



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LABORATÓRIOS
CONTENDO FORMALDEÍDO UTILIZANDO PERÓXIDO
DE HIDROGÊNIO, OZÔNIO E PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO + OZÔNIO**

MICHELE GOULART DA SILVA

São Leopoldo, Agosto de 2015.

MICHELE GOULART DA SILVA

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LABORATÓRIOS
CONTENDO FORMALDEÍDO UTILIZANDO PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO, OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO +
OZÔNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Luciana Paulo Gomes

Co-Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Janice da Silva

Banca examinadora: Prof. Dr. José Roberto Guimarães
UNICAMP

Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda Unisinos

São Leopoldo, Agosto de 2015.

S586t Silva, Michele Goulart da
Tratamento de efluentes de laboratórios contendo
formaldeído utilizando peróxido de hidrogênio, ozônio e
peróxido de hidrogênio + ozônio / por Michele Goulart da
Silva. – 2015.
91 f.: il., 30 cm.

Dissertação (mestrado) — Universidade do Vale do Rio
dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil, 2015.

Orientação: Profa. Dra. Luciana Paulo Gomes;
Coorientação: Profa. Dra. Janice da Silva.

1. Formaldeído. 2. Tratamento de efluentes de laboratórios.
3. Processos oxidativos. 4. Descarte de resíduos perigosos.
I. Título.

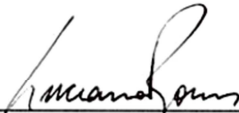
CDU 628.54.

MICHELE GOULART DA SILVA


**“TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LABORATÓRIOS
CONTENDO FORMALDEÍDO UTILIZANDO PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO, OZÔNIO E PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO+OZÔNIO”**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

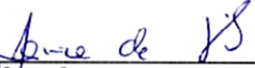
Aprovada em 20 de agosto de 2015



Prof.ª Dr.ª Luciana Paulo Gomes
Orientadora - UNISINOS

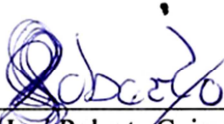


Prof.ª Dr.ª Luciana Paulo Gomes
Coordenadora do PPGEC - UNISINOS



Prof.ª Dr.ª Janice da Silva
Coorientadora - UNISINOS

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Roberto Guimarães – UNICAMP



Prof. Dr. Luís Alcides Schiavo Miranda -UNISINOS

Dedico ao anjo ainda sem nome que Deus me
confiou recentemente.

AGRADECIMENTOS

À colega e amiga Marlone Hünning Bom que me encorajou a realizar este projeto.

Ao coordenador do itt Fossil Dr. Gerson Fauth que além de me incentivar foi compreensivo com a minha ausência no laboratório.

À Dra. Márcia Paula Schmidt, por ser minha guia há tantos anos.

Às laboratoristas Elis Smaniotto, Jalir Rabello e Marluci Souza, por todos os empréstimos de reagentes e vidrarias e consultas técnicas.

Aos bolsistas de iniciação científica do Laboratório de Saneamento Ambiental Bruna Barcelos Serena, Geane Peres, Guilherme Steffenon, Lilian Fischer e Roger Pieri e a colega de mestrado Daiane Westphal Padilha pelo apoio durante os ensaios. Um pouco de cada um fez o todo ser possível.

À colega de Unisinos e agora amiga Aimée Reis da Silva que pacientemente me ensinou diversas vezes todas as técnicas de análise de parâmetros ambientais utilizadas nesta pesquisa e me acompanhou diariamente nas minhas dificuldades, trabalhando e pensando comigo.

Aos colegas de mestrado Alice Riehl, Cristine Santos, Magali Rigon e Maurício Schafer por estes dois anos de crescimento mas principalmente de muitas rizadas.

À professora Dra. Janice da Silva pela co-orientação com dicas preciosas.

