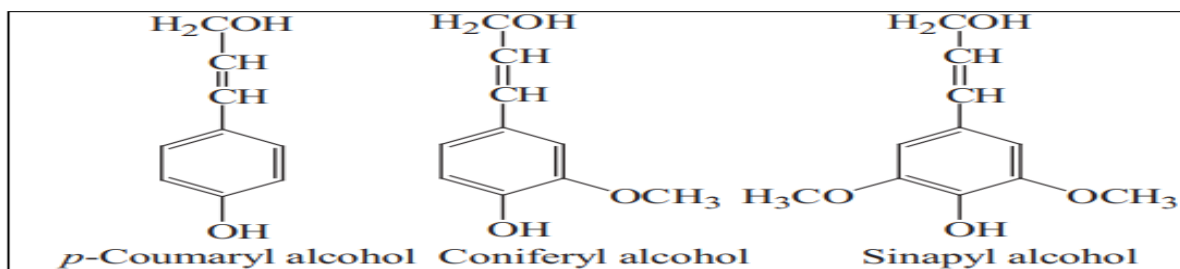
Figura 3. Estrutura sugerida de uma molécula de Lignina



Fonte: (EK, M. et al., 2009, p.122)

A classificação das ligninas é dada pela polimerização de três principais tipos de monômeros chamados *monolignols*, compostos responsáveis pela caracterização da classificação das ligninas que são diferenciados pelo número de grupos metóxi anexados ao anel aromático, as moléculas são apresentados nomeadamente na Figura 4 a seguir.

Figura 4. Monômeros formadores da lignina – álcoois *p*-Cumarílico, coniferílico e sinapílico



Fonte: (EK, M. et al., 2009, p.123)

São quatro as funções biológicas da Lignina nas plantas: 1^a) Fornecer rigidez às paredes celulares; 2^a) Funcionar como cola para diferentes células unindo tecidos na madeira; 3^a) Promover efeito hidrofóbico à parede celular; 4^a) Fazer a proteção da madeira contra a degradação microbiana (EK, M. et al., 2009, p.124,125).

O efluente gerado no processo da produção de papel via polpação Kraft remove a lignina da madeira junto a outros extrativos pela utilização de aditivos químicos em processo de digestão sob elevadas temperaturas, 170-180 °C, que vão atacar e quebrar suas ligações separando-a das fibras, hemiceluloses e celuloses. Até a obtenção do produto final, um papel de boa qualidade, vários processos subsequentes são procedidos, conseqüentemente uma ampla variedade de compostos tóxicos são gerados e compõem este tipo de efluente (SINGH, A.K et al. 2021). Como já foi abordado no início deste tópico, o efluente gerado por cozimento da madeira em processo prévio para processamento mecânico e obtenção de lâminas, possui uma variedade de compostos químicos que compõem a carga orgânica da madeira como celulose, hemicelulose, lignina além de extrativos como óleos essenciais, resinas fenóis, taninos, ácidos graxos, corantes e terpenos que ao serem lançados sem tratamento podem provocar alterações físico-químicas catastróficas em corpos hídricos receptores (FERON, G.L., 2016).

O potencial poluente do efluente gerado pelo processo de cozimento da madeira relatado por Heinz et al. (2019) tem como base as características físico-químicas dos seguintes parâmetros: DQO: 12,192 mg O₂/L; DBO₅: 8,849 mg O₂/L; Razão de biodegradabilidade DBO₅/DQO: 0,72, Unidades de cor (U.C) com 8.333; Carga de fenóis totais com 1.220 mg/L; O teor de sólidos totais no efluente foi de 18,45 gL⁻¹. Para o mesmo tipo de efluente Aguiar et al. (2009) relataram valores semelhantes com DQO: 12,477 mg O₂/L; DBO₅: 8,450 mg O₂/L; Razão de biodegradabilidade DBO₅/DQO: 0.6 e Unidades de cor (U.C) com 9849.

O efluente gerado por indústrias de produção de papel, em processos de branqueamento por polpação Kraft-oxigênio estudado por Silva, É. S., (2005), apresentou as seguintes características físico-químicas: 1555 ± 21 mg/L de DQO, 16,5 ± 0,4 mg/L de fenóis totais, 450 ± 6 unidades de cor, o teor de sólidos totais foi de 3,6 ± 0,1 g/L, com 2,14 ± 0,07 g/L correspondendo a cinzas. Além destes parâmetros, foi relatado ainda após procedimento de hidrólise ácida dos sólidos a detecção de 2,8 ± 0,1% de xilose, 0,08 ± 0,01% de arabinose e 4,9 ± 0,2% e 5,4 ±

0,8% de compostos identificados como lignina klason solúvel e insolúvel em meio ácido, nessa ordem.

3.3 Leis Ambientais para despejo de efluentes

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é um órgão regulamentador de leis e diretrizes que visam proteger o meio ambiente, nela. A Resolução n.357, de 17 de março de 2005, apresenta condições, parâmetros e padrões para gestão e lançamento de efluentes em corpos de água receptores. As alterações e complementações adotadas na Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011 dispõem na Seção II, Art. 16.I, das condições e padrões para o lançamento de efluentes que, sendo provenientes de qualquer fonte poluidora, somente poderão ser lançados em corpo receptor sendo observadas as condições e padrões previstos. O Art. 18 traz como condição que o efluente não pode ter efeitos tóxicos sobre os organismos aquáticos do corpo receptor, tendo que cumprir com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. (BRASIL, 2011). As condições de lançamento de efluentes determinadas pelo CONAMA 430/2011 são apresentadas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Resolução Conama 430/2011 para lançamento de efluentes industriais tendo em vista seu Fator de Toxicidade

Parâmetros	Níveis previstos
pH	entre 5 e 9
Temperatura	< 40 °C
Materiais sedimentáveis	1 mL/L
Óleos Vegetais	50 mg.L ⁻¹
Fenóis Totais	0,5 mg.L ⁻¹

Fonte: (Brasil, 2011)

O Conselho Estadual do Meio Ambiente – CEMA, na Resolução nº 70/2009 com alterações da Resolução CEMA nº 72/2009, dispõe sobre as licenças ambientais, estabelecendo condições e critérios para Empreendimentos industriais. Para o lançamento de efluentes líquidos industriais são estabelecidos padrões determinados no ANEXO 7 desta resolução (BRASIL. Res. nº 70/2009). A Tabela 2

apresenta as disposições legais para lançamento de efluentes industriais provenientes de processamento de papel e celulose.

Tabela 2. Padrões CEMA nº 72/2009 para lançamento de efluentes industriais líquidos gerados por processamento de papel e celulose

Parâmetros	Níveis previstos
DBO ₅	50 mg.L ⁻¹
DQO	300 mg.L ⁻¹
Sulfetos	1,0 mg.L ⁻¹ S
Toxicidade aguda:	FTd para <i>Daphnia magna</i> : 8 (12,5%) FTdbl para <i>Alga</i> : 8 (12,5%)
Toxicidade crônica:	FTd para <i>Scenedesmus subspicatus</i> : 8 (12,5%) FTdbl para <i>Vibrio fischeri</i> : 8 (12,5%)

Fonte: (BRASIL. Res. nº 70/2009)

3.4 Biorremediação de efluentes lignocelulósicos por ação fúngica

Fatores que alteram os perfis dos microorganismos envolvem a competição por substratos e, em caso de contaminação ou utilização de consórcio, isto afeta o processo de biorremediação, influenciando na obtenção de energia, crescimento, variações na temperatura, pH, quebra de nutrientes e nível de toxicidade (SOMMAGGIO, L.R.D. et al. 2018).

A diluição do efluente a ser tratado com microorganismos, diminui a carga tóxica do poluente e garante um eficiente crescimento microbiano e consequentemente uma melhor resultado da biodegradação da lignina. (ASINA, et al. 2017).

3.4.1 Biodegradação da lignina

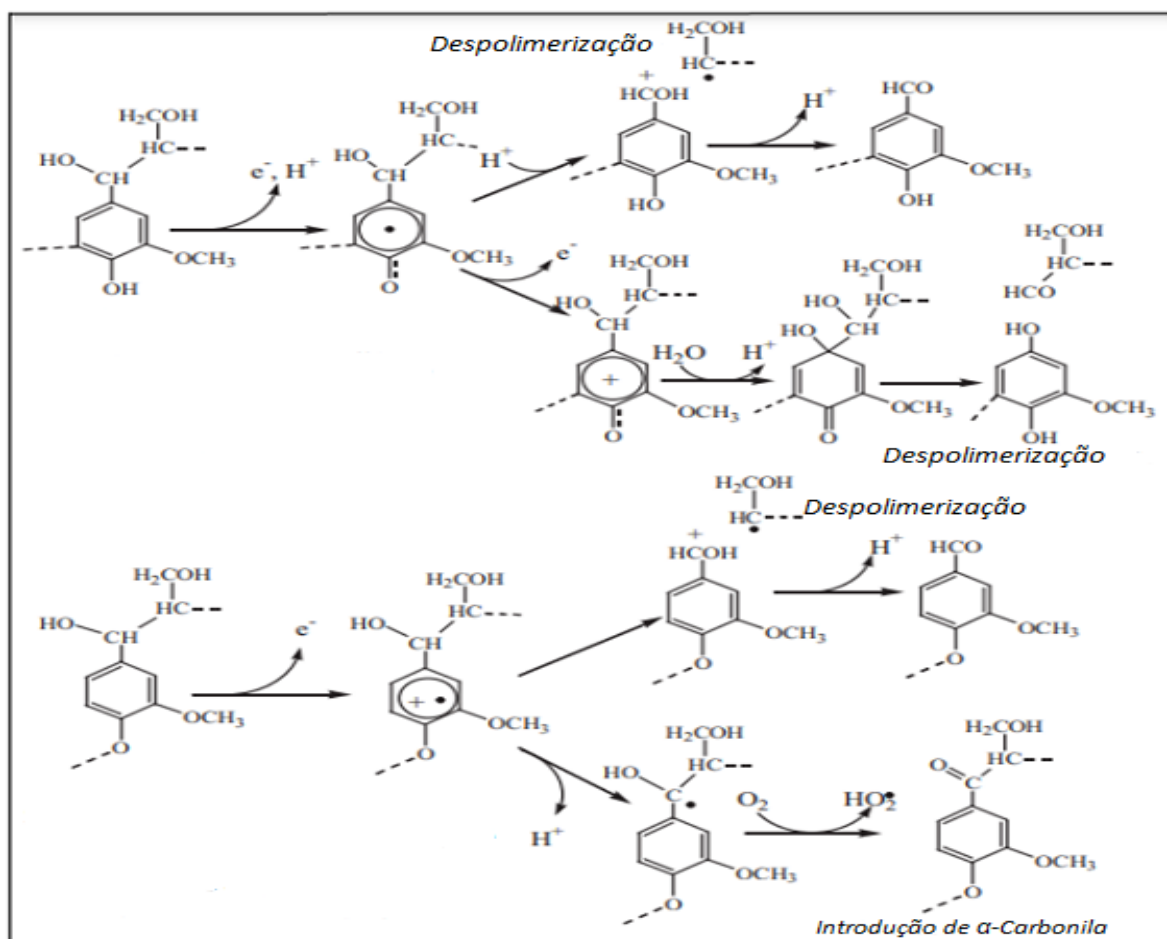
A degradação enzimática da lignina é considerada como um substrato complexo em razão das muitas ligações químicas diferentes, entre elas as racêmicas. Essa dificuldade é superada pelos microorganismos ligno-degradantes através de uma estratégia sofisticada, uma vez em contato direto com as moléculas de lignina promovem a difusão de reagentes mediadores de baixo peso molecular, os mediadores redox (EK, M. et al. 2009. p. 255-256)(LEOTE, 2017 p. 09). São

moléculas orgânicas capazes de sofrer oxidação e redução reversivelmente, agindo freneticamente como lançadeiras elétricas, cuja eficiência é avaliada tendo em vista seu potencial redox padrão (Potencial Formal ou Ponto Médio E^0) situado entre as meias reações de doação e aceitação de elétrons. Piocianina, Fenazina-1-carboxamida e Flavinas (riboflavina e flavina mononucleotídeo) são exemplos de mediadores redox produzidos e excretados por microorganismos degradadores de contaminantes (CHENG, K.Y. et al., 2019), como bactérias, fungos filamentosos, leveduras e algas (HUANG, D. et al., 2017).

Dentre gêneros de fungos filamentosos *Basidiomycota*, *Ascomycota* e *Deuteromycetes* que degradam a madeira, somente os da classe branca (TRIBOT, A. et al. 2019) *Daldinia* (STADLER, 2014), *Hypoxylon* (SIR, E.B. et al., 2016), e *Xylaria*, degradam a lignina com suas unidades fenilpropânicas por secreção de oxidoredutases lignolíticas (TRIBOT, A. et al. 2019).

O termo “Ligninases” se refere a um sinônimo da lignina peroxidase, tratando-se de um grupo de enzimas que pode despolimerizar a lignina de várias maneiras (EK, M., 2009, p.257). Neste grupo estão inclusas as lacases (ABD EL MONSSEF, R.A., et al., 2016) cujo potencial redox, superior a +800 milivolts (MV), superior também em eficiência, quando comparado as lacases produzidas por plantas ou bactérias, lignina peroxidase (LIP) (FALADE, et al. 2017), manganês peroxidase (MNP) (CHOWDARY, et al., 2019) e cellobiose dehydrogenase (CHD) (BANERJEE, et al., 2019), (ZHANG, R. et al., 2019). O esquema da figura 5 representa um modelo de decomposição da lignina por enzimas lignolíticas lacase, lignina peroxidase (LP), manganês peroxidase (MnP) ou mediadores redox.

Figura 5. Reações de decomposição da lignina por ataques de enzimas lignolíticas oxidativas



Fonte: Ek, M. et al (2009, p. 256)

Oxidação de estruturas fenólicas por lacase, MnP, LP ou por um mediador redox (Mn^{3+} etc). Os radicais fenólicos têm vida longa e podem ser ainda mais oxidados. Na reação os elétrons são absorvidos pela ligninase ou pelo mediador redox.

Uma estrutura não fenólica é muito mais difícil de ser oxidada, apenas a LP e possivelmente alguns mediadores redox de lacase são capazes de realizar esta reação, o que resulta na despolimerização desta estrutura (Ek, M. et al 2009, p. 256).

Pérez et al. (2018) estudaram e avaliaram o fungo *Pleurotus ostreatus* como uma das oito linhagens de fungos mais eficientes na degradação da lignina. Contudo, caracterizam e relatam, fundamentados em suas próprias pesquisas que o *P. ostreatus* é um fungo de crescimento lento, constatado pelo tempo de biodegradação do substrato pesquisado, quatro vezes mais lenta quando

comparado a biodegradação do mesmo substrato por uma cepa de *Fusarium culmorum* (cepa Fc1-UATx). Zhang J.G. et al. (2017) complementam a característica de desenvolvimento lento do *P. ostreatus*, adicionando que o gênero *Aspergillus niger*, apesar de se desenvolver mais rapidamente só é capaz de degradar celulose e hemicelulose e nenhum dos dois gêneros apresenta boa eficiência na degradações de lignocelulósicos de modo isolado, mas enaltece com base nos resultados obtidos por seus estudos, que o uso combinado dessas duas culturas apresentou redução de 28.6% de lignina num período relativo a 12 dias.

O *Pleurotus florida* como as outras espécies do gênero *Pleurotus sp.* é capaz de provocar a lise e absorção de compostos vegetais por secreção de enzimas lignodegradantes (NEVES, 2007).

Em estudo voltado a avaliação de rendimento envolvendo espécies variadas de fungos do gênero *Pleurotus: flabellatus, florida, ostreatus* com variedades (HK-51, PO₂ e PO₃) e *geesteranus* com variedades (PG₁ e PG₃), Ahmed et al. (2016) apresentaram resultados que apontaram a espécie *florida* sendo a que melhor frutificou, tendo ainda sustentado o 2º melhor resultado em: rendimento econômico; eficiência biológica e produtividade.

Pandey et al. (2014) relatam sobre alguns resultados observados em suas pesquisas envolvendo fungos do gênero *Pleurotus florida, flabellatus e sajor-caju*, onde a atividade lignolítica máxima das enzimas lacase e polifenol oxidase foram verificadas utilizando como substratos palha de arroz, pré tratada com óleo de neem (*Azadirachta indica*), relatado como melhor substrato, e palha de trigo pré-tratada com óleo e extrato de ashoka (*Sara indica*) para as três espécies se deu ao 15º dia, sendo relatada a 2ª melhor eficiência para o *P. florida*.

Em estudo desenvolvido por Kumar e Shankar (2019), foi avaliada a ação conjunta de fungos *P. florida* e bactérias fixadoras de nitrogênio *Azotobacter vinelandii* na biodegradação de resíduos lignolíticos industriais de fibra de côco. Este material complexo é composto por concentrações de aproximadamente 28,25% de lignina, o que resulta em vagarosa decomposição e conseqüentemente vem a se acumular onde é depositado. Os resultados no processo de biodegradação da lignina pela ação combinada *P. florida + Azotobacter vinelandii* apresentaram redução de 17% dos 32% verificados em análise de controle inicial e o produto resultante da biodegradação desse material se consolidou em um eficiente adubo orgânico em plantações.