Agradeço especialmente à minha orientadora professora Dra. Luciana Paulo Gomes por ter me conduzido durante esse tempo com paciência e dedicação. Gratidão por me ajudar nesta caminhada.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	JUSTIFICATIVA	22
1.2	OBJETIVOS	25
1.2.1	Objetivo geral	25
1.2.2	Objetivos específicos	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	FORMALDEÍDO E FORMOL	27
2.2	EFLUENTES CONTENDO FORMALDEÍDO	29
2.3	LEGISLAÇÃO APLICÁVEL	30
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS	31
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	32
2.5.1	Sistemas homogêneos	35
2.5.2	Sistemas heterogêneos	36
2.5.3	Oxidação com peróxido de hidrogênio	36
2.5.4	Oxidação com ozônio	37
2.5.5	Oxidação com peróxido de hidrogênio combinado com ozônio - Perozônio	40
2.6	TRATAMENTOS DE OUTROS EFLUENTES COM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	40
2.7	TRATAMENTOS DE EFLUENTES CONTENDO FORMALDEÍDO	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	ÁREA DE ESTUDO	43
3.2	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	45
3.3	FILTRAÇÃO, MISTURA E HOMOGEINIZAÇÃO DOS EFLUENTES CONTENDO FORMALDEÍDO	47
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO	47
3.4.1	Concentração de formaldeído	47
3.5	AVALIAÇÃO PRELIMINAR	48
3.5.1	Tratamento com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	48
3.5.2	Tratamento com ozônio (O ₃)	50
3.6	ENSAIOS	52
3.6.1	T1: Tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	53
3.6.2	T2: Tratamento oxidativo com ozônio (O ₃)	54
3.6.3	T3: Tratamento oxidativo com H ₂ O ₂ combinado com O ₃ - Perozônio	54
3.6.4	Avaliação dos padrões de emissão do tratamento com melhor desempenho	54
4	APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO	57
4.2	AVALIAÇÃO PRELIMINAR	59
4.2.1	T1: Oxidação com peróxido de hidrogênio	59
4.2.2	T2: Oxidação com ozônio (O ₃)	65
4.3	ENSAIOS	67
4.3.1	T1: Oxidação com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	67
4.3.2	T2: Oxidação com ozônio (O ₃)	69
4.3.3	T3: Oxidação com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) e ozônio (O ₃) - Perozônio	72
4.4	AVALIAÇÃO DOS PADRÕES DE EMISSÃO DO TRATAMENTO COM MELHOR DESEMPENHO	77
5	CONCLUSÃO	79
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Propriedades físicas e químicas da solução de formaldeído comercial.....	28
Quadro 2: Riscos comuns de exposição a formaldeído e sintomas.....	29
Quadro 3: Potencial redox de alguns oxidantes.	34
Quadro 4: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	34
Quadro 5: Degradação de formaldeído, outros processos, não oxidativos.....	41
Quadro 6: Referências de degradação de formaldeído a partir de POA.....	42
Quadro 7: Informações de soluções contendo formaldeído enviadas para a CR.	45
Quadro 8: Parâmetros de análise para caracterização do efluente bruto.	47
Quadro 9: Tabela de geração de ozônio do equipamento BRO3-Plus2.	52
Quadro 10: Parâmetros de monitoramento dos tratamentos oxidativos.....	53
Quadro 11: Parâmetros de análise para descarte de efluente em rede de esgoto.....	55
Quadro 12: Parâmetros avaliados do efluente bruto filtrado e homogeneizado.....	57
Quadro 13: ANOVA realizada entre as repetições do ensaio T1.....	67
Quadro 14: ANOVA realizada entre os tempos de amostras do ensaio T1.	68
Quadro 15: ANOVA realizada entre as repetições do ensaio T2.....	70
Quadro 16: ANOVA realizada entre os tempos de amostras do ensaio T2.	70
Quadro 17: ANOVA realizada entre as repetições do ensaio T3.....	73
Quadro 18: ANOVA realizada entre os tempos de amostras do ensaio T3.	73
Quadro 19: Resultado de ANOVA comparando a redução da concentração de formaldeído entre T1 e T2.....	76
Quadro 20: Resultado de ANOVA comparando a redução da concentração de formaldeído entre T1 e T3.....	76
Quadro 21: Resultado de ANOVA comparando a redução da concentração de formaldeído entre T2 e T3.....	77
Quadro 22: Pârametros avaliados de padrões de emissão antes e depois do tratamento com melhor desempenho.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Geração de efluentes contendo formaldeído (em litros) gerados pelos laboratórios da Unisinos, entre fevereiro de 2012 e fevereiro de 2014.....	24
Figura 2: Estrutura molecular do formaldeído.	27
Figura 3: Fluxograma da metodologia adotada.	46
Figura 4: Sistema de geração de ozônio do Anexo II do Laboratório de Saneamento Ambiental.	51
Figura 5: Esquema do tubo venturi.....	51
Figura 6: Sistema de distribuição de efluente ozonizado.	51
Figura 7: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente sintético com pH original (baixo) e pH ajustado (alto), após adição de H ₂ O ₂	59
Figura 8: Comportamento do pH em efluente sintético com pH original (baixo) e pH ajustado (alto), após adição de H ₂ O ₂	60
Figura 9: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente sintético com diferentes concentrações iniciais e pH alto, após adição de H ₂ O ₂	61
Figura 10: Comportamento do pH em efluente sintético com diferentes concentrações iniciais e pH alto, após adição de H ₂ O ₂	62
Figura 11: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente sintético com e sem uso de solução tampão em meio básico, após adição de H ₂ O ₂	62
Figura 12: Comportamento do pH em efluente sintético com e sem uso de solução tampão em meio básico, após adição de H ₂ O ₂	63
Figura 13: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente bruto com e sem uso de solução tampão com pH alto, após adição de H ₂ O ₂	64
Figura 14: Comportamento do pH em efluente bruto com e sem uso de solução tampão em pH alto, após adição de H ₂ O ₂	65
Figura 15: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente de laboratório diluído, com pH original (baixo), após tratamento com O ₃	66
Figura 16: Comportamento do pH em efluente de laboratório diluído, com pH original, após tratamento com O ₃	66
Figura 17: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H ₂ O ₂	67
Figura 18: Comportamento do pH em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H ₂ O ₂	68
Figura 19: Comportamento da DQO em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H ₂ O ₂	69
Figura 20: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com O ₃	69
Figura 21: Comportamento do pH em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com O ₃	71
Figura 22: Comportamento da DQO em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com O ₃	71
Figura 23: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H ₂ O ₂ e O ₃	73
Figura 24: Comportamento do pH em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H ₂ O ₂ e O ₃	74
Figura 25: Comportamento da DQO em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H ₂ O ₂ e O ₃	75

Figura 26: Comportamento da concentração de formaldeído média em relação a concentração inicial para os tratamentos oxidativos avaliados.76

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA – Análise de variância
APHA – American Public Health Association
BC – Banda de Condução
BV – Banda de Valência
CBR – Contactores biológicos rotatórios
CG – Cromatografia em Fase Gasosa
CGTRQ - Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNTP - Condições normais de temperatura e pressão
COD – Carbono orgânico dissolvido
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente
COT – Carbono orgânico total
COV's – Compostos Orgânicos Voláteis
CR – Central de Resíduos
DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
DCT – Detector de Condutividade Térmica
DIC – Detector de Ionização de Chama
DNA - Ácido desoxirribonucleico
DQO - Demanda química de oxigênio
EC50 – Concentração efetiva que causa inibição na respiração de 50 % das bactérias
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
FISPQ – Ficha de informações de segurança de produtos químicos
IB – Índice de Biodegradabilidade
IO – Instrução operacional
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health
NPs – Nanopartículas
NTs – Nanotubos
OSHA - Occupational Safety and Health Administration
POA – Processo Oxidativo Avançado
RAHLF – Reator anaeróbio horizontal de leito fixo
RNA - Ácido ribonucleico
SEMMAM – Secretaria Municipal do Meio Ambiente
SGA – Sistema de Gestão Ambiental
TDH – Tempo de detenção hidráulica
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNISINOS – Universidade do Vale do Rio dos Sinos
USP – Universidade de São Paulo
UV – Ultravioleta
UV-Vis - Espectroscopia UV/visível

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: Sulfato de Alumínio
C: Carbono
 CH_2O : Formaldeído
 CH_4 : Metano
 Cl_2 : Cloro gasoso
 ClO_2 : Dióxido de cloro
CO: Monóxido de carbono
 CO_2 : Dióxido de carbono
Fe: Ferro metálico
 Fe_2O_3 : Óxido férrico
 FeCl_3 : Cloreto de Ferro
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Sulfato de ferro II heptahidratado
 H_2 : Hidrogênio molecular
 H_2O : Água
 H_2O_2 : Peróxido de hidrogênio
 H_2SO_4 : Ácido sulfúrico
 K_2FeO : Ferrato de potássio
 KMnO_4 : Permanganato de potássio
N: Nitrogênio
NaOH: Hidróxido de sódio
 NH_3 : Amônia
 NH_4^+ : Cátio amônio
 NO_3^- : Nitrato
 O^\bullet : Radical oxigênio
O: Oxigênio
 O_2 : Oxigênio molecular
 O_3^- : Íon ozonide
 O_3 : Ozônio
Pt: Platina
 SO_4^{2-} : Sulfato
 TiO_2 : Dióxido de titânio
 V_2O_5 : Pentóxido de vanádio

RESUMO

SILVA, M. G. **Tratamento de efluentes de laboratórios contendo formaldeído utilizando peróxido de hidrogênio, ozônio e peróxido de hidrogênio + ozônio**. São Leopoldo, 2015. 91 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2015.

A solução aquosa de formaldeído metanal, mais conhecida como formol ou formalina, é utilizada por diversos setores da indústria. Em hospitais, laboratórios e universidades, essa substância apresenta grande aplicação na preservação e fixação de tecidos, amostras e peças anatômicas. Apresentam-se em concentrações que variam entre 8 e 10%. Nessas atividades, alterações nas soluções podem ocorrer como a evaporação do solvente, diluição e turvamento, alterando algumas propriedades, podendo ser necessário substituir e/ou repor as soluções para ajuste de concentração. Estas práticas levam a geração de efluentes, onde em muitos casos o descarte é realizado transferindo o poluente para que empresas terceirizadas façam o tratamento e/ou descarte correto no meio ambiente. A falta de legislação específica aplicável é um dos fatores que dificulta o processo de tratamento deste efluente. Além disso, o formaldeído, mesmo não sendo um resíduo gerado em grande escala, considerando-se a sua massa, é um efluente altamente impactante ao meio ambiente devido à sua toxicidade e persistência. Neste trabalho, o efluente contendo formaldeído gerado pelos laboratórios da UNISINOS foi caracterizado quanto a sua concentração, pH, DQO, DBO, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis, cor aparente, cor verdadeira e turbidez. Uma avaliação preliminar com efluente sintético foi realizada onde se constatou que: 1) o pH alto favorece a reação de oxidação com H_2O_2 , 2) quanto maior a concentração do poluente menor é o desempenho do oxidante, 3) o uso de solução tampão melhora significativamente a oxidação de formaldeído e 4) o uso de ozônio em pH médio não promoveu a oxidação do efluente. Com o efluente bruto e solução tampão o desempenho não se repetiu quando oxidada com H_2O_2 . Assim, foram avaliados os oxidantes H_2O_2 , O_3 e H_2O_2 combinado com O_3 , no tratamento de efluentes contaminados com formaldeído com concentração inicial na faixa de 2.000 a 2.500 mg/L. Os ensaios foram monitorados a partir da concentração de formaldeído, pH e DQO. Utilizando uma relação de formaldeído/ H_2O_2 de 1:0,8 (m/m) e um gerador de ozônio com capacidade entre 9,2 a 10,3 g/h, após 72 horas de tratamento combinado destes dois oxidantes, este processo foi capaz de remover entre 70 e 95% de formaldeído, representando, em média, 82% de degradação do poluente. Avaliando os novos padrões de emissão, depois do tratamento de melhor desempenho quanto a redução da concentração de formaldeído, o efluente ainda não atende a Resolução CONAMA 430/2011 que dispõe sobre a emissão de efluentes em corpos de água receptores, mas traz a concentração de formaldeído para um valor próximo a 400 mg/L.