3.4.2 Tratamento fúngico de efluentes lignocelulósicos

Feron et al. (2016) relatam que aplicações de tratamento de efluente gerado por processos de cozimento e lixiviação a partir de vias combinadas de oxidação química por ozonização e tratamento biológico reduziram Lignina e Taninos em 90%, DQO em 80% e DBO em 99%. Aguiar et al. (2009), utilizaram bioreator de bancada com fungos da variedade *Lentinula edodes* e obtiveram em 30 dias de tratamento reduções de 99% para DQO, 97% na cor e 92% em fenóis. Heinz et al (2019) utilizaram no tratamento um sistema combinado químico via foto-Fenton e biológico em bioreator air-lift com fungos do gênero *Pleurotus ostreatus* tendo alcançado por esta última via de tratamento reduções de 87% na DQO, 72,8% para fenóis totais e 36,4% na cor em 40 dias de tratamento. Utilizando o tratamento combinado promoveu elevações nestes níveis tendo alcançado reduções de 99% para DQO e 92% para fenóis totais. Silva, É. S., (2005) estudou o efluente gerado por indústrias de produção de papel em processos de branqueamento por polpação Kraft-oxigênio e seu tratamento por processo combinado em reator air-lift com fungo de degradação branca, *Lentinus edodes*, seguido de tratamento fotocatalítico. O tratamento biológico com micélio imobilizado em fios de poliestireno em reator air-lift apresentou resultados com reduções nos seguintes parâmetros: acréscimo de 30% na cor, fenóis totais (34%) e DQO (40%) após o 5º dia do tratamento. No tratamento com fotocatalise heterogênea, o fator envolvendo o tempo de tratamento foi a variável de maior efeito apresentando resultados de reduções de cor (86%) e DQO (67%) em 6 horas de tratamento. Quando aplicados os tratamentos combinados, o pré-tratamento com fungo seguido de tratamento por fotocatalise resultaram nas maiores remoções, para a cor (88%), fenóis totais (75%) e DQO do efluente (75%).

O efluente do bagaço de cana de açúcar possui a lignina como composto de maior proporção, o bagaço é utilizado também matéria prima e fonte alternativa de celulose para produção de papel. A utilização do fungo *Phanerochaete chrysosporium* no tratamento deste efluente realizado sob condições específicas de temperatura (35 °C), concentração de biomassa (552 mg/L), pH (6-5) pelo período de tratamento de 9 dias apresentou reduções de 98,7% nos níveis de DBO (inicial 2.780 mg/L), DQO 98,5% (inicial 4.200 mg/L), sólidos dissolvidos totais de 3,950 para 575 mg/L e redução de cor com 560 mg/L inicial para 111 mg/L (escala platina-cobalto (pt/Co)) (SHARARI, M. & L. et al., 2011; LÓPEZ, A.M.Q et al. 2017).

Para o tratamento de efluente lignocelulósico gerado na fabricação de papel, Guo, G. et al. (2021) estudaram a eficiência da ação lignodegradante pela associação de duas espécies de microrganismos, o fungo *Aspergillus fumigatus* e a bactéria *Bacillus cereus* miceliados em pellets desempenhando ação cooperativa na produção e secreção de enzimas e degradação de compostos lignocelulósicos lignina, celulose e hemicelulose presentes no efluente. As avaliações na degradação foram procedidas de modo combinado e isolado entre os microrganismos que seguiram seguintes condições: Agitação de 160 r/min, 28 - 34 °C e pH 5 com amostras sendo coletadas a cada 2 dias. As respostas do tratamento mostraram os melhores resultados em temperatura de 28 °C com reduções para lignina de 58,01% e de 61,38% em função do pH 5 e as degradação de celulose e hemicelulose com 45,39% e 57,45% em 30 e 34 °C nesta ordem. A associação dos microrganismos em pellets resultou em uma elevação na taxa na degradação de 10% para a lignina e de mais de 30% para degradação da celulose e hemicelulose.

Com finalidade investigativa, SOUZA, É.S. et al. (2014) estudaram e avaliaram de forma isolada a capacidade e eficiência de ação e decomposição fúngica dos compostos poluentes presentes em um efluente gerado por uma indústria que produz celulose e papel que envolve processo de branqueamento livre de cloro elementar (ECF). O procedimento foi aplicado utilizando três espécies de fungos *Lentinus edodes*, *Trametes versicolor* e *Trametes villosa* em um biorreator air-lift. As cargas orgânicas presentes no efluente apresentaram características físico-químicas com os seguintes valores: 450 ± 6 Unidades de cor (UC), fenóis totais 16,5 ± 0,4 mg/L, DQO 1,555 ± 21 mg/L e pH 5.0. O tratamento teve duração de 120 horas com amostras do tratamento coletadas para análise a cada 24 h. Os resultados dos tratamentos em 24 h mostraram reduções dos seguintes valores nas UC do efluente : 40 ± 4% para fungos *Lentinus edodes* e 41 ± 3% para a espécie *Trametes versicolor*, *Trametes villosa* apresentou redução de 44 ± 3 % em 72 h de tratamento. O pH inicial do efluente (5.0) se elevou em 120 h de tratamento para cada espécie de fungo sendo: 6,5 ± 0,7 para *Lentinus edodes*, 7,6 ± 0,1 para *Trametes versicolor* e 6,7 ± 0,0 para *Trametes villosa*. As reduções nas concentrações de fenóis totais apresentaram taxas semelhantes no período de 48 h com 34%. Entre 24 e 96 h a redução da DQO total foi de 50 e 54%.

3.4.3 Efeitos do pH, temperatura e indutores em cepas fúngicas

A melhor atividade enzimática da biomassa e resultado na degradação da lignina é verificada em 28 °C e pH na faixa de 3 a 7 sendo o pH 5 ideal para ação de degradação de compostos lignocelulósicos (GUO, G. et al 2021.)

A competição por substratos é um fator que influencia na energia e nos perfis dos microorganismos (SOMMAGGIO et al., 2018).

O efeito de indutores como Fe e Cu (HERNÁNDEZ, M. et al. 2018; KUMAR, V.V. et al. 2011) influenciam no crescimento, podem promover um aumento na atividade da produção de lacases e ainda segundo KUMAR, V.V. et al. (2011), a adição de Sulfato de Cobre (CuSO_4) 1 mM induziu a produção máxima de 910 μL de lacase no 9º dia, isso corresponde a um aumento de 60% em sua produção por elevação nos níveis de gene transcrição. No entanto foi relatado que a adição de certas concentrações de CuSO_4 ao meio de cultura pode provocar um efeito inibitório e diminuição da atividade e produção da enzima pela cepa fúngica.

A utilização de ferro quelato como indutor fúngico, apresentou um resultado na produção e atividade da lacase que passou de 53,4% da cepa antes do uso do indutor, para 114,32% (HERNÁNDEZ et al. 2018).

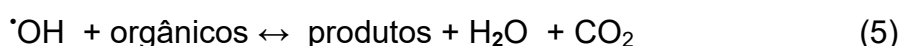
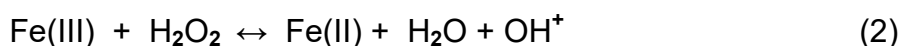
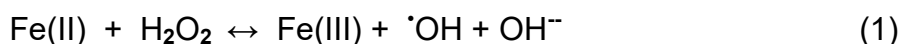
O efeito da temperatura para o *P. ostreatus* acima de 30 °C é nocivo e letal aos 40 °C, quando exposto por um período maior que 24 hs. Foi relatado outro meio de cultura TDA (trigo-dextrose-agar) no qual o *P.ostreatus* apresentou também desempenho elevado de crescimento entre temperaturas de 20-30 °C (SALES-CAMPOS, C. et al. 2008). A temperatura ideal para crescimento apresentada por Madan et al. (2018), foi de 40 °C, apresentando ligeira redução da taxa aos 25°C.

Fungos apresentam boa adaptação em meio com pH ácido, tendo predominância se comparado a outros microorganismos como bactérias (KUMAR et al. 2014). Faixas de pH ideais para crescimento e degradação foram relatadas por Madan et al. (2018), sendo pH 4,3–4,8 próprio para o crescimento fúngico e ação de decomposição, sofrendo redução de eficiência em níveis de pH menores que 4,0 e maiores que 5,0 em consequência do baixo desenvolvimento da cepa.

3.5 Processos oxidativos avançados (POA's)

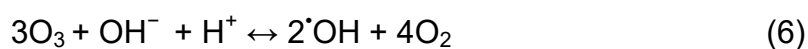
Dos Processos Oxidativos Avançados (POA's) resultam formações de radicais hidroxila($\cdot\text{OH}$) (ALMEIDA E., 2004).

São muitos os métodos que incluem os POA's, alguns deles envolvem processos fenton com $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, ozonização (O_3), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, processos fenton-like hetero-/homogêneo, foto, eletro, ultrasom e por radiação (WANG, N. et al., 2016; HUANG, D. et al., 2017). O processo fenton que utiliza Fe^{2+} com H_2O_2 se tornou o POA representante das categorias, as reações 1 a 5 que envolvem este método são apresentadas a seguir:



O processo fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ apresenta melhores resultados quando operado em pH 2,8 – 3,0 onde os íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ como uma dupla produzem uma melhor atividade catalítica, ZHU, Y. et al. (2019) relatam em complemento, que, sob efeito do pH abaixo de 3, o Fe^{2+} converte-se à $\text{Fe}(\text{OH})_2$, tornando-se em média 10 vezes mais reativo que o Fe^{2+} , por esse motivo a observação da faixa de reação para utilização de fenton homogêneo deve ser considerada com pH máximo de 3. Com relação aos processos fenton hetero-/homogêneos Fe^{3+} , $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Fe^0 , podem ser usados como alternativas para substituir o Fe^{2+} . Sobre a utilização de metais de transição, que funcionam como catalisadores homogêneos e heterogêneos para tratamento de águas residuais a partir de processos Fenton e ozonização, Wang et al. (2016) relatam exemplos como Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Mn, Cr, Zn e Ag.

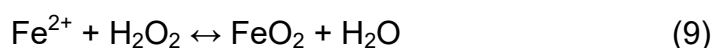
A utilização de escórias de ferro, H_2O_2 e ozonização em processos heterogêneos, têm sua eficiência máxima de decomposição quando associados (O_3/Fe , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$) sob pH 11, e, em pH 3 com ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$). Em reações envolvendo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ sob pH elevado, ocorrem reações rápidas e não seletivas pela formação de superóxido O_2^- e hidropéroxido $\cdot\text{OH}_2$ com O_3 reagindo com O_2^- criando mais $\cdot\text{OH}$ de acordo com a reação 6 expressa a seguir:



A ozonização associada a outro catalisador melhora significativamente a decomposição em função de uma elevação da ação oxidativa pela geração de

radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$ e consequente ganho na de redução da DQO por mineralização dos compostos orgânicos.

Em processos Fenton com Fe^{2+} como material catalítico, a melhor atividade de oxidação depende do pH utilizado na reação, com pH menor que 3, o Fe se apresenta como Fe^{2+} , mas em pH 4 converte-se a $\text{Fe}(\text{OH})$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$. A regeneração de H_2O_2 e geração de $\cdot\text{OH}$ em pH 2 – 4 ocorre em maior quantidade quando na reação estão envolvidos compostos orgânicos e metálicos. Ao contrário do que ocorre em níveis de pH elevado, onde o H_2O_2 (Eq. 7) se decompõe e o mesmo ocorre com $\cdot\text{OH}$ que se converte em sua base conjugada $\cdot\text{O}^-$ (Eq.8) e além do mais, promove a formação de íons FeO^{2+} (Eq. 9) resultando na redução do efeito de mineralização de compostos orgânicos via Fenton.



O tratamento heterogêneo com O_3 produz um resultado melhor em meio alcalino e que processos com Fenton heterogêneo produzem melhor resultado em pH 3, porém, estudos realizados por regressão linear mostraram que para aplicação prática em escala industrial, o processo envolvendo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ em pH 7 foi o mais adequado. Os resultados finais alcançados foram de 100% na remoção da cor do efluente tratado, seguido das eficiências da mineralização com 70, 74 e 85% para O_3/Fe , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ respectivamente (VAN, H.T. 2019).

A dosagem ótima de H_2O_2 segundo Wang, N. et al. (2016) não pode ser prevista. Doses reduzidas resultam em baixa eficiência no tratamento pela deficiência na geração de $\text{OH}\cdot$, e uma adição excessiva de H_2O_2 não é recomendada por certas razões: 1°) Podem ocorrer efeitos adversos em microorganismos utilizados em processo subsequente do tratamento do efluente; 2°) Em tratamento de grandes quantidades os custos com H_2O_2 se tornam inviáveis ao tratamento; 3°) Na reação 10 expressa a seguir, o excesso de H_2O_2 resulta no efeito consumidor de $\text{OH}\cdot$ pelo H_2O_2 :

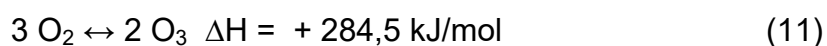


Paździor et al. (2019), relatam que o efeito oxidativo dos radicais hidroxila em compostos orgânicos provocam oxidação e consequente mineralização.

3.6 Ozonização Catalítica

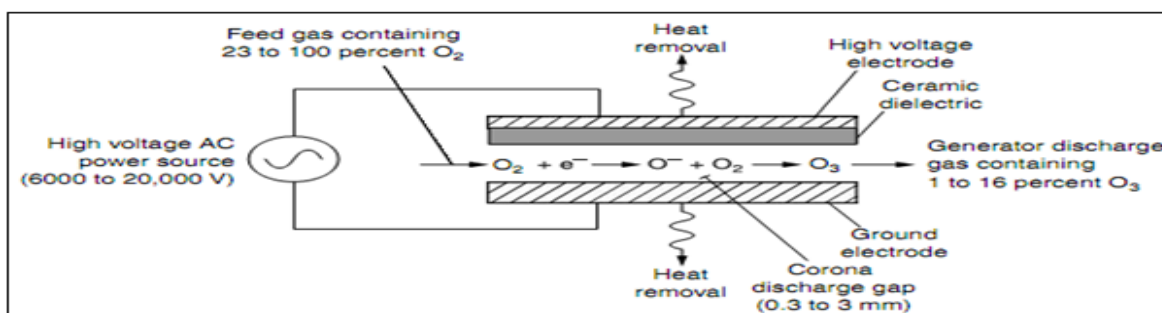
3.6.1 Química do ozônio

O ozônio tem sua formação natural em grandes altitudes, na estratosfera, em proporções reduzidas (0,05 mg/L) por reações que ocorrem intermediadas pela energia dos raios ultravioleta do sol sobre o oxigênio. Ocorre também em menores altitudes decorrentes de reações do ultravioleta com gases gerados pelo homem e natureza. A molécula de Ozônio têm sua formação com a divisão ou quebra de uma molécula de oxigênio diatômico, isto é expresso pela reação 11 a seguir:



Cujo efeito não é espontâneo e requer muita energia, sendo caracterizada como uma reação altamente endotérmica ($\Delta G = + 161,3 \text{ kJ/mol}$), depois da quebra molecular o átomo de oxigênio agora sozinho pode reagir com outras moléculas de oxigênio formando o ozônio. Sua produção consiste do uso de energias e métodos como fotoquímico, de descarga elétrica, radioquímico e eletroquímico (SILVA, S.B. et al., 2011).

O método de descarga elétrica é o mais utilizado em ozonizadores comerciais razão da sua eficiência em conversão do oxigênio em ozônio, este método resulta no processo conhecido como efeito corona. Nele ozônio é formado preferencialmente utilizando-se gás oxigênio puro, o qual passa por entre dois eletrodos e uma tensão elétrica de Aprox. (10 KV), os rendimentos na obtenção do ozônio variam de 1 a 4% (m/m) com uso de ar e de 6 e 14%(m/m) usando O_2 puro (ALMEIDA E., 2004). No esquema da figura 6 é explanado o processo de formação de ozônio por um gerador de ozônio.

Figura 6. Esquema de um gerador de ozônio

Fonte: (ASANO T. et al., 2007, p.663)

3.6.2 Aplicações do ozônio em processos de ozonização direta e indireta

Duas rotas podem ser descritas para a ozonização, a primeira é a ozonização direta, que ocorre a partir do ataque eletrofílico direto do ozônio molecular, a segunda, por via indireta, que ocorre pela decomposição do ozônio em presença de um catalisador e formação de radicais hidroxila (NAWROCKI, 2010). Em condições ácidas ocorre um ataque eletrofílico direto do O_3 nas ligações duplas $C = C$ e/ou dos anéis aromáticos, com a ozonização direta sendo o mecanismo dominante em reação lenta e seletiva com formação de aldeídos e ácidos carboxílicos que não reagem com o ozônio, resultando em uma incompleta mineralização da matéria orgânica (VAN, H.T. 2019). As Tabelas 3 e 4 apresentam aplicações da ozonização direta e indireta respectivamente para a degradação de poluentes orgânicos.