Palavras-chave: formaldeído; tratamento de efluentes de laboratórios; processos oxidativos; descarte de resíduos perigosos.

ABSTRACT

SILVA, M. G. **Laboratories wastewater treatment containing formaldehyde using hydrogen peroxide, ozone and hydrogen peroxide + ozone.** São Leopoldo, 2015. 91 leaf. Dissertation (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo.

The aqueous solution of formaldehyde, known as formaldehyde, is used by various sectors of industry. In hospitals, laboratories and universities, this substance has wide application in the preservation and fixation of tissues and parts of anatomy samples in concentrations ranging between 8 and 10%. In these activities, changes may occur in these solutions as evaporation of the solvent, dilution and clouding by changing some properties, may need to be replaced and / or replace the solutions for concentration adjustment. These practices lead to generation of wastewater, where in many cases the disposal is done by transferring the pollutant so that contractors do the treatment and / or proper disposal on the environment. The lack of specific legislation is one of the factors that difficult the process of treatment of this effluent. furthermore, formaldehyde, although isn't a generated waste during large-scale, considering its mass, is a highly impacting effluent to the environment because of their toxicity and persistence. In this work, the effluent containing formaldehyde generated by UNISINOS laboratories was characterized as its concentration, pH, COD, BOD, total suspended solids, volatile suspended solids, apparent color, true color and turbidity. A preliminary evaluation with synthetic wastewater was performed which demonstrated that: 1) the high pH favors the oxidation reaction with H_2O_2 , 2) as higher the concentration of the pollutant the oxidant performance is lower, 3) the use of buffer solution improves significantly the reduction of formaldehyde and 4) the use of ozone in medium pH haven't promoted the degradation of the effluent. With the raw wastewater, the buffer solution haven't had the same performance when oxidized with H_2O_2 . Thus, have been evaluated the oxidants as H_2O_2 , O_3 and H_2O_2 combined with O_3 , in the degradation of effluents contaminated by formaldehyde with an initial concentration range of 2000 - 2500 mg/L. The assays have been monitored from the formaldehyde concentration, pH and COD. Using a formaldehyde / H_2O_2 ration by 1: 0.8 (w / w) and an ozone generator capacity of 9.2 to 10.3 g/hr after 72 hours of combined treatment of these two oxidizers, this method has able to remove between 70 and 95% formaldehyde, representing an average of 82% pollutant degradation. Evaluating the new emission standards, after treatment with the best performance as the reduction of formaldehyde concentration, the effluent didn't meet the CONAMA Resolution 430/2011 that provides about the issuance of effluent into receiving bodies of water, but it brings the concentration of formaldehyde to a value close to 400 mg/L.

Key-words: formaldehyde; laboratories wastewater treatment; oxidation processes; disposal of hazardous waste.

1 INTRODUÇÃO

O formaldeído é um gás obtido a partir metanol. Comercialmente é encontrado em solução aquosa incolor, com odor pungente, conhecido popularmente como formol. É uma substância classificada como carcinogênico altamente tóxico aos seres humanos e ao meio ambiente. Ainda assim, possui diversas aplicações em diferentes setores da indústria e laboratórios de ensino e pesquisa devido as suas interessantes características. Algumas destas aplicações, no entanto, como é caso de laboratórios de patologia e anatomia, que utilizam formol na preservação de amostras e tecidos, estão sujeitas a variações de qualidade da solução que impedem seu uso. Sendo necessária a reposição e algumas vezes substituir esta solução, estes laboratórios acabam gerando um efluente tóxico contaminado com formaldeído e muitas outras substâncias não identificáveis facilmente.

Os efluentes com origem destas práticas podem conter entre 100 e 10.000 mg/L de formaldeído (GONZALEZ-GIL et al., 1999), e por isso não podem ser descartados em redes de esgoto sem um tratamento prévio, devido a sua toxicidade. Estudos mostraram que mesmo em concentrações entre 800 e 1.500 mg/L de formaldeído, não é viável o uso de tratamentos biológicos porque o formaldeído pode reagir com o DNA, RNA e proteínas das células dos microorganismos, causando sua morte (LU e HEGEMANN, 1998). Além disso, tratamentos biológicos necessitam de longos tempos para aclimação. Esta é uma das razões pelas quais é sugerida uma conjugação com processos químicos.

A ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) da solução de formaldeído traz diversas informações sobre as características do produto. No entanto, na seção de informações ecológicas, em muitos itens o que consta é “não existem informações disponíveis”. Na seção sobre tratamento e disposição, a recomendação é “seguir as regulamentações locais” (MERCK, 2014).

As resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011 estabelecem as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores (BRASIL, 2005 e BRASIL 2011). São definidos os limites máximos de concentrações para diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos de águas doces, salinas e salobras. Este limite não existe para o formaldeído, sendo a alternativa encontrada a determinação de outros parâmetros que indicam a poluição. Apesar de não haver uma legislação nacional específica para o descarte de efluentes de laboratórios de anatomia e patologia, sabe-se que se trata de um poluente tóxico ao ecossistema, que contém formaldeído, óleos e graxas, com alta DQO e DBO₅. Estudos

demonstram que concentrações superiores a 5,8 mg/L podem causar a morte de diversos organismos e microorganismos aquáticos (TISLER e ZAGORC-KONCAN, 1997)

Muitos trabalhos já foram publicados avaliando diversas maneiras de degradar soluções de formaldeído com eficiência de até 98%. Quando o alvo do estudo passa a ser um efluente contendo formaldeído, esta eficiência cai para 91%, demonstrando a interferência de outros contaminantes presentes neste poluente, confirmado pelo menor desempenho na redução da DQO, que fica em torno de até 48% (GUIMARÃES et al., 2012). Devido às diversas vantagens do uso de oxidantes na degradação de muitos poluentes orgânicos, os tratamentos oxidativos avançados têm cada vez mais sido estudados para diferentes resíduos, buscando sua otimização e redução de custo. O uso de sistemas combinados de tratamentos oxidativos avançados e sistemas biológicos pode potencializar o desempenho de cada um, a menor custo, com melhor eficiência.

1.1 JUSTIFICATIVA

Entre fevereiro de 2012 e fevereiro de 2014, soluções de formol foram consumidas por 11 laboratórios da UNISINOS que geraram aproximadamente 1.900 L de efluente contendo formaldeído (Figura 1). Com os novos cursos de graduação e pós-graduação, esta é uma demanda que tende a crescer na universidade. A complexidade química deste efluente e a inexistência de uma legislação criam uma situação que demonstram as dificuldades a serem superadas e o desafio para a solução deste problema, o que demandam estudos.

As soluções segregadas para descarte possuem rótulos indicando também a presença de água, corante, álcool e fosfato de sódio. Observa-se a falta de padronização dos laboratórios no preenchimento dos rótulos de resíduos gerando dúvida sobre o real conteúdo. Sabe-se, no entanto, que devido às particularidades de cada aplicação desta solução, muitas outras substâncias não sinalizadas podem estar presentes como sangue, pêlos, gorduras, parasitas e até mesmo frações de partes anatômicas dos corpos.

O Sistema de Gestão Ambiental (SGA) da universidade é responsável pelo gerenciamento da certificação ambiental da universidade e conta com instruções operacionais específicas para o gerenciamento de efluentes de laboratórios e resíduos perigosos. Atualmente, a universidade armazena os efluentes líquidos não tratados na Central de Resíduos (CR), e após ser atingida uma quantidade razoável, limitada pelo espaço físico, estes são encaminhados para tratamento externo.

Atualmente, a Unisinos possui Licença de Operação junto à Secretaria Municipal do Meio Ambiente – SEMMAM, para a atividade de Campus Universitário, inclusive Sistema de Coleta e Tratamento de Efluente Líquidos da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, constituído de Rede Coletora e ETE (Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos). Para renovação da Licença de Operação, é necessária a elaboração de um relatório técnico contendo os resultados da monitoração das atividades realizadas, incluindo laudos de análises e caracterização qualitativa e quantitativa do lodo da ETE. Atualmente não está prevista a avaliação da presença de formaldeído.

Sendo a Unisinos uma universidade com certificação ISO 14001, que tem a preocupação de controlar e minimizar os impactos que suas atividades geram, o tratamento de efluentes contendo formaldeído internamente com os recursos hoje disponíveis, justifica a busca por um protocolo de gerenciamento e tratamento deste resíduo. Neste contexto esta pesquisa pretende avaliar a possibilidade de estabelecer um protocolo otimizado para que os efluentes gerados pelos laboratórios desta universidade, contaminados com formaldeído, sejam tratados, utilizando processos oxidativos avançados, de modo a viabilizar uma etapa posterior de tratamento complementar na ETE UNISINOS sem prejuízo à eficiência deste sistema.