Tabela 3. Aplicação da ozonização direta na degradação de poluentes orgânicos.

Poluente	Catalisador	Resposta do tratamento	Condição	Referências
Sulfametoxazol (SMX)	O_3	16 % remoção TOC	SMX 20 mg/L; Conc. O_3 6.0 mg/L; pH 5.1; Temp. 25 °C; Reação 60 min.	Chen & Wang, (2019)
Efluente Petroquímico	O_3	37% remoção DQO	Conc. O_3 10 mg/L; Reação 4 min.	Wu, C. et al., (2015)
Efluente suínocultura	O_3	Elevação 50% transmitância	Conc. O_3 1,1 mg/L;	Kim et al., (2014)

Efluente Curtume	O ₃	60 % remoção DQO	Fluxo O ₃ 2 g/h Consumo. 1,5 g de O ₃ /g DQO ; pH 7.6 Reação 90 min.	Saranya & Shantakumar, (2020)
Soluções aquosas de alcalilignina com 1000 e 500 mg/L	O ₃	Redução de 40 a 96% Reduções de DQO 8,8-69,6%	doses de O ₃ de 0,1 a 3,6 mg O ₃ /mgDQO	MICHNIEWICZ et al. (2012)

Fonte: Autoria Própria

Tabela 4. Tratamento de poluentes orgânicos por ozonização indireta

Poluente	Catalisador	Eficiência do Tratamento	Condição	Referências
Sulfametoxazol (SMX)	Fe ₃ O ₄ /Co ₃ O ₄	60% remoção COT	SMX 20 mg/L; Conc. O ₃ 6.0 mg/L; pH 5.1; Temp. 25 °C; Conc. Catalisador 0.1 g/L; 60 min.	Chen & Wang 2019
<i>p</i> -cloronitrobenzeno (<i>p</i> CNB)	Complexo ferro-silicato dopado com ferro hidroxilado (IS-FeOOH)	61,3% remoção COT	[O ₃] 0.6 mg/L; Conc. [Catalisador] 500 g/L; pH 7.0; Reação 15 min	Liu, Y. et al., (2017)
Diclofenaco (DCF)	Pedra-pomes carregada com ferro silicato	73,3 % mineralização DCF; remoção de 41% COT	[O ₃] 5,52 mg / L; Fluxo O ₂ 1,0 L / min; [catalisador] 800 mg/L; pH 7,0; Reação 60 min.	Gao, G. et al. 2017

Fonte: Autoria Própria

3.6.3 Ozonização catalítica

O elevado potencial oxidante do ozônio ($E^0 = 2,08 \text{ V}$), apresenta grande eficiência ao reagir com uma vasta gama de compostos orgânicos, contudo, a reação de ozonização por via indireta produz radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$, cujo potencial oxidante é ainda maior ($E^0 = 3,06 \text{ V}$), (ALMEIDA et al., 2004). O processo de ozonização catalítica homogênea é caracterizada por dois mecanismos principais: 1. Decomposição do ozônio por íons metálicos de transição gerando radicais livres e; 2. Geração de complexos entre compostos orgânicos e catalisador com subsequente oxidação do complexo. Alguns dos íons metálicos mais eficientes

aplicados como catalisadores neste processo são: Mn (II), Fe (II), Fe (III), Co (II), Cu (II), Zn (II) e Cr (III) (NAWROCKI, 2010). Em ordem de porcentagem de eficiência catalítica seguem os seguintes óxidos metálicos: MnO_2 (42%)> Co_3O_4 (39%)> NiO (35%)> Fe_2O_3 (24%)> Ag_2O (21%)> Cr_2O_3 (18%)> CeO_2 (11%)> MgO (8%)> V_2O_5 (8%)> CuO (5%)> MoO_3 (4%) (MOHAMED, E.F. et al. 2018).

Em tratamentos que envolvem catalisadores heterogêneos são utilizados os seguintes compostos $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Fe/MgO, Fe/ Al_2O_3 , Fe/ SiO_2 e Fe/ ZrO_2 , nanocristal de MgO, CeO, CeO_2/CA , Mg/Al hidrotalcita (HT) (RODRIGUES, E. et al. 2018), que é composta por Fe, Cu e Ni, minério de Mn que funcionam como removedores de compostos orgânicos. Outro exemplo material catalítico apresentado, o composto gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (WANG, X. et al. 2019), incorporado na espuma de cordierita (LI, X. et al. 2019), foi usada como suporte dos óxidos metálicos Mn, Co, Ni, Cr, Ag, Cu, Ce, Fe, V e Mo em experimentos realizados sob temperatura de 40 °C e concentração de 2 ppm, com fluxo do gás de $1800 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (BATAKLIEV, T. et al. 2014). Dentre os catalisadores heterogêneos que são utilizados em processos Fenton na remoção de compostos orgânicos de águas residuais podem ser mencionados $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , FeOOH (MESQUITA, A.M. et al. 2016), zeolite (YOLDI, M. et al. 2019; COLLINS, F. et al. 2020; MOHAMED, E.F. et al. 2018), nanopartículas de magnetita, ferrita (Cu-Fe-Ce-O) (HSIEH, H.T. et al. 2016; VAN, H.T. et al. 2019).

3.6.4 Catalisadores Heterogêneos obtidos a partir de Resíduos Industriais

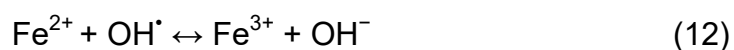
A utilização de resíduos com finalidades catalíticas promove um sistema ambientalmente e economicamente favoráveis. Para tanto a sustentabilidade tem sido tão enfatizada como direção norteadora da sociedade atual, nesse ponto de vista os resíduos em todas as suas formas oferecem uma fonte valiosa de energia. Visando o campo das transformações químicas, os resíduos oferecem por sua conversão, fontes de matérias primas renováveis e alternativas além de catalisadores derivados desses resíduos que promovam obtenção de energia pela eficiência atômica em processos químicos existentes e inovadores por novas descobertas (BENNETT, 2016).

Grande quantidade de resíduos da indústria metalúrgica é gerada anualmente, entre esses resíduos a carepa de aço é um subproduto do processo da

produção do aço gerado em sua laminação, tendo em sua composição óxidos de ferro metálico, além de graxa e óleo contido em altas proporções (>3%), adsorvido durante o processo em escala de usinagem e laminação do aço. Partículas finas com escalas de 0,1 mm em média adsorvem altas quantidades de óleo, taxas essa que alcançam de 5–20%, impossibilitando qualquer chance de reutilização. Na África do Sul, uma empresa de fabricação de aço, descarta a maior parte de seus resíduos sem ter outro destino final, por conta da dificuldade de sua reciclagem em aterros sanitários, os efeitos da lixiviação das impurezas deste material no solo alcançando também águas subterrâneas, ameaçam o meio ambiente (LEGODI; de WAAL, 2007).

Escórias de ferro provenientes de processos de tornearia foram coletados em uma oficina mecânica em Lahore, Paquistão e foram utilizadas no estudo da decomposição de pesticidas organoclorados endosulfan que foi documentado como substância carcinogênica e desregulador endócrino e heptachlor, substância carcinogênica para animais. Os experimentos foram procedidos em batelada, sendo adicionados aos sistema de 1 a 2,5 g de material catalítico para 200 mL de água e 20 µg/L de cada pesticida, a cada reação foi avaliada pelo tempo de 10 min. A decomposição do heptachlor teve 96% de eficiência e do endosulfan 85%. Com relação a variação do pH da solução avaliada, ao passar de 4 para 10 a decomposição do endosulfan aumentou 16%, enquanto que para o heptachlor os efeitos foram mínimos. A cinética das reações no decorrer de 2 min. usando 2,5 g de material catalítico apresentou remoções de > 90 e 51% e em 10 min. 96% e 85% para heptachlor e endosulfan respectivamente. Ao ser utilizado 1 g de escória de ferro o resultado do endosulfan diminuiu de 85 para 80% enquanto a decomposição do heptachlor continuou com a mesma margem em 96%. Em áreas atingidas por contaminates, o uso de resíduos como escórias de ferro podem ser utilizados como modo acessível e sustentável de tratamento de águas, especialmente onde os recursos são limitados (ABBAS, T. et al. 2019).

Segundo Wang, N. et al. (2016), um acréscimo na quantidade do material catalítico pode promover uma melhora na taxa da decomposição dos compostos orgânicos no efluente, mas em excesso pode resultar em efeito negativo do tratamento por efeito sequestrador de OH⁻, sendo consumida como é demonstrado pela equação 12 a seguir:

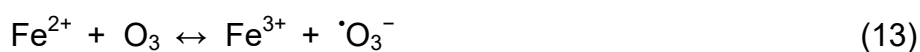


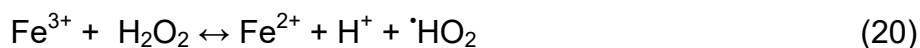
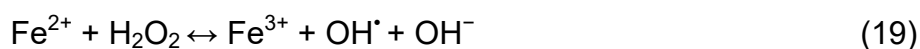
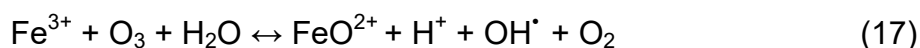
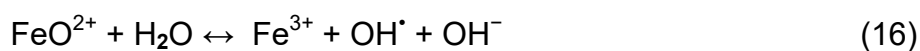
3.6.5 Associação de catalizadores O_3/Fe^{2+}

O tratamento de águas residuárias contendo compostos recalcitrantes tais como corantes, fenois, ácido p-clorobenzóico, nitrobenzeno além de águas residuárias industriais de tratamento de refino de petróleo e de gaseificação de carvão têm apresentado resultados significativos pelo emprego de óxidos de ferro contidos em aparas ferro ou carepas de aço. No estudo desenvolvido por Wu, J. et al. (2016), o efluente tratado foi coletado de uma indústria de tingimento, o processo de tratamento foi desenvolvido associando ozônio com as aparas de ferro 20 (gL^{-1}) pelo período de 120 min com pH inicial de 7,37, o ozônio foi gerado por um ozonizador de descarga corona (CONT KT-OZ-10G, China) tendo ar como fonte de alimentação, o fluxo de injeção de ozônio no reator, foi de $500 mgL^{-1}$, o resultado do processo apresentou uma redução de 142 para $70 mg.L^{-1}$ com menos 51% nos níveis de DQO. A razão DBO_5/DQO apresentou variação de 0,01 para 0,17 $mg.L^{-1}$ o que representou um aumento na biodegradabilidade.

A capacidade de transformação de compostos poluentes/recalcitrantes existentes em efluentes industriais, ao serem tratados pela associação de catalizadores como O_3/Fe^{2+} , resultam em compostos com baixo peso molecular e uma biodegradabilidade aprimorada. Pela utilização deste método foram apresentados resultados como a elevação da razão BDO_5/DQO partindo de 0,18 alcançando 0,63.

A DQO alcançou resultados de melhora de 62,3%, a cor apresentou redução de 93% em seus níveis e a toxicidade reduziu em 98%. O processo de tratamento do efluente quando usado de modo combinado com Fe^{2+} , Fe^{3+} , óxidos de ferro, aparas de ferro e ferro nano zero valente (nZVI) e ozonização, produz aumento nas taxas de degradação de compostos poluentes orgânicos e inorgânicos. O tratamento por ozonização mostrou resultado rápido de cor com redução de 56% em 120 min. A adição de Fe^{2+} contribui com o processo de catálise promovendo remoção e mineralização de contaminantes orgânicos. As reações entre Fe^{2+} e O_3 com formação de radicais hidroxila $\cdot OH$ e água H_2O são apresentadas nas equações de 13 a 20 (MALIK, S.N. et al. 2019).





O efeito da associação de $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ teve resultados positivos melhorados quando comparados com o processo utilizando somente ozônio como catalisador. Foi constatado que a adição de Fe^{2+} em doses acima de 1 gL^{-1} não promove aumentos na degradação, mas sim o consumo dos radicais hidroxila existentes, o que faz diminuir a eficiência do processo. A eficiência do tratamento com a associação de Fe^{2+} e O_3 para decomposição do contaminante no efluente ficou em 84% por conta da formação de H_2O_2 e H_2O (MALIK, S.N. et al. 2019).

A utilização de Fe^0 com O_3 aumentam ainda mais a eficiência do processo de oxidação, produzindo uma quantidade maior de radicais hidroxila, já que o Fe^0 dispõem de dois elétrons extras para formação de OH, isto é expresso pelas reações 21 a 23 a seguir:



A associação de nZVI ao O_3 promove o aumento de sítios ativos no contaminante aumentando assim a eficiência da decomposição por oxidação. Da mesma forma que ocorre com o Fe^{2+} a adição de excesso de nZVI ao sistema, resulta em redução de radicais hidroxila, pois ambas as formas de Fe convertem-se em óxidos férricos, reduzindo as taxas de decomposição dos contaminantes de águas residuais. A eficiência do tratamento pela associação dos catalisadores resultou em 100% de oxidação a pH 3,0. A maioria de compostos orgânicos de alto peso molecular presentes em águas residuais, sofreram completa decomposição ou transformação em compostos orgânicos alifáticos de baixo peso molecular (MALIK, S.N. et al. 2019).

3.6.6 Sistemas Integrados de Processos para Tratamentos Químicos e Biológicos

Atualmente, soluções que promovam a sustentabilidade com base no fechamento de um ciclo na utilização da água em processos industriais têm recebido grande atenção. Para tanto, sistemas sofisticados de tratamento de água tem sido desenvolvidos, a combinação de tratamento químico e biológico resulta em benefícios econômicos e ambientais. Visto que compostos intermediários resultantes de processos de oxidação apresentem aumento em sua resistência à uma degradação e mineralização completas, estes processos conseguem converter compostos recalcitrantes em moléculas mais facilmente biodegradáveis (PAŹDZIOR, K. et al., 2019).

A avaliação do desempenho de um sistema que aplicou reatores biológicos integrados em sequência anaeróbia – aeróbia – anóxica para tratamento de efluentes provenientes de uma usina siderúrgica na Índia utilizou de uma combinação de processos biológicos seguido de processo com UV/TiO₂ foto-catálise. As culturas da biomassa anaeróbia e aeróbias foram adicionadas a meios-sintéticos com lodo ativado coletado nas estações de tratamento, as culturas foram aclimatadas e adicionadas em sequência anaeróbia– aeróbia–anóxica no sistema de biorreatores. O efluente bruto apresentou DQO inicial de 2400 mg/L, pH de 8,6, além de cargas como hidrocarbonetos fenólicos e poli-aromáticos com alto teor de alcatrão, sólidos em suspensão, óleo além de forte odor caracterizado como pungente (cáustico). Após tratamento prévio com alúmen a 1000 mg/L como material coagulante e removedor dos compostos sólidos, óleo e alcatrão existentes no efluente, obteve-se redução da DQO de 2400 para 1930 mg/L. A concentração de biomassa (mg/L) em cada biorreator foi de 2800–aneróbia, 3100–aeróbia e 2650–anóxica. A aplicação do processo fotocatalítico com UV/TiO₂ como processo final promoveu a redução da DQO para 94 mg/L em 240 min cumprindo com os padrões indianos de descarga de efluentes. O tempo total de tratamento foi de 96 horas divididas em 24 horas para cada etapa do tratamento e a eficiência geral do sistema integrado formado por biorreatores e reator fotocatalítico foi de 96,2 % (SHARMA & PHILIP 2016).