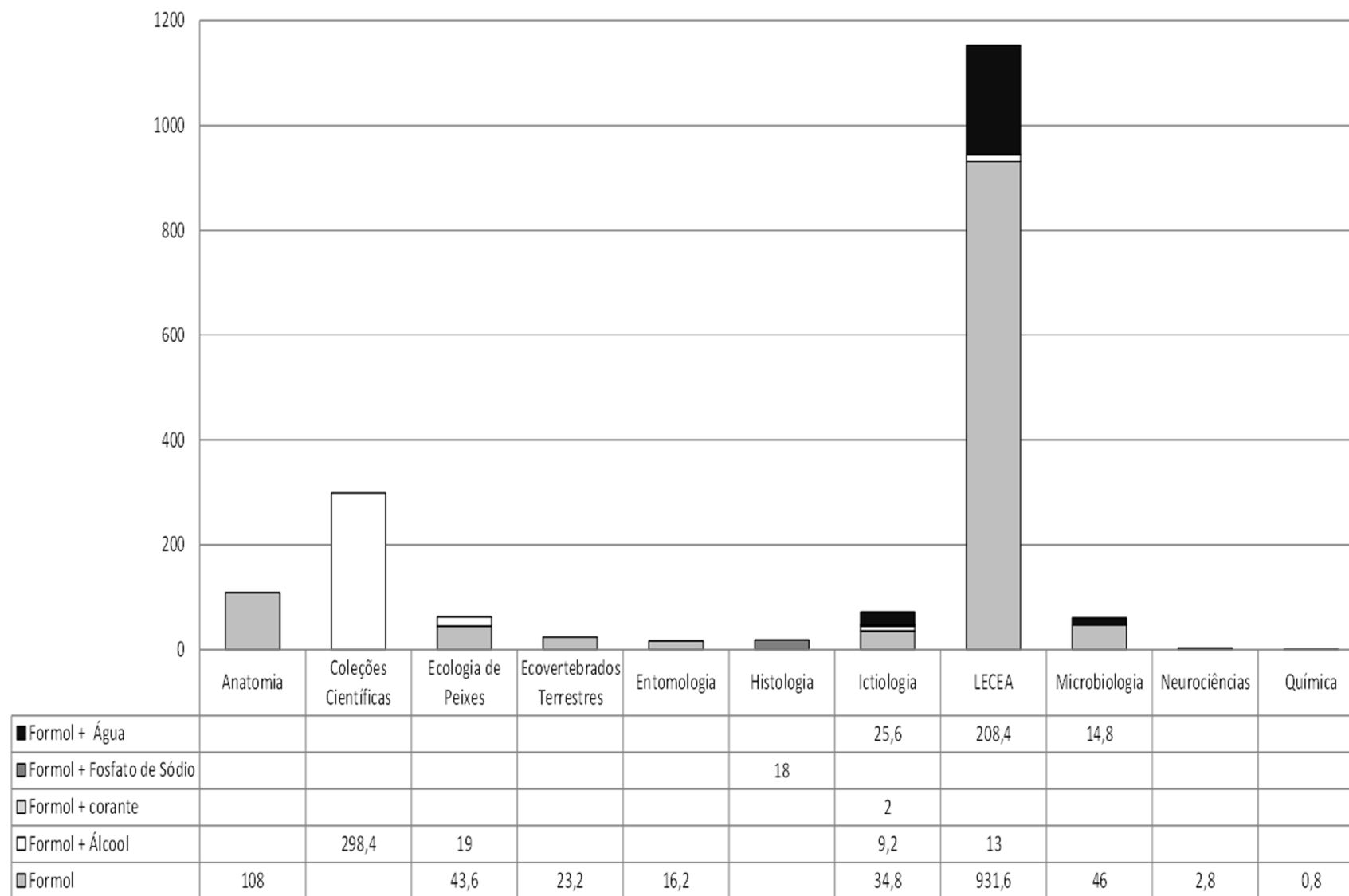


Figura 1: Geração de efluentes contendo formaldeído (em litros) gerados pelos laboratórios da Unisinos, entre fevereiro de 2012 e fevereiro de 2014.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho possui os objetivos geral e específicos descritos a seguir.

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a possibilidade de tratamento dos efluentes contendo formaldeído, gerados nos laboratórios da Unisinos, com o emprego de processos oxidativos e processos oxidativos avançados.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- I. Caracterizar o efluente contendo formaldeído gerado pelos laboratórios da Unisinos e encaminhados para a Central de Resíduos da Universidade;
- II. Avaliar o desempenho no tratamento dos efluentes com os seguintes oxidantes: peróxido de hidrogênio, ozônio e peróxido de hidrogênio combinado com ozônio (perozônio);
- III. Verificar a qualidade do efluente tratado quanto à conformidade com a legislação aplicável para lançamento no meio ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo descreve dados da literatura existentes e pertinentes aos objetivos desta pesquisa.

2.1 FORMALDEÍDO E FORMOL

O formaldeído, também chamado de metanal (IUPAC), metil aldeído, metileno glicol, óxido de metileno, aldeído fórmico, oximetano ou oximetileno, possui fórmula química CH_2O , massa molar de 30,03 g/mol e estrutura molecular conforme a Figura 2. É produzido a partir da combustão incompleta de algumas substâncias orgânicas, estando presente na atmosfera das grandes cidades, em cinzas e fumaças de queima. Comercialmente é produzido pela oxidação do metanol, que utiliza ar como agente oxidante e prata, cobre, alumina ou cinza como catalisador. Possui alta solubilidade em água e álcool, superior a 55% (BUDAVARI, 1996).