A aplicação da pré-ozonização em sistemas integrados de tratamento de poluentes pode resultar em degradação de matéria orgânica de alto peso molecular e conseqüente aumento na atividade biológica, em razão do aumento da fração da

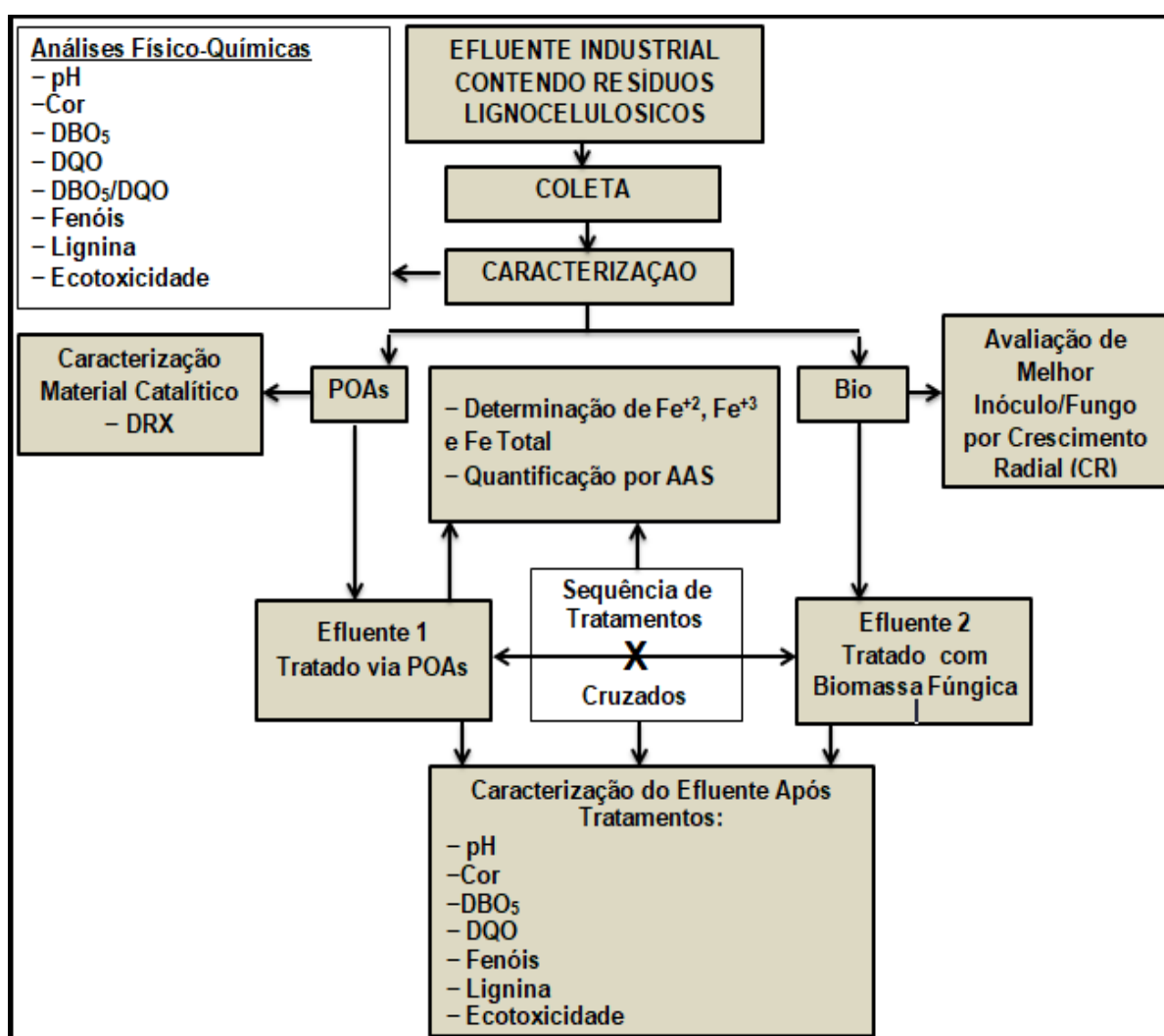
matéria orgânica biodegradável que é mais facilmente assimilável. Por outro lado, o ozônio, pode também auxiliar na converção de estruturas orgânicas, aromáticas e insaturadas em carbono orgânico assimilável, além de contribuir para o crescimento biológico, e fornecer oxigênio à água (TERRY, L.G., 2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Fluxograma das atividades realizadas durante a execução do projeto

A sequência geral do estudo desde a coleta e caracterização do efluente além dos passos complementares do seu tratamento estão dispostos no fluxograma representado na Figura 6.

Figura 7. Fluxograma dos procedimentos realizados durante execução dos experimentos



Fonte: Autoria própria

4.2 Coleta (2021) e caracterização do efluente

O efluente foi cedido por uma indústria de processamento mecânico de madeira do sudoeste do estado do Paraná. Para a coleta do efluente foram utilizadas garrafas de polietileno (PET) 2 litros, que tiveram seus bicos cortados, o efluente foi então coletado enquanto escorria das bordas de uma das plataformas durante o processo do banho de vapor aplicado à madeira e depositado em um vasilhame. O volume total de efluente coletado foi de ± 30 litros. Após a coleta, o efluente foi colocado sob refrigeração e congelado para melhor manter suas características desde a data da coleta (ano 2021) e descongelado proporcionalmente conforme foi sendo utilizado nos estudos.

O efluente bruto e tratado foi caracterizado com relação aos parâmetros: pH, Cor, DBO₅, DQO, DBO₅/DQO, Fenóis totais, lignina e ecotoxicidade.

Os estudos de caracterização do efluente bruto e tratado para o parâmetro de demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e DBO₅/DQO foram realizados nos Laboratórios: LAQUA - Laboratório de Qualidade Agroindustrial, enquanto a análise da demanda química de oxigênio (DQO) foi realizado no Laboratório Garantia de Qualidade – LGQ. Os demais estudos e ensaios de tratamento do efluente foram desenvolvidos no laboratório de biotecnologia N-009 da UTFPR, Campus Pato Branco.

4.2.1 Análise de pH

As leituras do potencial hidrogeniônico (pH) foram obtidas utilizando-se de um potenciômetro digital de bancada calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0 (APHA, 2005).

4.2.2 Fenóis totais

A técnica modificada utilizada para esta determinação, baseou-se no método colorimétrico de Folin-Ciocalteu no qual, este reagente provoca oxidação dos compostos fenólicos produzindo uma solução formada por complexos de cor característica azul. A mistura reacional foi composta por 0,5 mL da amostra e 2,5 mL do reagente de Folin 10% e foi mantida em repouso por 5 minutos. Em seguida foram adicionados 2 mL de solução de carbonato de sódio 4% recolhendo esta

mistura do abrigo da luz por 2 horas. A quantidade de fenóis presente em amostras brutas e tratadas foi determinada por leitura espectrofotométrica em 740 nm tendo água destilada como branco. Os resultados foram expressos em mg.L^{-1} de fenol utilizando-se uma curva de calibração tendo ácido gálico como padrão de referência (APHA, 2005).

4.2.3 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

De acordo com a metodologia apresentada pela (APHA, 2005), foram utilizados tubos de ensaio contendo 3,0 mL do efluente para 1,5 mL de solução digestora (composta por 10,12 g de dicromato de potássio; 33,3 de sulfato de mercúrio II; 167,0 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) somando para 1000 mL com água destilada) e 3,5 mL de solução catalítica (preparada com 5,5 g de sulfato de prata (AgSO_4) por Kg de H_2SO_4 concentrado). Na sequência, os tubos foram levados ao bloco digestor, sendo mantidos por 2 horas a temperatura ajustada de $150\text{ }^\circ\text{C}$. Após esse processo, aguarda-se o resfriamento das soluções sendo então procedidas leituras de absorvidade com comprimento de onda ajustado para 600 nm. A concentração de O_2 da amostra em mg/L é obtida pela interpolação dos valores alcançados em curva de calibração e utilização de solução padrão de biftalato de potássio (APHA, 2005).

4.2.4 Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)

A diferença de concentração de oxigênio dissolvido (OD) é obtida por análise inicial procedida pela incubação do efluente em incubadora B.O.D. (marca Nova Técnica e modelo RDE34) (APHA, 2005), ao abrigo da luz, por 5 dias e a $20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$.

Este estudo tem sua realização em quatro etapas:

- I – Pela determinação da DQO é feita a correção do pH para 7,1 – 7,3;
- II – A partir da DQO verifica-se a necessidade de diluição da amostra com solução nutriente preparada para 1000 mL, adicionando-se 1,0 mL de solução tampão fosfato, 1,0 mL de sulfato de magnésio, 1,0 mL de cloreto de cálcio e 1,0 mL de cloreto férrico;
- III – Deposição hermetica das amostras em frascos Winkler por 5 dias a $20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, sob abrigo de iluminação, seguido da determinação da quantidade de oxigênio final.

IV – Determinação da DBO_5 a partir dos resultados dos teores de OD inicial e final pela equação 24:

$$DBO_5 (mgO_2 \cdot L^{-1}) = \frac{(OD_{inicial} - OD_{final})}{\%(\text{diluição})} \times 100 \quad (24)$$

4.2.5 Razão de Biodegradabilidade DBO_5/DQO

É obtida pela divisão dos valores obtidos de DBO_5 e DQO do efluente (APHA, 2005), sendo procedida em amostras do efluente bruto e tratado pela equação 25:

$$\text{Razão de Biodegradabilidade} = \frac{DBO_5}{DQO} \quad (25)$$

4.2.6 Análise de cor

Para este estudo foi utilizada metodologia padrão CPPA(1975) modificada, procedendo inicialmente a centrifugação das amostras por 15 min. a 3000 rpm com pH ajustado com solução de NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ para pH 7,6. A absorbância da amostra no espectro visível teve sua determinação na faixa de 465 nm tendo água destilada como branco. Os valores de absorbância foram convertidos à unidades de cor (UC) pelo cálculo dos valores de absorbância obtidos e aplicados na Equação 26:

$$UC = 500 \frac{A_2}{A_1} \quad (26)$$

Onde:

A_1 = Absorbância de uma solução padrão de platina-cobalto de 500 UC ($A_{465} = 0,132$);

A_2 = Absorbância do efluente, medida em 465 nm.

4.2.7 Determinação do teor de lignina klason solúvel

Para obtenção destas concentrações foi utilizado um método modificado daquele apresentado por (RUZENE, 2005), onde, 5 mL da amostra filtrada foram transferidos para um becker de 50 mL, com a finalidade de provocar a hidrólise de compostos orgânicos contidos na amostra. Esta teve seu pH reduzido para $2 \pm 0,1$

com uma solução de H_2SO_4 1 mol.L^{-1} , sendo colocado sob agitação e aquecimento de $45 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 7 min. A reação foi interrompida pela adição de 50 mL de água destilada e elevando o pH dessa solução até 12,5 com NaOH a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A determinação da absorvância do hidrolisado foi realizada na faixa de 280 nm, tomando a solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como branco. Os cálculos para obtenção da concentração da lignina solúvel presente na amostra foram desenvolvidos aplicando a equação 27:

$$[\text{Lig}] = (41,87 \cdot \text{Abs}_{280 \text{ nm}} - 0,3279) \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} \quad (27)$$

Sendo que:

[Lig] = Concentração de lignina no hidrolisado (g.L^{-1})

$\text{Abs}_{280 \text{ nm}}$ = Absorvância em 280 nm

4.2.8 Espectroscopia Ultra Violeta – Visível (UV-Vis)

As espectroscopias das amostras foram obtidas por espectrofotômetro e cubetas de quartzo para estudos na região ultravioleta do espectro e cubetas de vidro para a faixa visível, todas com 1 cm de caminho óptico. As análises que utilizaram deste instrumento foram procedidas compreendendo a faixa de 190 – 800 nm, sendo que as amostras foram adicionadas diretamente à cubeta com volume adicionado próximo do total, as análises foram ainda realizadas tendo água destilada como branco.

4.3 Seleção de fungo e preparação de pré -inóculo

4.3.1 Cepas fúngicas

Os microorganismos avaliados neste estudo foram os fungos *Pleurotus ostreatus* e *Pleurotus florida*, cedido pela Dra Arailde Urben responsável pela Micoteca da Embrapa Recursos Genéticos (Brasília/DF). As cepas foram fornecidas em suporte/substrato (sementes de trigo) sendo mantidas sob refrigeração a 4°C .

4.3.2 Estudo e avaliação do melhor meio para obtenção do pré-inóculo

O preparo do fungo para o estudo, foi realizado pela transferência direta de uma pequena porção da cepa do fungo para o meio de inoculação em estudo. A

cepa, conforme foi recebida, contida em suporte/substrato (sementes de trigo), foi pré-inoculada em placas Petri contendo meios compostos por substratos variados. Para seleção do meio, cultura e espécie de fungo do gênero *Pleurotus* mais adequados para o estudo, foram conduzidos experimentos com avaliação da velocidade de crescimento micelar em placa, segundo a metodologia de Sales-Campos et al. (2008).

4.3.3 Preparação do pré-inóculo

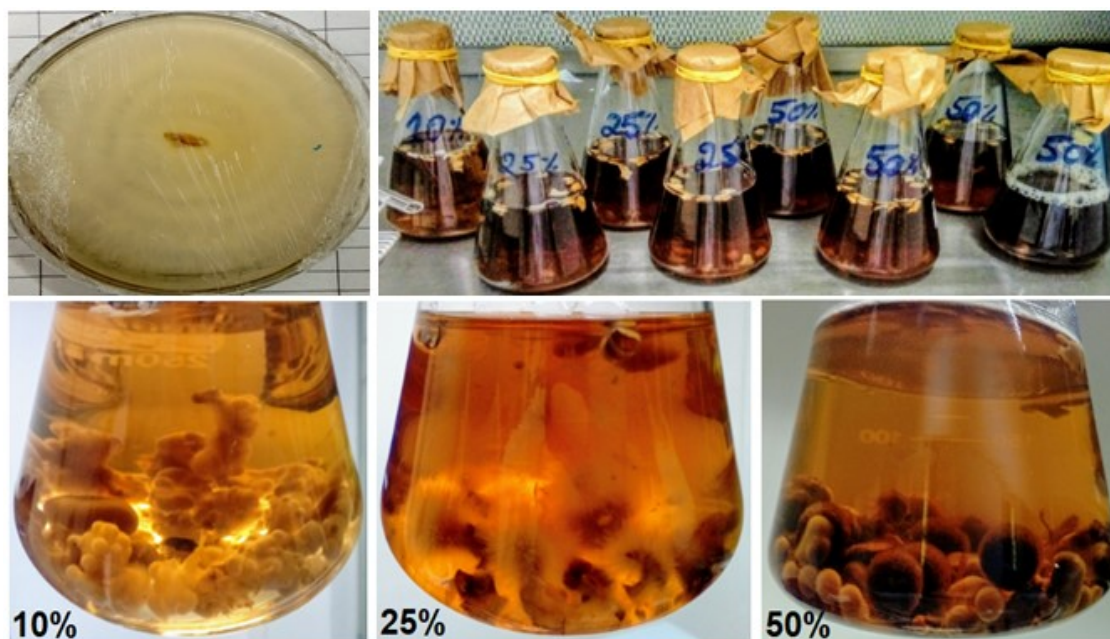
As culturas foram realizadas em triplicata (meio/fungo), obtendo-se 24 placas compostas pelos meios: 1. Efluente bruto + (ágar Saboreaud + Cloraphenicol); 2. Efluente bruto + (ágar + Dextrose); 3. H₂O + (ágar Saboreaud + Cloraphenicol); 4. H₂O + ((BDA) batata dextrose ágar); A utilização do Efluente bruto na composição do meio teve como finalidade a pré-adaptação do pré-inóculo ao biotratamento em etapas posteriores. Após o preparo de cada um dos meios (100 mL Efluente bruto, H₂O + 3,9 g de composto nutriente), alguns mililitros foram vertidos em placas em quantidade suficiente para cobrir a base da mesma, foram preparadas 6 placas com cada meio. Após solidificação dos meios de cultura e equilíbrio térmico os fungos foram separados em 2 grupos e 6 placas de cada meio, com 3 placas para cada gênero de fungo e meio de cultura. As culturas foram mantidas em estufa sob temperatura constante de 29 °C. Os halos foram medidos no 11º, 13º e 16º dia, quando os halos passaram a apresentar variações significativas no crescimento radial que foi obtido pelo cálculo dos diâmetros nos dias verificados.

4.3.4 Transferência do micélio de *P. florida* das placas para o efluente diluído

Para esta fase, foram utilizados 8 erlenmeyers contendo em cada um o volume total de 200 mL de meios compostos por efluente bruto + água diluídos a 10, 25 e 50% que foram adotados como meios de teste com a finalidade de avaliar a capacidade de desenvolvimento do fungo em função da toxicidade do efluente, estes meios foram suplementados com dextrose a 79 g/L como fonte de carbono adicional conforme a metodologia de suplementação de biomassa fúngica utilizada por Barreto-Rodrigues, M. et al. (2009), seguindo para o processo de esterilização em autoclave a 120 °C e 1,05 bar por 15 min. Após o resfriamento dos meios contidos

nos erlenmeyers, os pré-inóculos do fungo *florida* contidos em três das placas (4, 6 e 16) que apresentaram melhor desenvolvimento levando em conta o diâmetro de seus halos e condições de adaptação meios descritos no tópico 4.3.3, foram recortados utilizando o bico de um funil com 1 cm de diâmetro e adicionados 20 destes recortes a cada erlenmeyer, quantidade esta de 20 recortes que foi adotada com objetivo de se obter uma quantidade satisfatória de biomassa para aplicação no tratamento biológico. Terminado este processo, os erlenmeyers foram transferidos ao *shaker* orbital para se desenvolverem até tomarem forma de pellets. O *shaker* foi programado para funcionar a 150 rpm com 30 °C de temperatura por 17 dias, que foi o tempo necessário para o desenvolvimento dos pellets. Na Figura 8 pode-se observar uma imagem do pré-inóculo que foi transferido para erlenmeyers preparados com efluentes diluídos e os pellets com 10 dias de desenvolvimento.

Figura 8. Micélios Recortados em Erlens com Efluente Diluído e Pellets com 10 Dias



Fonte: Autoria Própria

4.4 Tratamento Biológico

4.4.1 Biotratamento do efluente em agitador orbital (*Shaker*)

A aplicação deste processo buscou avaliar de forma independente por tratamento biológico a eficiência da degradação dos compostos orgânicos contidos no efluente (sem diluição). Seguindo a metodologia descrita por, Aguiar C. et al.

(2009), foram adicionados a 400 mL de efluente, 79 g/L de dextrose como co-substrato, sem correção de pH ($5,0 \pm 0,01$), sendo então procedida a esterilização do meio em autoclave a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1,05 bar por 30 minutos. A inoculação foi realizada através da transferência dos pré inóculos dos fungos conforme descrito no item 4.3.3. Os tratamentos foram realizados em mesa agitadora orbital a 150 rpm durante 21 dias a 29°C .

4.4.2 Ensaio de adsorção por biomassa estéril

Para este estudo foram usadas 16 ± 0.1 g de biomassa fúngica de *p. florida* previamente inativadas em autoclave a $121\text{ }^{\circ}\text{C}/30$ minutos, a qual foi transferida para 400 mL de efluente bruto pH ($5,0 \pm 0,01$), sendo o mesmo submetido a agitação (150 rpm) por 5 dias e $29\text{ }^{\circ}\text{C}$. O efeito de adsorção de compostos presentes no efluente foram verificados através dos indicadores redução de cor, fenóis totais e lignina.

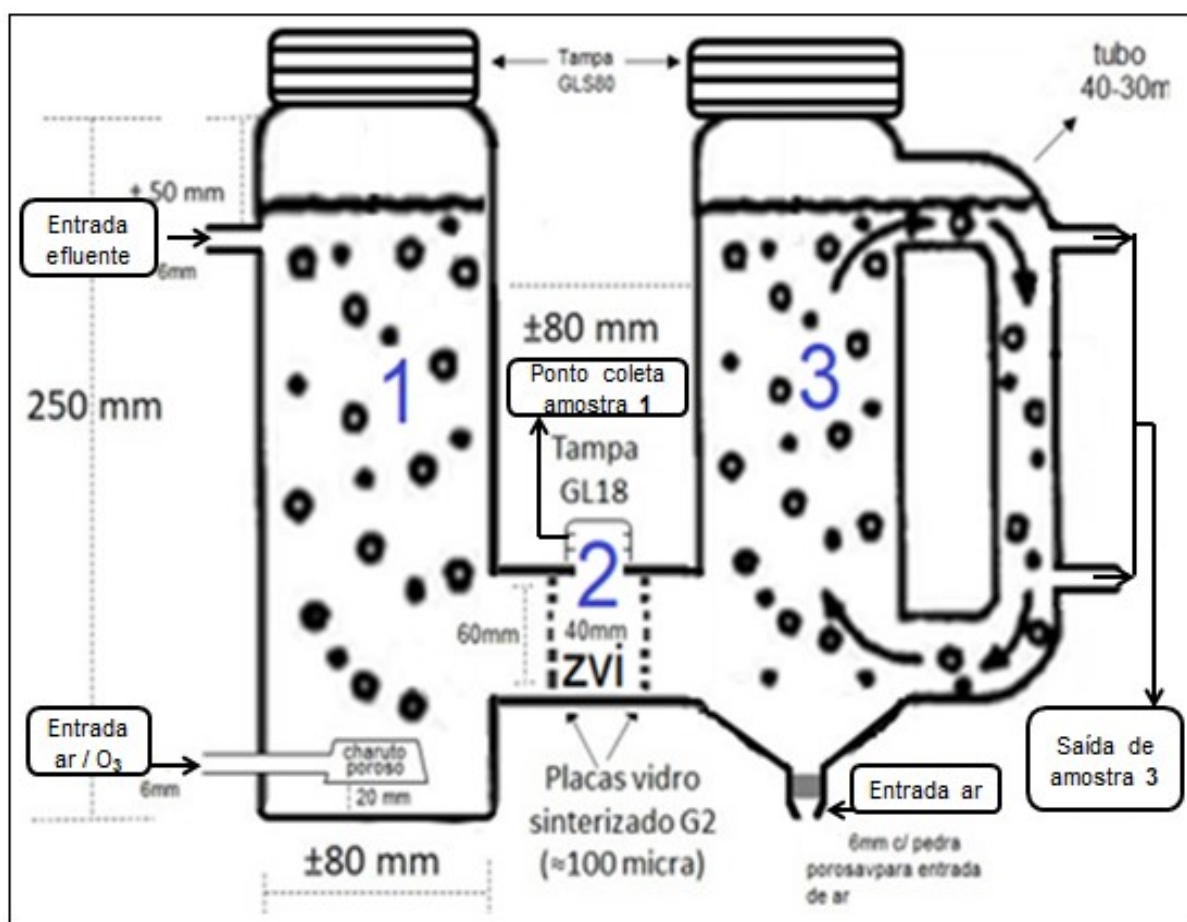
4.5 Tratamento do efluente em reatores de bancada

4.5.1 Montagem e teste de Biorreator para tratamento integrado

O reator disposto no esquema da Figura 9 foi projetado para operar pela integração de zonas de oxidação química (1) e biológica (3), separadas por uma unidade composta por material catalítico a base de carepa de aço (2) tendo esta o objetivo de promover a conversão de ozônio solúvel em espécies reativas de oxigênio (radical hidroxila) úteis para remover, mesmo que parcialmente, matéria orgânica, compostos lignínicos e elevar a tratabilidade do efluente pela biomassa fúngica ativa na zona biológica (3). É relevante salientar que a viabilidade do sistema depende fundamentalmente da efetividade do material catalítico ferroso (2) no sentido de promover a depleção do O_3 residual evitando a inativação da biomassa fúngica ativa pelo potencial esterilizante do gás oxidante, com consequente elevação da concentração de oxigênio molecular dissolvido, parâmetro operacional de importância na zona biológica. A alimentação do biorreator (fluxo $0,06\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) com efluente bruto ocorreu na parte superior em contracorrente com o ozônio que foi introduzido em sua base solubilizado e disperso por agitação magnética, sendo seu excedente expelido pela parte superior do reator e trapeado com solução de KI 5%. O material catalítico (carepas de aço $150\text{ }\mu\text{m}$) da zona (2) operou na forma de leito fixo immobilizado por placas porosas tipo 2 para permeação e fluxo transversal em

direção a Zona (3), sendo esta constituída de bioreator acoplado do tipo Air lift operando com 2 LPM de ar comprimido, com braço lateral para recirculação de aproximadamente 20 g de pellets de biomassa fúngica, do qual foram extraídas amostras para caracterização analítica.

Figura 9. Esquema de Sistema Integrado de Tratamento em Biorreator de Bancada



Fonte: Autoria Própria

4.5.2 Reator para tratamento químico de efluente em sistema isolado

O sistema de tratamento químico isolado utilizou de um reator de bancada com uma alíquota de 140 g de carepas de aço com tamanho de partícula de 100 μm e injeção de 1 LPM de O₃ produzido a partir de ar comprimido seco. A dinâmica operacional do reator exigiu a constante aeração/ozonização de 900/100 segundos nessa ordem de modo a permitir e manter um sistema turbulento mantendo cerca de ¼ da carga de carepa em suspensão. Amostras foram retiradas para análise periódica pela linha de alimentação de ar/O₃ por meio de uma bomba peristáltica. A Figura 10 dispõe o esquema do reator utilizado.

4.6 Determinação da ecotoxicidade por ensaios com organismos vivos *Artemia salina*

Estudos de ecotoxicidade do efluente bruto e tratado tiveram como finalidade avaliar os níveis de toxicidade aguda. Para este estudo, realizado em triplicata, foi utilizado o método modificado de Meyer et al. (1982), onde, após 48 hs da semeadura dos ovos de *Artemia salina* em 500 mL de solução salina (nutriente) preparada com água destilada e (11,5 g de NaCl, 5,5 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 2 g de Na_2SO_4 , 0,65 g de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e 0,35 g de KCl, com pH ajustado para 9), ocorreram as eclosões e os organismos obtidos nesta cultura, náuplios de *A. salina*, foram coletados e transferidos para poços em números de 10 destes organismos para cada poço, contendo cada um, 3 mL dos efluentes (bruto e tratados) avaliados por toxicidade e 3 mL da solução salina (nutriente), que também tiveram seus níveis de pH ajustados para 9. Foi utilizada iluminação artificial e temperatura constante de $27\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$. A contagem de baixas no número de náuplios mortos ou imobilizados foi realizada em 24 e 48 horas.

4.7 Caracterização do material catalítico – carepas de aço

4.7.1 Difração de raios x (DRX)

A determinação das fases cristalinas estruturais da carepa de aço e parâmetros cristalográficos foram analisados por DRX. O difratômetro utilizado foi o aparelho Rigaku (modelo Mini Flex 600), com radiação de cobre ($CuK\alpha$ $\lambda=1,5418\text{ \AA}$), potência de 40 kV e corrente de 15 mA, intervalo de 2θ de 10 a 90° , com passo de $0,02^{\circ}$ e velocidade de $2^{\circ}\text{ min}^{-1}$. As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco (UTFPR-P.B).

Para identificar as fases foram realizadas comparações dos dados dos difratogramas obtidos com padrões de difração de outros trabalhos que estudaram o mesmo material catalítico.

4.7.2 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)

Para quantificação dos teores de lixiviação de ferro em solução foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo Pinaacle 900T, operando em método de atomização por chama, utilizando C_2H_2 (acetileno):ar e

lâmpadas de ferro (Fe) ($\lambda=248$ nm), sendo as análises realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná–Pato Branco (UTFPR-PB).

4.7.3 Determinação de Fe^{+2} , Fe^{+3} e Fe Total

Para determinação de ferro residual foi utilizada uma metodologia para determinação de Ferro Total utilizando o método 1,10 fenantrolina e extraída da apostila NTS 010 (SABESP, 2001) modificada e adaptada para nosso experimento. Para análise de Fe^{+2} , 5 mL de uma amostra do efluente bruto tratado em reator via processo químico descrito no tópico 4.6.2, foram transferidos para um tubo de ensaio, sendo adicionada uma gota de tampão pH 3,0, 100 μ L de solução de 1,10 fenantrolina e, após 5 minutos, foi realizada a leitura de absorvância em 510 nm. Para Fe Total, foram transferidos 5 mL de amostra para um tubo de ensaio, adicionado uma gota de solução tampão pH 3,0, 100 μ L de solução de hidroquinona 1%, 100 μ L de solução de 1,10 fenantrolina sendo realizada leitura de absorvância em 510 nm após 5 minutos. A análise para Fe^{+3} foi realizada a partir da Equação 28 que é baseada na diferença de Fe_{Total} e Fe^{+2} :

$$[Fe^{+3}] = ([Fe_{Total}] - [Fe^{+2}]) \quad (28)$$

4.8 Determinação de ozônio residual em meio aquoso

Este método modificado determina a concentração de ozônio presente em meio aquoso pela descoloração do composto indigo de potássio trissulfonato.(FAGUNDES, 2013). Para o procedimento de análise foram adicionados a tubos de ensaio 9 mL da amostra do efluente bruto tratada em reator por processo químico via ozonização catalítica com 1 mL da solução de índigo triossulfonato de potássio $1,248 \times 10^{-4}$ M sendo posteriormente procedida leitura espectrofotométrica em 600 nm. O branco foi preparado a partir da diluição de 1 mL de solução de índigo e 9 mL de amostra bruta não ozonizada. A Equação 29 foi utilizada para quantificar o ozônio residual em meio aquoso:

$$\frac{mg}{L} = \frac{100 \times \Delta Abs}{f \times SV \times b} \quad (29)$$

Sendo: ΔAbs = variação ou diferença entre as absorvâncias da amostra e branco a 600 nm; b = tamanho da cubeta/célula do espectrofotômetro (cm); SV = Volume da amostra (mL); f = $0,42 \text{ mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (constante de proporcionalidade) O_3

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização físico química do efluente bruto e tratado

Como pode ser observado na Tabela 5, todos os parâmetros avaliados se apresentam em níveis muito superiores aos descritos na legislação. Heinz et al. (2019) em estudos de caracterização de efluente gerado em indústria madeireira de produção de compensados, observaram uma DQO de 12,192 mgO₂/L; DBO₅ de 8,849 mgO₂/L, relação de biodegradabilidade DBO₅/COD de 0,72, com 8.333 unidades de cor e carga total de compostos fenólicos da ordem de 1.220 mg/L. Da mesma forma, Aguiar et al. (2009) observaram valores semelhantes para o efluente gerado por indústria madeireira de produção de laminados, que apresentou COD de 12,477 mgO₂ / L, BOD₅ de 8,450 mg O₂ / L, razão de biodegradabilidade BOD₅/COD de 0,6, cor 9849 U.C e 358 ± 0,1 mg / L de compostos fenólicos totais.

Tabela 5. Caracterização físico-química e ecotoxicológica do efluente bruto proveniente da laminação de madeira

Parâmetro	Unidade	Efluente de laminação de madeira	Legislação
pH	pH	4,41± 0,01	5 – 9 ^{*1}
[Lignin sol.]	mg.L ⁻¹	28 ± 5	N.P
Fenóis Totais	mg.L ⁻¹	1.530 ± 50	0.5 ^{*2}
Cor	UC	2.159 ± 50	N.P
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	4009 ± 100	300 ^{*2}
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	607,69 ± 60	Rem. 60% ^{*3}
DBO ₅ /DQO	-	0,53	N.P
Mortalidade <i>A. salina</i>	%	63	N.P

NP: Não Preconizado; ^{*1} Conama Legislação 430/2011; ^{*2} Cema legislação 70/2009; ^{*3} Eficiência de remoção mínima de 60 %.

Fonte: Autoria própria

A concentração de lignina klason solúvel presente no efluente lignocelulósico de branqueamento livre de cloro elementar (ECF) de polpa kraft estudado por Silva, É. S. (2005) foi de 0,18 ± 0,01 g/L, consolidando-se como uma concentração muito mais elevada deste composto presente neste efluente em função da aplicação do processo kraft de polpação, que remove de 90 a 95% da lignina da madeira quando

comparado a lignina presente no efluente estudado neste trabalho, que é gerado por processo de cozimento da madeira para posterior procedimento de laminação.

A relação DBO₅/DQO de 0,53 comprova a baixa biodegradabilidade do efluente. É importante observar que quando a relação DBO₅/DQO é maior que 0,60, sugere-se um efluente razoavelmente biodegradável com possibilidade de tratamento biológico, e quanto menor essa relação, maior a dificuldade de aplicação desse tipo de tratamento (LEENA, 2016).

Um eventual lançamento deste efluente sem tratamento, com estas características físico-químicas e ecotoxicológicas em corpos receptores de água implicaria na ocorrência de danos potenciais relacionados à inibição dos mecanismos fotossintéticos, inativação de flora microbiana e mortalidade de espécies aquáticas. As características do efluente em estudo indicam a necessidade de aplicação de um tratamento que seja capaz de promover uma mudança efetiva nos parâmetros avaliados.

5.2 Seleção de fungos do gênero *Pleurotus* para estudo de integração com processo químico

Este estudo buscou avaliar o crescimento radial (CR) de fungos do gênero *Pleurotus* das variedades *florida* e *ostreatus*, que foram inoculados em placas de Petri contendo meios variados. A Tabela 6 exibe o CR dos fungos estudados *P. ostreatus* e *P. florida* em seus respectivos meios em que foram inoculados tendo em vista os seguintes parâmetros; Meio de cultura utilizado; Espécie de fungo inoculado.

Tabela 6. Crescimento radial de fungos do gênero *Pleurotus* em meios de cultura diversos

Espécie de <i>Pleurotus</i>	Meios de Cultura estudados (16 dias de cultura)			
	Efluente + ágar saboreado e cloraphenicol	Efluente bruto + ágar/dextrose	Ágar saboreado e cloraphenicol	BDA (batata dextrose ágar)
<i>ostreatus</i>	5,1 ^a	4,5 ^a	3,4 ^a	3,7 ^a
<i>florida</i>	7,0 ^b	4,6 ^a	8 ^b	5,7 ^b

*Média nas colunas seguidas da mesma letra não difere estatisticamente (Tukey; p ≤ 0,05).

Fonte: Autoria própria

Com exceção para o meio composto por Efluente bruto e ágar/dextrose, em que os crescimentos radiais se equivaleram, em todos os outros meios, os

crescimentos de *P. florida* se diferenciaram estatisticamente do *P. ostreatus* ($p \leq 0,05$), apresentando melhor crescimento radial (CR). O comportamento do *P. ostreatus* verificado neste trabalho corrobora com (PÉREZ, M.A. et al., 2018) que descreve que fungos deste gênero têm um crescimento lento.

Patel et al. (2019) atestam que dentre cinco espécies do gênero *Pleurotus* avaliadas, o tipo *florida* se destaca em parâmetros como crescimento, diâmetro médio alcançados em 16 dias, peso do corpo de frutificação, eficiência biológica e performance de potencial geral. Já o menor peso foi observado no tipo *P. ostreatus*.