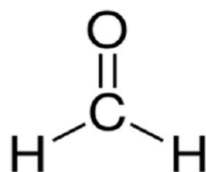


Figura 2: Estrutura molecular do formaldeído.

Em solução aquosa é chamado de formol ou formalina, com concentração de gás de formaldeído em torno de 37 % em massa e entre 10 e 15% em massa de metanol para inibir que ocorra polimerização. É um líquido incolor com odor pungente. É recomendável que seja armazenado ao abrigo da luz em recipiente hermeticamente fechado. Se estiver em repouso e em baixas temperaturas, inferior a 15°C, por longo período de tempo pode se tornar turvo, devido à separação de polímeros, ou até mesmo formar um precipitado de trioximetileno. Se aquecido, é possível que se recupere a formaldeído. É um excelente agente redutor, principalmente na presença de álcalis, mas em contato com o ar se oxida lentamente a ácido fórmico (BUDAVARI, 1996; INCA, 2013; MINGOIA, 1967).

O formaldeído é capaz de desnaturar as proteínas, reagindo com as aminas livres e modificando-as para $-\text{N}=\text{CH}_2$, assim modificando as toxinas, que deixam de ser tóxicas, mas permanecem antigênicas, originando as anatoxinas. A pele, em contato com a substância,

torna-se seca, sendo esta a razão pela qual o formaldeído é utilizado como fixador em cortes histológicos (MINGOIA, 1967). O Quadro 1 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do formaldeído.

Quadro 1: Propriedades físicas e químicas da solução de formaldeído comercial.

Propriedade	Característica
Estado físico	Líquido
Cor	Incolor
Odor	Picante
Limite de odor	0,05 – 0,125 ppm
pH	2,8 a 4,0 (20 °C)
Ponto de fusão	< -15°C
Intervalo de ebulição	93 a 96 °C
Ponto de combustão	> 62 °C
Taxa de evaporação	Não disponível
Inflamabilidade	Não disponível
Limite inferior de explosividade	7% (V)
Limite superior de explosividade	73% (V)
Pressão do vapor	1,3 hPa
Densidade relativa	1,09 g/cm ³ (20 °C)
Solubilidade em água	Solúvel (20 °C)
Temperatura de decomposição	150 °C
Viscosidade dinâmica	2,5 – 2,7 mPa.s (25 °C)

Fonte: Merck, 2014.

O formaldeído é classificado como um produto tóxico, corrosivo e carcinogênico. Aos seres humanos pode causar irritação, alergia, tosse, vertigem, dor de cabeça, sonolência, espasmos, cegueira, coma, etc (OSHA, 1992).

Em caso de incêndio, para combater, é recomendável água, dióxido de carbono (CO₂), espuma e pó seco. Os vapores são mais densos que o ar, podendo se juntar ao solo. Se aquecido pode formar misturas explosivas com o ar, gerando gases inflamáveis e vapores perigosos. É recomendável o uso de proteção respiratória e roupas apropriadas para evitar o contato com a pele (MERCK, 2014).

Sendo o formaldeído uma substância classificada como tóxica e perigosa, a OSHA (Occupational Safety & Health Administration) informa sobre os cuidados necessários à exposição ao formaldeído para garantir a saúde dos trabalhadores. Além disso, estas diretrizes trazem os direitos e deveres do profissional exposto. De maneira geral, as recomendações são as mesmas para outras substâncias da mesma classificação (OSHA, 1992).

O Quadro 2 apresenta alguns limites de exposição ao formaldeído para seres humanos, incluindo seus principais sintomas.

Quadro 2: Riscos comuns de exposição a formaldeído e sintomas.

Limite	Meio	Sintoma
0,03 a 0,04%	Ingestão	Desconforto no estômago e faringe
0,5 a 2,0 ppm	Inalação	Irritação nos olhos, nariz e garganta
3,0 a 5,0 ppm	Inalação	Ruptura dos olhos
10 a 20 ppm	Inalação	Dificuldade de respirar, queimação nariz e garganta, tosse, lacrimejamento intenso dos olhos
25 a 30 ppm	Inalação	Edema pulmonar e pneumonia
100 ppm	Inalação	Risco de morte

Fonte: OSHA, 2012.

2.2 EFLUENTES CONTENDO FORMALDEÍDO

Alguns países, com o objetivo de reduzir o impacto ambiental causado por produtos químicos, utilizam um ranking baseado na massa de poluentes lançadas anualmente para priorizar as ações de redução. A massa, no entanto, não significa que o produto seja tóxico, podendo este critério mascarar substâncias persistentes ao meio ambiente. Este é o caso do formaldeído, que no ranking de produtos químicos, quando considerados os impactos de destinação final e transporte, é considerado a substância orgânica número 1 em toxicidade (EDWARDS et al., 1999).