5.3 Tratamento de efluente madeireiro através de ozonização catalítica mediada por carepas de aço

5.3.1 Ensaios preliminares em reator integrado

Visando avaliar a potencialidade do tratamento integrado em regime contínuo do efluente pela combinação de zonas de oxidação avançada e biotratamento fúngico em uma estrutura de reator única, foram realizados ensaios preliminares utilizando efluente não tratado e solução de índigo trissulfonato de potássio com o objetivo de verificar a taxa de consumo e depleção de ozônio (sistema catalítico). A Tabela 7 apresenta algumas das respostas obtidas e a Figura 11 ilustra o sistema.

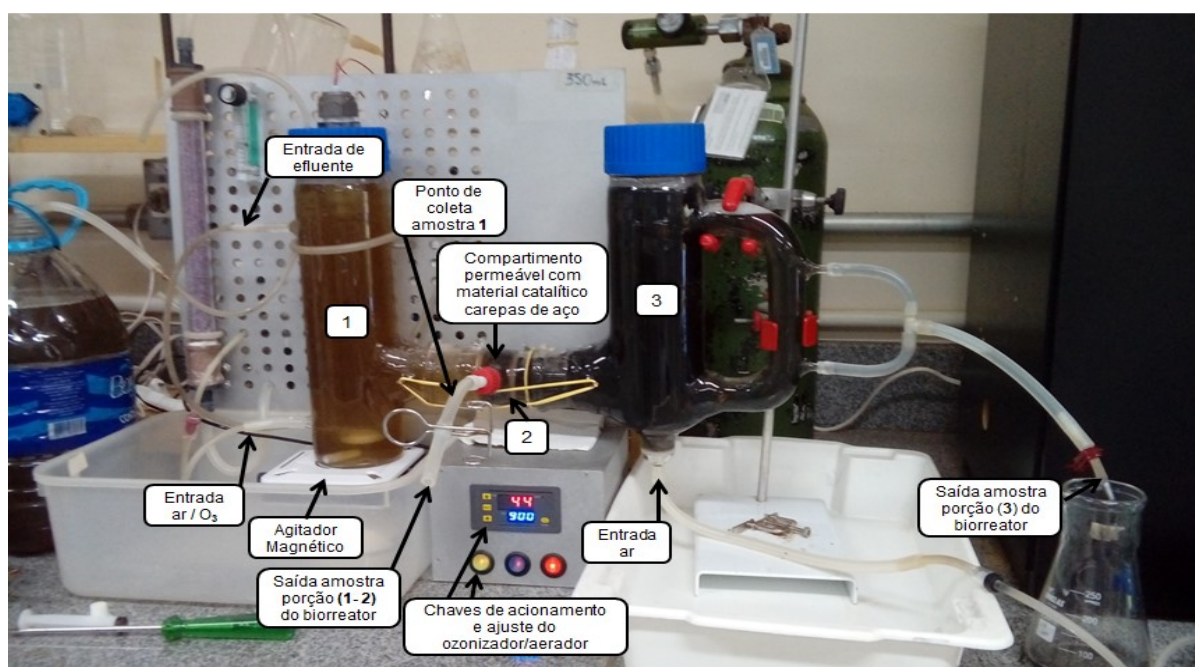
Tabela 7. Respostas operacionais obtidas em condições de teste com bioreator integrado

Parâmetro	Condição operacional	Resposta
Alimentação de ar	2 LPM de ar seco tratado em filtro de sílica	adequada
Alimentação e depleção de O ₃	1,65 LPM com 2 a 3 mg/L produzido a partir de reator 300 watts	Depleção parcial de ozônio residual na zona 3 (≈ 17 mg/L-1)
Alimentação de efluente	1 mL. Min ⁻¹ , em fluxo transversal sobre xg de carepa de aço 150 μ m.	Bloqueio de fluxo em função da saturação de placas de vidro sinterizado da zona 2 pelo material em suspensão.
Trapeamento de O ₃ residual	100 mL de KI 5% em frasco lavador de gases	Adequada
Homogenização e reciclo de biomassa	Coluna de bolhas e agitação magnética	Adequada

Fonte: Autoria própria

Este processo que visou avaliar o tratamento integrado do efluente, alvo desta pesquisa, pela utilização de um reator de bancada, montado para operar em regime contínuo, não apresentou o funcionamento esperado em razão das respostas operacionais dos seguintes parâmetros: I. Alimentação de efluente; e II. Alimentação e depleção de O_3 . Sendo que no primeiro caso, a resposta pode ter sido resultante da significativa concentração da própria carga orgânica do efluente e dos sólidos em suspensão, o que pode ter ocasionado a redução do fluxo do efluente através das placas porosas e conteúdo de carepas de aço. Adicionalmente, o residual de ozônio de aproximadamente 0,6 mg/L quantificado por testes realizados em amostras coletadas na parte 2 do reator indicado pela Figura 11, revelaram que o material catalítico suportado não possui capacidade de depleção suficiente para reduzir a concentração de ozônio a níveis de concentração inócuos a biomassa fúngica em integração. Outros ensaios realizados com o reagente específico para ozônio, índigo trissulfonato de potássio que também comprovaram a baixa capacidade de depleção, estão disponível no Anexo 1.

Figura 11. Reator integrado com zonas química (1-2) e biológica (3)



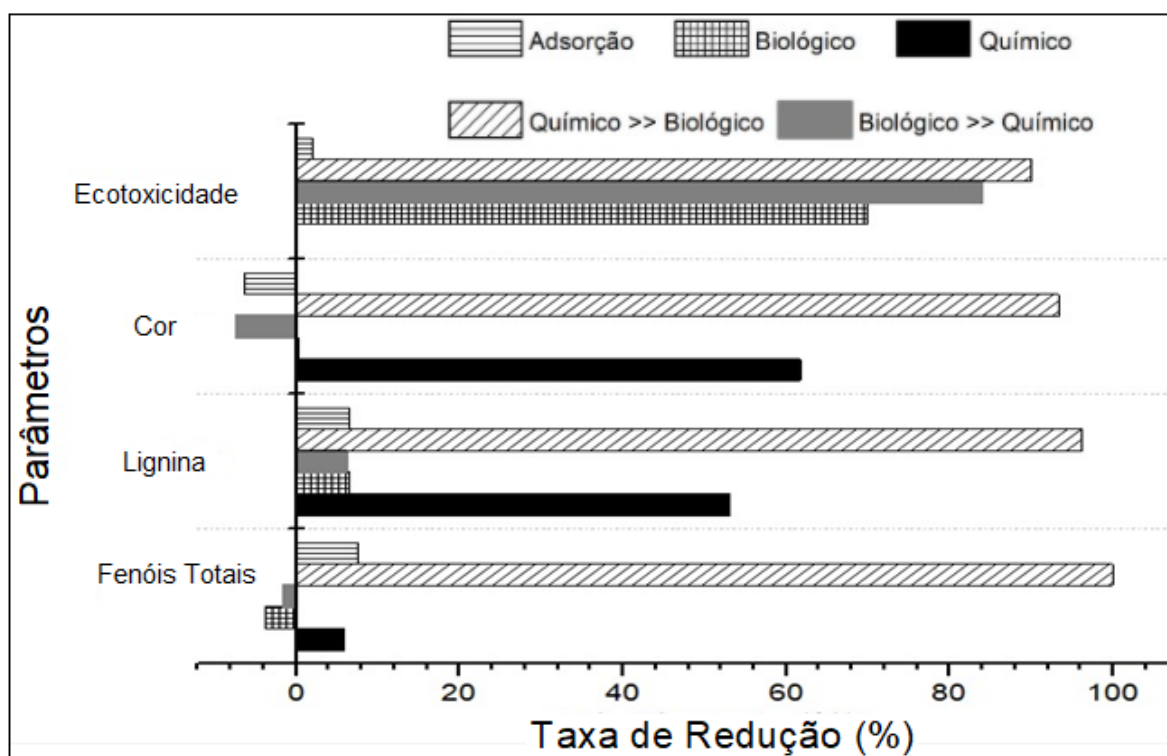
Fonte: Autoria Própria

Em função das dificuldades de operação com o reator integrado, em etapas mais avançadas deste trabalho foi utilizado o reator químico de bancada operando em modo batelada (Figura 10, seção de Materiais e Métodos).

5.3.2 Estudos de tratabilidade de efluentes da indústria de compensados de madeira

O Gráfico 1 ilustra os resultados obtidos após a aplicação de tratamentos químicos (ozonização catalítica em reator batelada), biológico (fungo *P.florida* em Shaker), sequencial Químicos >> Biológicos e sequencial Biológicos >> Químicos. Além desses, a capacidade adsorvente da biomassa do fungo foi avaliada para caracterizar a eficácia do tratamento biológico.

Gráfico 1. Resultados analíticos obtidos a partir da caracterização de amostras de efluentes brutos e tratados



Fonte: Autoria Própria

Como pode ser visto, os melhores resultados foram obtidos aplicando-se a sequência de tratamento Química >> Biológico em razão da pré decomposição de compostos recalcitrantes presentes no efluente pela ação química da ozonização catalítica, que resultou em mais de 99% de redução nos fenóis totais, reduções de 96,2% nas concentrações de lignina solúvel e 93,3% nas unidades de cor, além de uma baixa taxa de mortalidade de *Artemia salina* ($\approx 10\%$).

As barras voltadas ao sentido esquerdo do ponto zero (0) do gráfico indicam elevações dos níveis de unidades de cor (UC) e de concentrações para fenóis.

A elevação do nível da cor para o tratamento do efluente por adsorção com reaproveitamento de biomassa estéril (metodologia tópico 4.4.2), pode ser explicada

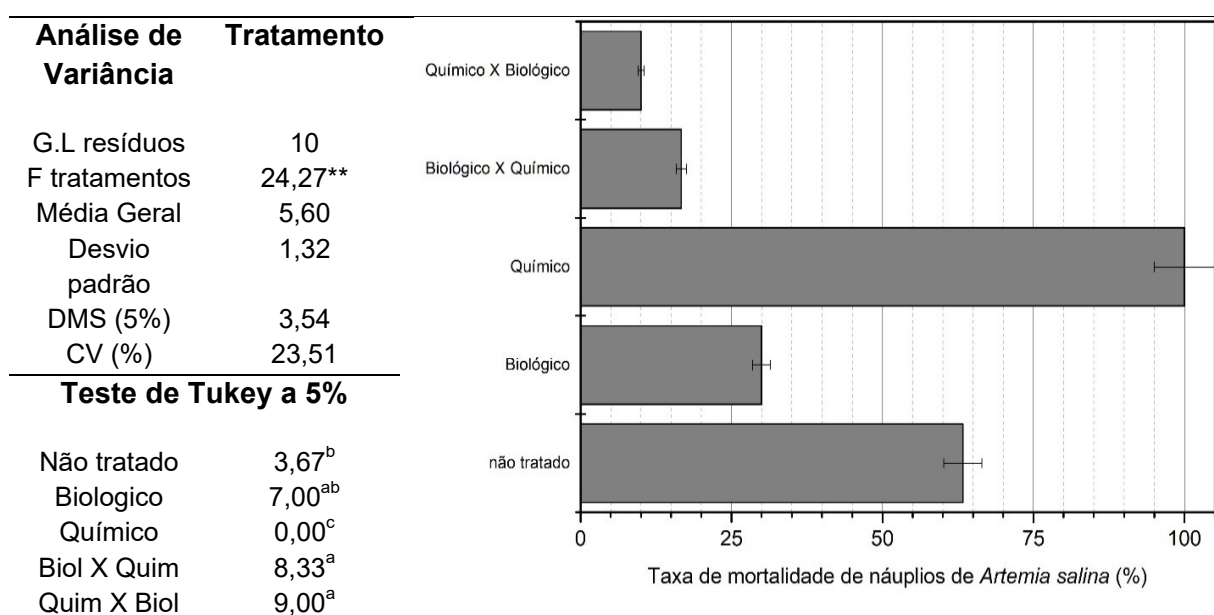
de forma sugestiva pela liberação/dessorção de compostos que estavam no meio intra e extracelular da membrana da biomassa fúngica seguindo o mesmo raciocínio relatado por SOUZA, É.S. et al. (2014) que aborda sobre um efeito de lise celular e liberação de cromóforos contidos no meio intracelular da biomassa fúngica.

Para o tratamento integrado biológico >> químico a elevação nas unidades de cor podem ter ocorrido em função das reações químicas que envolvem o ferro e os compostos orgânicos presentes no efluente, que podem, além de provocar a redução de Fe(III) em Fe(II) formar complexos coloridos que retardam o processo de oxidação (MORUZZI, R.B.; REALI, M.A.P. 2012).

A elevação nas concentrações de fenóis totais presentes no efluente tratado pode ser explicado pela quebra das moléculas de lignina por ação biológica conforme o esquema da Figura 5. Da mesma forma o tratamento por processo Biológico >> Químico apresentou pequena elevação de concentração para fenóis totais em função de quebras de moléculas de lignina presentes no efluente.

A Figura 12 ilustra os efeitos dos diversos tratamentos estudados sobre a mortalidade de *Artemia salina*, outras informações e ilustrações do teste estão disponíveis para consulta no Anexo 4.

Figura 12. Resultados estatísticos para testes de ecotoxicidade



Nível de significância: **:1%; *:5%; GL:graus de liberdade; DMS:diferença mínima significativa; CV:Coeficiente de variação; média nas colunas seguidas da mesma letra não difere estatisticamente (Tukey; $p \leq 0,05$).

Fonte: Autoria Própria

Em comparação com o efluente bruto, observa-se que o tratamento químico promove a maior inativação de náuplios. Já as amostras tratadas por vias cruzadas biológica x química e via inversa, apresentaram os melhores resultados na redução da toxicidade. A razão do extermínio dos organismos nos testes feitos em amostras tratadas via química não foram elucidadas e serão futuramente investigadas.

É possível observar também, que os tratamentos isolados (individuais) não apresentaram a mesma eficiência, sendo que em alguns houve aumento nos níveis de cor ou concentração de fenóis (biológicos e biológicos >> tratamentos químicos), sendo uma possível justificativa para esses comportamentos a clivagem de compostos moleculares com cadeias longas, como a lignina (Fengel & Wegener, 1989). É importante ressaltar que o mesmo efeito foi observado nas medidas realizadas para o parâmetro DQO (Anexo 2), os quais se elevaram significativamente, especialmente nos experimentos biológicos ou em tratamentos que foram integrados a estes, sendo este comportamento sugerido pelos resíduos de sacarose oriundos do meio de cultivo. Por fim, os resultados sugerem que o uso da ozonização catalítica antes do processo biológico integrado apresenta maiores vantagens para a remediação do efluente em estudo.

É importante ressaltar, entretanto, que a sequência de tratamentos com melhor desempenho observada neste trabalho, diverge dos resultados reportados por Barreto-Rodrigues et al., (2009) que estudaram a tratabilidade do efluente de deslignificação de celulose por meio de produtos químicos (fotocatálise com TiO_2/UV) e processos biológicos (*Aspergillus* 2BNL1), onde foi observada melhor eficiência na aplicação de um processo biológico preliminar ao processo químico, tendo sido possível reduzir a cor, fenóis totais, toxicidade aguda (inibição do crescimento de *E. coli*) e TOC da ordem de 94,2%, 92,6%, 4,9% e 62%, respectivamente. É importante ressaltar entretanto, que neste trabalho um dos motivos apontados pelos autores para justificar as vantagens desse tipo de combinação é a alta coloração do efluente, o que dificultou significativamente a transmissão da radiação necessária para a ativação do TiO_2 no tratamento fotocatalítico.

No presente estudo, entre os possíveis motivos que poderiam ajudar a explicar a melhor eficiência do processo sequencial químico >> biológico estão:

a) Oxidação avançada por ozonização catalítica de compostos fenólicos e derivados de lignina, reconhecidamente refratários a tratamentos biológicos;

b) O aumento na ação de biodegradabilidade fúngica dos compostos poluentes presentes no efluente em função da elevação benéfica para a biomassa das concentrações de oxigênio dissolvido produzidos pela reação do ozônio com material catalítico ferroso após tratamento químico.

Para fins comparativos, a Tabela 8 mostra as eficiências de outros processos em relação ao tratamento de efluentes da indústria de laminação de madeira. Como pode ser visto, os resultados obtidos neste trabalho para os parâmetros cor e fenóis totais foram superiores aos do tipo Fenton (Sotorriva et al., 2008) e Biológico combinado (*P. ostreatus*) >> Químico (foto-fenton) (Heinz et al., Al. 2019), e o tratamento mais eficiente relatado por Aguiar et al., (2009) (biodegradação por *L. edodes*) exigiu tempos de tratamento muito maiores do que os praticados neste estudo.

Tabela 8. Desempenho de diferentes processos para tratamentos dos efluentes gerados para processar a laminação da madeira

Processo	Condições Experimentais	Tempo de Tratamento	Eficiência de Remoção	Ref.
Foto-Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	[H ₂ O ₂] = 3330 - 5650 mg.L ⁻¹ a 33 % v/v, Sulfato Ferroso Heptahidratado (10.000 mg.L ⁻¹) Fe ²⁺ 470 – 810 mg.L ⁻¹ , luz natural como fonte de radiação Agitação Constante	100 minutos	96 % DBO, 88 % DQO, 96 % Unidades de cor	Sotorriva et al. (2008)
Biotratamento usando fungos de degradação branca, <i>Lentinula edodes</i> UEC-2019 em um <i>shaker</i> orbital e bioreator de bancada	pH 5,5, <i>shaker</i> a 100 rpm, 37 °C, Adição de glucose (79 g / L) como co-substrato	30 dias	99 % DQO, 97 % (Unidades de cor), 92 % (fenóis totais)	Aguiar et al. (2009)
Combinação de fungos e processo oxidativo Foto-Fenton	(Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) em razão de 1:1 or 1:5 M, pH 3; Temp. 25 °C, lâmpada de mercurio como fonte de radiação (125 W, 81,9 W/m ² and λ = 254 nm) tratamento biológico com <i>P. ostreatus</i> EB 016 em reator air-lift	60 minutos 40 dias	99, 2% DQO; 92, 2% compostos fenólicos.	Heinz et al. (2019)

Combinação de Ozonização Catalítica x Processos Biológicos	[O ₃] = 1 LPM, pH 5, [Catalisador] = 0,35 g/mL Biomassa Fúngica (16 ± 0,1 ± g), efluente (400 mL) suplementado com 79 g.L ⁻¹ dextrose co-substrato, pH 5± 0,1, Temp. 28-30 °C,	120 minutos	96,2 % (Lignin solúvel)	Este trabalho
		21 dias	99,9% (fenóis totais) 93,3% Unidades de cor	

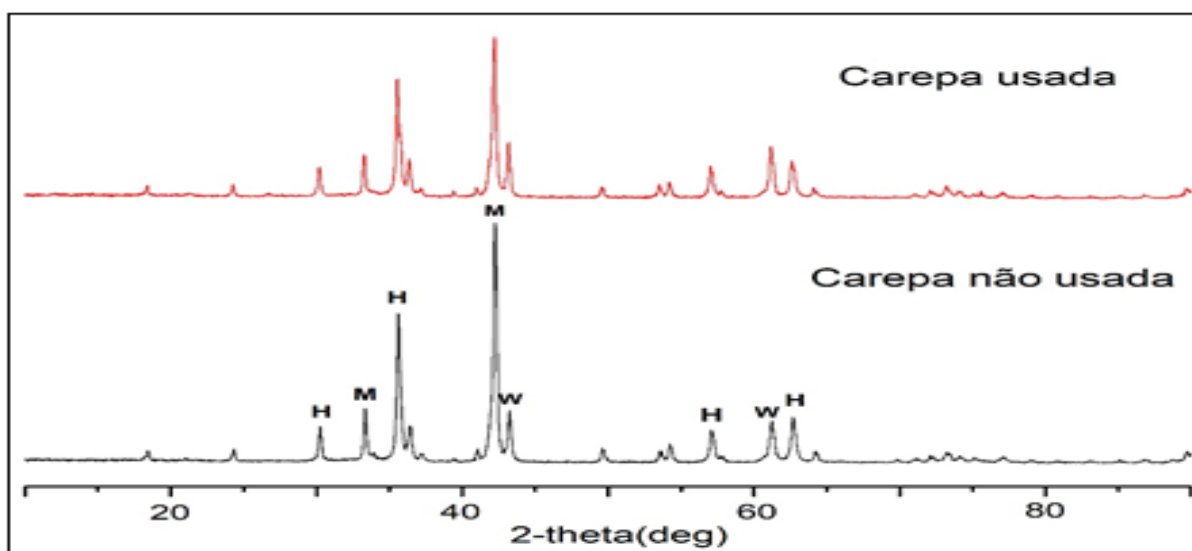
Fonte: Autoria Própria

5.4 Caracterização do Material Catalítico – Carepas de Aço

5.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Com o objetivo de compreender os mecanismos pelos quais o material catalítico não apresentou eficiência na depleção de ozônio residual, bem como para avaliar a estabilidade das fases reativas da carepa de aço foram realizadas análises de caracterização de amostras do material catalítico antes e após o uso. Os parâmetros avaliados e apresentados no Gráfico 2 foram respectivamente a qualificação de fases reativas de ferro por Difração de raios-x (DRX), além da quantificação de ferro total, Ferro II e Ferro III por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e Determinação espectrofotométrica pelo método da ortofenantrolina com valores de concentrações disponibilizadas no Anexo 3. No Gráfico 2 estão dispostos os difratogramas de Raios-X das amostras antes (não usada) e após utilização (usada) das carepas.

Gráfico 2. Difratograma de raios-x de amostras de carepas de aço antes e após utilização



Fonte: Autoria própria Legenda: W: wustita (Feo); H: hematita (Fe₂O₃) e M: magnetita (Fe₃O₄)

Os picos são relativos as fases cristalinas sendo W: wustita (Feo); H: hematita (Fe_2O_3) e M: magnetita (Fe_3O_4), se apresentaram nas mesmas posições nas leituras de ambas as amostras, havendo apenas variações na intensidade dos picos de difração, sugerindo que o processo redox que tipicamente ocorre envolvendo as fases de óxido não foi significativo. É relevante salientar que tal comportamento corrobora com a reduzida eficiência de depleção do ozônio observada no teste do material catalítico em reator integrado.

Estes resultados se mostraram semelhantes aos verificados por MORESCO, M. A. et al. 2021 na utilização do mesmo material catalítico, sendo que a faixa dos sinais de difração das fases cristalinas verificadas no decorrer do eixo de intervalos 2-theta se distribuem situados de modo semelhante, contudo em menor número para os resultados verificados neste estudo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O potencial poluente do efluente estudado apresentou médias aproximadas daqueles observados na literatura, sendo este fator confirmado pela corroboração com os resultados obtidos em processos analíticos de caracterizações físico-químicas além da avaliação de ecotoxicidade antes e após os tratamentos do efluente.

A avaliação do funcionamento e aplicação de um reator integrado, alvo inicial deste estudo, no tratamento do efluente lignocelulósico apresentou índices reduzidos de depleção do ozônio pelo material catalítico, bem como a baixa fluidez hidráulica do reator, sendo este o motivo da mudança na configuração do sistema.

Dentre os métodos de tratamento avaliados, constatou-se que os processos isolados não produziram as melhores eficiências de redução dos indicadores avaliados. Por outro lado, os processos integrados de Ozonização catalítica e Biorremediação Fúngica (química >> biológica) alcançaram altos níveis de eficiência, com destaque para os índices de redução de compostos fenólicos e toxicidade aguda.

Os resultados da caracterização das carepas de aço por Difração de raios-x demonstraram pouca modificação na composição de fases, especialmente wustita e hematita. Isto sugere e configura uma forte razão que pode ter influenciado na reduzida taxa de lixiviação verificada, isto pôde ser confirmado pelos níveis de ferro

II, III e total nos efluentes analisados.

Embora estudos complementares para a otimização do processo sejam necessários, os resultados obtidos por este estudo, juntamente com as vantagens do processo químico proposto, considerado de baixo custo relativo, principalmente por utilizar material catalítico baseado em rejeitos da indústria siderúrgica, indicam potencial significativo para se consolidar em uma alternativa útil para melhorar a qualidade e minimizar os impactos dos efluentes gerados pela indústria de laminados de madeira.

7. PROPOSTAS DE ATIVIDADES COMPLEMENTARES E OBSERVAÇÕES RELEVANTES

- Aprofundar estudos de processos de integração de tratamentos por interações entre processos químicos x biológicos;
- Estudo da causa da elevação da DQO em efluentes tratados deste trabalho;
- Estudo da causa da redução dos níveis de pH após tratamento;
- Estudo da influência de quantidades e tamanhos variados (μm), de partículas de carepas de aço no tratamento do efluente por ozonização catalítica;
- Estudo da influência da interação da biomassa biológica com a redução do pH no tratamento do efluente;
- Estudar a causa de baixas totais de organismos em testes de ecotoxicidade para amostras de tratamento químico (Ozônio/Carepas de Aço)

8. REFERÊNCIAS

ABBAS, T. et al. Iron turning waste media for treating endosulfan and heptachlor contaminated water. **Science of the total environment**, v. 685, p. 124-133, 2019. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.424

ABD EL MONSSEF, R.A.; HASSAN E.A.; RAMADAN E.M. Production of Laccase Enzyme for their Potential Application to decolorize Fungal Pigments on Aging Paper and Parchment. **Annals of Agricultural Science**, v. 61 (1), p.145-154, 2016. doi.org/10.1016/j.aoas.2015.11.007

AGUIAR, C.M. et al. Biotreatment of an effluent from a wood laminate industry using *Lentinula edodes* UEC 2019. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1556-1560, 2009. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.044

AHMED, M. et al. Yield and Nutritional Composition of Oyster Mushrooms: An Alternative Nutritional Source for Rural People. **Sains Malaysiana**, v.45(11), p. 1609-1615, 2016.

ALMEIDA E.; ASSALIM M.R.; ROSA M.A. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio. **Química Nova**, v.27, n.5, p. 828 – 824, 2004. doi.org/10.1590/S0100-40422004000500023

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION Standard Methods for the Examinations for Water and Wastewater. Whashington, D.C: 21th Centennial Edition, 2005.

ASINA, FNU. et al. Microbial treatment of industrial lignin: successes, problems and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 1179-1205, sep. 2017. doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.098

ASANO T. et al. Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications. Metcalf & Eddy | AECOM, 1st ed., McGraw-Hill, ISBN-13:978-0-07-145927-3, ISBN-10:0-07-145927-8, 2007.

BANERJEE, S. et al. Structural Insights of a Cellobiose Dehydrogenase enzyme From the Basidiomycetes Fungus *Termitomyces Clypeatus*, **Computational Biology and Chemistry**, v. 82, p. 65-73, 2019. doi.org/10.1016/j.combiolchem.2019.05.013

BATAKLIEV, T. et al. Ozone Decomposition – Review Article. **Interdisciplinary Toxicology**, v.7(2), p.47-59, 2014. doi: 10.2478/intox-2014-0008

BENNET, J.A. et al. Catalytic applications of waste derived materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, p. 3617-3637, 2016. doi: 10.1039/c5ta09613h

BRASIL. Resolução nº 430/11. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Brasília, 2011. Disponível em: < http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf > Acesso em: 10 de jan. de 2020

BRASIL. Conselho Estadual do Meio Ambiente – CEMA. Resolução nº 70/2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos industriais. Com as alterações da Resolução CEMA nº 72/2009. ANEXO 7 - Padrões para o lançamento de efluentes líquidos. Brasília, ago. 2009. Disponível em: <https://www.ambienteduran.eng.br/publicador/LEGISLACAO/ESTADUAL/resolucao_cema_70_2009.pdf > e < https://freitag.com.br/files/uploads/2018/02/portaria_norma_517.pdf > Acesso em: 16 jan 2020.

CHEN, H.; WANG, J. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over Fe₃O₄/Co₃O₄ composites. **Chemosphere**, v. 234, p. 14-24. Nov. 2019. Doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.014

CHENG, K.Y.; KARTHIKEYAN, R.; WONG, J.W.C. Microbial Electrochemical Remediation of Organic Contaminants: Possibilities and Perspective. **Microbials Electrochemical Technology: Sustainable Platform for Fuels, Chemicals and Remediation**, 1st Edition, Chapter 4.2, p.613-640, 2019. doi.org/10.1016/B978-0-444-64052-9.00025-X

COLLINS, F. et al. A Critical Review of Waste Resources, Synthesis, and Applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, Article 109667, jan. 2020. doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109667

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Wood Chemistry and Wood Biotechnology, Pulp and Paper Chemistry and Technology. v. 1, ed. De Gruyter, Stockholm, 2009.

FAGUNDES, C. Estudo de cobertura comestível com propriedades antifúngicas e atmosfera modificada na manutenção da qualidade de tomate cereja (*Lycopersicon esculentum* var. cerasiforme)/ Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos; orientadora, Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz - Florianópolis, SC, 2013. 313 p.

FALADE, A.O. et al. Lignin Peroxidase Functionalities and Prospective Applications, **MicrobiologyOpen**, v.6(1), 2017. doi.org/10.1002/mbo3.394

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. **Institute of Wood Research**, De Gruyter, ISBN 3-11-012059-3, v. 1, Berlin, 1989.

FERON, G.L. Estudo do Efluente de Cozimento de *Pinus* Visando o reaproveitamento de Subprodutos, **UFRGS-PPGE3M**, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/156493/001015698.pdf?sequence=1>> Acesso em: 02/03/2019

GAO, G. et al. Mechanism of enhanced diclofenac mineralization by catalytic ozonation over iron silicate-loaded pumice. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 55-62. Feb. 2017. doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.016

GUO, G. et al. The performance of wastewater treatment by two-species immobilized lignin-degrading mycelial pellet GX-1310. **Environmental Engineering Research**, V. 26(4), p. 200-254, 2021. DOI: <https://doi.org/10.4491/eer.2020.254>

HEINZ, O.L. Combined fungal and photo-oxidative Fenton processes for the treatment of wood-laminate industrial effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 379, 2019. Doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120790

HERNÁNDEZ-MONJARAZ, W.S. et al. Influence of iron and copper on the activity of laccases in *Fusarium oxysporum* f. sp. *Lycopersici*. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 49(S1), p. 269-275, 2018. doi.org/10.1016/j.bjm.2018.06.002

HSIEH, H.T. et al. Preparation of heterogeneous Ferrite Catalysts and Their Application for Fenton-Like Oxidation of Radioactive Organic Wastewater.

International Journal of Chemical and Molecular Engineering, v.10, n.5, 2016.
doi.org/10.5281/zenodo.1124463

HUANG, D. et al. Combination of Fenton Process and Biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599-1610, jan. 2017. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.199

IBÁ 2019, Relatório anual. Indústria Brasileira de Árvores, Brasília, 80p. 2019.
Disponível em: < <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2019-final.pdf> > Acesso em: 01 fev. 2020.

KIM, H. C. et al. Ozonation of piggery wastewater for enhanced removal of contaminants by *S. quadricauda* and the impact on organic characteristics. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 128-135. May. 2014. doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.061

KUMAR, V.V. (2011) Screening and induction of laccase activity in fungal species and its application in dye decolorization. **African Journal of Microbiology Research**, v. 5(11), p. 1261-1267, jun. 2011. DOI: 10.5897/AJMR10.894

KUMAR, V. (2014) et al. Biological approach for the treatment of pulp and paper industry effluent in sequence batch reactor. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 5(3), 218. 2014. doi:10.4172/2155-6199.1000218

KUMAR, S.S.; SHANKAR, S. (2019) *Pleurotus florida* and nitrogen fixing organism (*Azotobacter vinelandii*) for the biodegradation of coir pith. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 8(3), p. 2521-2525, 2019.

LEENA, A.V.; MEIARAJ, C.; BALASUNDARAM, N. BOD/COD a Measure of dairy waste treatment efficiency – A case study. **IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering**, v. 13, p. 107–114, (2016). DOI:10.9790/1684-130508107114.

LEGODI, M.A.; de WAAL D. The Preparation of Magnetite, Goethite, Hematite and Maghemite of Pigment Quality From Mill Scale Iron Waste. **Dyes and Pigments**, v. 74(1), p.161-168, dec. 2007. doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.038

LEOTE, R.J.B. Desenvolvimento e caracterização de Biossensores Eletroquímicos Enzimáticos com Enzimas Oxidase. **Universidade de Coimbra**, Projeto de Mestrado, Coimbra, 2017.

Disponível em:

<<https://pdfs.semanticscholar.org/4108/91ab738eff300eabf7d069a65b031e0f6b8d.pdf>>
> Acesso em: 12 jan. 2020.

LI, X. et al. Effect of Dispersion viscosity on microstructure of cordierite foam prepared by thermo-foaming. **Ceramics International**, v.45(18), p.24487-24492, dec. 2019. doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.174

LIU, Y. et al. Heterogeneous catalytic ozonation of *p-chloronitrobenzene* (*pCNB*) in water with iron silicate doped hydroxylation iron as catalyst. **Catalysis Communications**, v. 89, p. 81-85. Jan. 2017. doi.org/10.1016/j.catcom.2016.10.022

LÓPEZ, A.M.Q., et al. The Fungal Ability for Biobleaching/Biopulping/Bioremediation of Lignin-Like Compounds of agro-Industrial Raw Material. **SciELO - Química Nova**, V. 40, n. 8, p. 916-931, Set. 2017. Doi.org/10.21577/0100-4042.20170067

MADAN, S. et al. A review on bioremediation of pulp and paper mill effluent – An alternative to conventional remedial technologies. **Journal of Applied and Natural Science**, v. 10(1), p. 367-374, 2018.

MALIK, S.N. et al. Treatment of pharmaceutical industrial wastewater by nano-catalyzed ozonation in a semi-batch reactor for improved biodegradability. **Science of the Total Environment**, v.678, p.114-122, 2019.

MESQUITA, A.M. et al. Boron as a Promoter in the Goethite (α -FeOOH) Phase: Organic Compound Degradation by Fenton Reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.192, p. 286-295, sept. 2016. doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.051

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAN, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E., Mcl; AUGHLIN, J. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Journal of Medical Plant Research**, v. 45, n.1, p. 31-34, 1982

MICHNIEWICZ, M. et al. Ozone degradation of lignin; its impact upon the subsequent biodegradation. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 6B (96), p. 191-196, 2012. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-9202fb11-3e8c-4291-b0e7-8f088843a690>

MOHAMED, E.F. et al. Transition metals-incorporated zeolites as environmental catalysts for indoor air ozone decomposition. **Environmental Technology**, v. 39(7), p. 878-886, 2018. DOI: 10.1080/09593330.2017.1315457

MORESCO, M. A. et al. Aplicação de carepa de aço para degradação de 2,4-dinitrofenol por meio de sistema de oxidação avançada do tipo Fenton. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 2, p. 201-210, 2021. doi.org/10.1590/S1413-415220190251>.

MORUZZI, R.B.; REALI, M.A.P. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial – uma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, nº 1, p. 29 – 43, 2012. Disponível em: <<https://revistas2.uepg.br/index.php/ret/issue/view/585>>

NAWROCKI, J.; KASPRZYK – HORDEN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applies Catalysis B: Environmental**, v. 99 (1-2), p. 27-42. Aug. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.033>

NEVES, J. C. dos SANTOS. Caracterização Estrutural dos Polissacarídeos Obtidos do Basidioma de *Pleurotus Ostreatus* Variedade *Florida*. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Biológicas, Programa de Pós Graduação em Bioquímica. Defesa: Curitiba, 2007

PANDEY A.K., et al. Production of ligninolytic enzymes by white rot fungi on lignocellulosic wastes using novel pretreatments. **Cellular and Molecular Biology**

(Noisy-le-grand, France), v. 60(5), p. 41-5. Dec. 24, 2014. doi: 10.14715/cmb/2014.60.5.8

PATEL, S.K. et al. Comparative study on growth parameters and yield potential of five species of mushroom. **J. pharmacogn phytochem**, v. 8(4), p. 152-156, 2019.

PAŹDZIOR, K. et al. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. **Chemical Engineering journal**, v. 376, Article 120597, nov. 2019. doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057

PÉREZ, M.A. et al. A novel biodegradation pathway of the endocrine-disruptor di(2-ethyl hexyl) phthalate by *Pleurotus ostreatus* based on quantum chemical investigation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 494-499, jan. 2018. doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.004

RODRIGUES, E. et al. Síntese e Caracterização do Material Hidroxitalcita-Hidroxiapatita Dopado com Nanotubos de Carbono e sua Aplicação na Catálise da Reação de Transesterificação. **Cerâmica**, v.64, n.370, p.166-175, abr./jun. 2018. doi.org/10.1590/0366-69132018643702230

RUZENE, D. S. Obtenção de polpas de dissolução por processos Organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar. **Faculdade de Engenharia Química de Lorena – USP**, 2005.132f. Tese (doutorado em biotecnologia), Lorena - SP, 2005.

SABESP, 2001. **Norma Técnica SABESP NTS 010** - Determinação de ferro total: método da 1,10 fenantrolina. Disponível em:
< <https://www3.sabesp.com.br/normastecnicas/nts/nts010.pdf>>

SALES-CAMPOS, C. et al. Crescimento micelial de *Pleurotus Ostreatus* em resíduo de *Simarouba amara*. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v.43, n.11, p.1633-1635, nov. 2008. doi.org/10.1590/S0100-204X2008001100024

SHARARI, M. & L. et al. Application of the White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium* in Biotreatment of Bagasse Effluent. **Biodegradation**, V. 22. p. 421-430. (2011). Doi: 10.1007/s10532-010-9415-3.

SHARMA, N.K; PHILIP, L. Combined biological and photocatalytic treatment of real coke oven wastewater. **Chemical Engineering Journal**, V.295, p. 20-28, jul. 2016. doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.031

SARANYA, D.; SHANTHAKUMAR, S. An integrated approach for tannery effluent treatment with ozonation and phycoremediation: A feasibility study, **Environmental Research**, v. 183, p. 109163, Apr. 2020. doi.org/10.1016/j.envres.2020.109163.

SILVA, É S. Aplicação de fungos de degradação branca na biorremediação de efluente de branqueamento ECF de polpa kraft: utilização de sistema contínuo com células imobilizadas e combinação com tratamento fotocatalítico. 2005, 94p. Tese

(Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Departamento de Biotecnologia. Lorena, 2005

SILVA, S.B. et al. Potencialidades do Uso do Ozônio no Processamento de alimentos. **Semina: Ciências Agrárias**, v.32, n. 2, p. 659-682, abr/jun. 2011.

SINGH, A.K et al. Bioremediation of lignin derivatives and phenolics in wastewater with lignin modifying enzymes: Status, opportunities and challenges. **Science of the Total Environment**, v. 777, Jul. 2021. Doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145988

SIR, E.B. et al. New Species and Reports of *Hypoxylon* from Argentina Recognized by a Polyphasic Approach, **Mycological Progress**, v.15:42, 2016. doi.org/10.1007/s11557-016-1182-z

SOMMAGGIO, L.R.D. et al. Ecotoxicological and Microbiological Assessment of Sewage Sludge Associated With Sugarcane Bagasse. **Ecotoxicological and Environmental Safety**, v. 147, p. 550-557, jan. 2018. doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.009

SOUZA, É.S. et al. Treatment of an ECF bleaching effluent with white-rot fungi in an air-lift bioreactor. **Environmental Earth Sciences**, V. 72, p. 1289–1294, 2014. DOI 10.1007/s12665-014-3048-5

STADLER, M. et al. A polyphasic taxonomy of *Daldinia* (Xylariaceae). **Studies in Micology**. v. 77 p. 1-143, 2014. doi.org/10.3114/sim0016

TAVARES, E.L. Madeira de *Pinus Patula* e de *Pinus Taeda* para Laminação e Produção de Painéis Multilaminados. **UNICENTRO**, 2017.89f, (Projeto de Mestrado), Irati-Pr, 2017. Disponível em: < <https://www2.unicentro.br/ppgf/2017/06/02/madeira-de-pinus-patula-e-de-pinus-taeda-para-laminacao-e-producao-de-paineis-multilaminados/> > Acesso em: 01 fev. 2020.

TERRY, L.G.; SUMMERS, R.S. Biodegradable Organic Matter and Rapid-Rate Biofilter Performance: A Review. **Water Research**, v. 128, p. 234-245, jan. 2018. doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.048

TRIBOT, A. et al. Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, v. 112, p. 228-240, 2019. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007

VAN, H.T. et al. Using FeO-Constituted Iron Slag Wastes as Heterogeneous Catalyst for Fenton and Ozonation Processes to Degrade Reactive Red 24 from Aqueous Solution. **Separation and Purification Technology**, v.224, p.431-442, out. 2019. doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.048

YOLDI, M. et al. Zeolite Synthesis From Industrial Wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.287, p. 183-192, oct. 2019. doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.06.009

ZHANG, J.G.; LI, Q.L.; WEI Z.J. Degradation of bamboo-shoot shell powder by a fungal consortium: Changes in chemical composition and physical structure. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.116, p. 205-210, 2017. doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.11.002

ZHANG, R. et al. Microbial Ligninolysis: Toward a Bottom-Up Approach for Lignin Upgrading. **Biochemistry**, v. 58, 11, p. 1501-1510, 2019. doi: 10.1021/acs.biochem.8b00920

ZHU, Y. et al. Strategies for Enhancing the Heterogeneous Fenton Catalytic reactivity: A Review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225(17739), 2019. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041

WANG, N. et al. A Review on Fenton-Like Process for Organic Wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4,(1), p. 762-787, mar. 2016. doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016

WANG, X. et al. Insights into the precursor effect on the surface structure of c-Al₂O₃ and NO + CO catalytic performance of CO-pretreated CuO/MnOx/c-Al₂O₃ catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.554, p. 611-618, 2019. doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.039

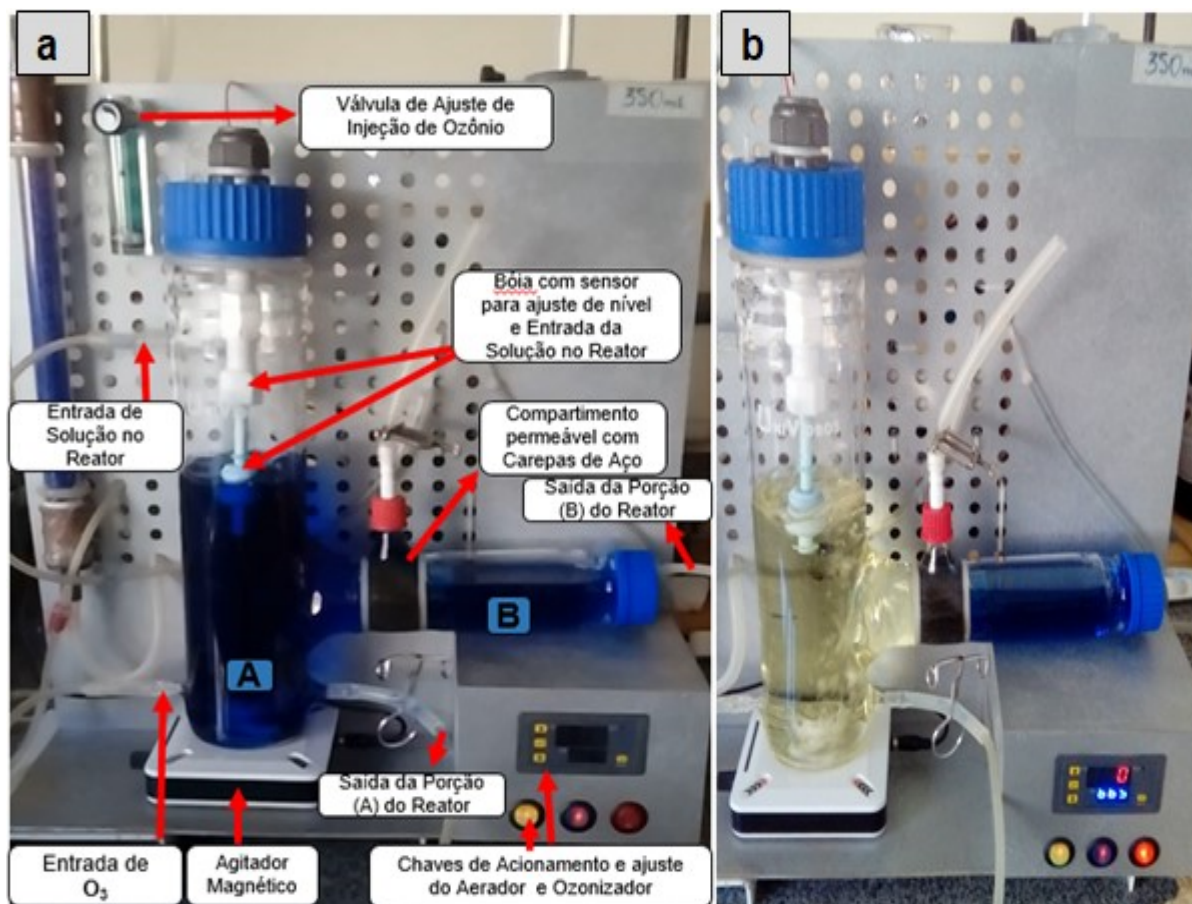
WU, C. et al. Treatment of secondary effluent from a petrochemical wastewater treatment plant by ozonationbiological aerated filter. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v. 90 (3), p. 543–549. Mar. 2015. https://doi.org/10.1002/jctb.4346.

WU, J. et al. Catalytic Ozonation of Orgânic Pollutants From Bio-Treated Dyeing and Fishing Wastewater Using Recycled Waste Iron Shavings as a Calalyst: Removal and Pathways. **Water Research**, v. 92, p. 140-148, apr. 2016. doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.053

9. ANEXO

ANEXO 1 – Estudos de depleção do ozônio em reator de fluxo contínuo

Figura 13. Reator utilizado em pré-teste para avaliação da decomposição do composto azul indigo em solução por ozonização catalítica com carepas de aço



Tempo (min)	Absorbância (nm)	O ₃ Residual mg/L O ₃	Absorbância (nm)	O ₃ Residual mg/L O ₃
Porção (A) Reator			Porção (B) Reator	
0	1,25	-	0,703	-
15	0,86	10,31	0,60	2,72
30	0,32	24,6	0,54	4,31
45			0,41	7,75
60			0,37	8,8
90			0,22	12,77
120			0,13	15,15
180			0,049	17,3
240			0,035	17,67
300			0,032	17,75

Fonte: Autoria Própria

Os resultados da decomposição do corante analisados por absorvância a 600 nm tendo água destilada como branco, onde a saída (A) corresponde a solução coletada após passar pelo sistema de tratamento com ozônio e a solução da saída (B) é proveniente do tratamento com ambos os reagentes catalíticos ozônio e carepas de aço. Neste processo verificou-se que aos 32 minutos de reação do composto em solução com gás O_3 na porção (A) do reator ocorreu a clarificação e completa e decomposição do azul Indigo na solução. A tabela correlaciona os valores de absorvância obtidos em leituras de 600 nm com as concentrações de ozônio residual em mg/L O_3 . Verifica-se como resultado deste estudo, que, quanto mais aumentam os valores de concentração de ozônio residual nas porções A e B, relativamente reduzem os valores de absorvância em função da degradação do composto azul indigo em solução.

ANEXO 2 – Resultados analíticos obtidos para Demanda Química de oxigênio

Tabela 9. Valores de DQO verificados nas amostras de efluentes bruto e tratados

Amostras Parâmetros	1. Efl. Bruto	2. Trat. Quím.	3. Trat. Biol.	4. Trat. Biol x Q	5. Trat. Q x Biol	6. Trat. Adsorç.	7. Legisl.
DQO Lab 1 (mg/O ₂ .L ⁻¹)	0,606	1552,8	30590	39587	4486,20	NR	300 * ¹
DQO Lab 2 (mg/O ₂ .L ⁻¹)	4009	2458	78322	79288	9115	NR	300 * ¹

1. Efluente Bruto; 2. Tratamento Químico 120 min; 3. Tratamento Biológico; 4. Tratamento Químico x Biológico; 5. Tratamento Biológico x Químico; 6. Tratamento por Adsorção com Biomassa Esteril; 7. Legislação; NR: Não realizado; NP: Não Preconizado; *¹ Legislação Cema 70/2009; **Lab 1:** LAQUA – Laboratório Qualidade Agroindustrial - Ref. Utilizada: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – APHA 21^a Edição 2005; **Lab 2:** LGQ – Laboratório Garantia de Qualidade - Ref. Utilizada: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – SMWW 23^a Edição 2017 - Método 5220D.

ANEXO 3 – Quantificação de ferro total, Ferro II e Ferro III por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e Determinação espectrofotocolorimétrica pelo método da ortofenantrolina

Tabela 10. Quantificação de (Fe) determinados por método espectrofotocolorimétrica em amostras de efluente tratadas por processo integrado biológico x químico

Método	(Fe) Lixiviado	Fetotal (mg/L ⁻¹)	Fe ⁺² (mg/L ⁻¹)	Fe ⁺³ (mg/L ⁻¹)
Espectro / ortofenantrolina		3,66	3,57	0,09

ANEXO 4 – Estudos Ecotoxicológicos

O procedimento experimental foi desenvolvido em triplicata utilizando 5 meios distintos: **A.** Efluente bruto; **B.** Tratado por via biológica; **C.** Tratado por via química; **D.** Tratado biológico x química; **E.** Tratado químico x biológico. Nas imagens seguintes temos imagens de materiais utilizados nos processos de obtenção dos náuplios de *a. salina*. Na imagem 14a pode-se observar os poços contendo efluentes bruto e tratados identificados utilizados nos testes. Na imagem 14b temos o compartimento utilizado para obtenção dos organismos, no erlenmeyer com solução nutritiva e ovos de *artemia salina*, sistema de aeração, iluminação e aquecimento.

Figura 14. Poços teste e sistema utilizado para obtenção de organismos de *A. salina*



ANEXO 5 - Efeitos da pandemia de covid-19 no andamento do projeto de mestrado

A pandemia da doença por Coronavírus (COVID-19) desencadeou uma crise de saúde pública internacional sem precedentes, levando vários países a implementar bloqueios para mitigar a propagação do vírus e reduzir a carga sobre os sistemas de saúde. Desta forma, diversas faculdades e universidades brasileiras suspenderam as atividades presenciais no mês de março de 2020, e, diante da alteração do status quo e isolamento, todas as atividades laboratoriais foram interrompidas por tempo indeterminado. Após um período de afastamento, sendo permitido apenas a realização de atividades assíncronas, os pesquisadores puderam, de forma gradual e rotativa, retornar aos laboratórios. No caso desta dissertação de mestrado, houve significativo atraso e dificuldades inerentes ao período pandêmico (deslocamento, acessos), sendo que as atividades laboratoriais foram retomadas em julho de 2020, possibilitando a realização dos experimentos necessário a conclusão desta pesquisa.