Laboratórios que utilizam solução contendo formaldeído como conservante podem gerar efluentes contendo até 4,0 g/L de formaldeído. Apesar disso, algumas pesquisas realizadas utilizando este tipo de efluente revelaram uma concentração em torno de 2,0 g/L do poluente. Ainda assim, esta é considerada uma alta concentração de produto tóxico e que inviabiliza o tratamento deste efluente em sistemas convencionais de tratamento biológico. Lu e Hegemann (1998) verificaram em concentrações maiores que 0,4 g/L, o formaldeído inibe fortemente a atividade dos microorganismos em processos anaeróbicos.

Limberger (2011) caracterizou um efluente de laboratório contaminado com formaldeído. Este revelou ter um pH entre 3,93 e 4,70, óleos e graxas de 0,038 mg/L, sólidos totais entre 2.300 e 7.414 mg/L e DQO média de 7.700 mg/L.

Hohreiter e Rigg (2001) em conjunto com a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), após extensa pesquisa na literatura, chegaram a um consenso de que concentrações de formaldeído inferiores a 1,61 mg/L não interferem no ambiente aquático ou no seu ecossistema. Outro dado importante obtido em pesquisas foi que considerando organismos aquáticos de diferentes grupos taxonômicos, foi verificado que o formaldeído é mais tóxico para uma cultura de bactérias, algas e crustáceos que o fenol, sendo

que uma concentração de 34,1 mg/L de formaldeído, depois de 120 horas, inibiu 50% da respiração das bactérias avaliadas (TISLER e ZAGORC-KONCAN, 1997).

A Histologia estuda os tecidos dos corpos e como estes se organizam na formação dos órgãos. A preparação destes tecidos para estudo necessita de uma etapa conhecida como processo de fixação. A fixação é utilizada com o objetivo de impedir a digestão dos tecidos por enzimas das próprias células ou em bactérias, endurecer os fragmentos dos tecidos e preservar a estrutura e a composição molecular destes. Este é um processo que pode ocorrer por método químico ou físico, sendo este último menos utilizado. A solução contendo formaldeído é uma das soluções mais utilizadas para este processo, onde os tecidos são imersos nesta solução de agentes desnaturantes que estabilizam as moléculas formando pontes com as moléculas vizinhas (JUNQUEIRA e CARNEIRO, 2011).

Nas universidades, o formol (solução aquosa de formaldeído) é comumente utilizado na preservação de amostras de tecidos em laboratórios de histopatologia e em laboratórios de anatomia na conservação de tecido humano. Mesmo sendo utilizado em concentrações entre 8 e 10%, diluído em água, não pode ser descartado em esgoto comum pois prejudica sistemas de tratamento biológico podendo também contaminar o solo e o lençol freático.

Por tratar-se de uma solução tóxica aos seres vivos e ao meio ambiente, faz-se necessária a gestão deste efluente com redução de volume, reutilização e reciclagem. A redução de volume pode ser atingida pelo controle da qualidade da solução. A reutilização e reciclagem são possíveis com a recuperação da solução utilizando filtração, clarificação e ajuste da concentração de formaldeído.

Não existe consenso sobre a concentração de formaldeído ideal para sistemas de tratamento aeróbios e anaeróbios, mas não foram identificadas pesquisas que tiveram sucesso com concentrações superiores a 3 g/L. Na maioria das vezes os sistemas funcionam com concentrações inferiores a 1 g/L. Isto significa dizer que seria necessário diluir em torno de 50 vezes uma solução com concentração em torno de 10%.

2.3 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL

Apesar de no Brasil não haver limite para concentração de formaldeído presente em efluentes líquidos, de maneira indireta, as resoluções CONAMA n° 357 e 430 fornecem as diretrizes para ações necessárias para o descarte deste poluente.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, com a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, assim como estabelece as condições e padrões de lançamento dos efluentes. É importante ressaltar que esta resolução, no artigo 7, estabelece que: “os padrões de qualidade das águas determinados nesta Resolução estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe. As possíveis interações entre as substâncias e a presença de contaminantes não listados nesta Resolução, passíveis de causar danos aos seres vivos, deverão ser investigadas utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos, ou outros métodos cientificamente reconhecidos” (BRASIL, 2005).

A Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Fica estabelecido que: “o lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nesta Resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário”. A resolução também informa quais as condições, padrões e exigências são necessários para o lançamento de fontes poluidoras diretamente nos corpos receptores. Assim, é possível considerar que para viabilizar o descarte de soluções contaminadas com formaldeído, estas devem: ter pH entre 5 e 9, materiais sedimentáveis até 1 mL/L, ter ausência de materiais flutuantes; e Demanda Bioquímica de Oxigênio com remoção mínima de 60% (BRASIL, 2011).

Fica também estabelecido que os responsáveis legais devem manter um monitoramento e controle periódico das fontes poluidoras, incluindo uma caracterização qualitativa e quantitativa dos efluentes, realizando os ensaios pertinentes em laboratórios acreditados ao INMETRO.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS

Uma das vantagens dos processos oxidativos é a destruição dos poluentes orgânicos e não apenas uma transferência de fase. Esta mineralização pode ser: física, química ou biológica. Os meios mais comuns utilizados são a incineração e o tratamento biológico.

A incineração é o método oxidativo mais antigo, conhecido e também polêmico. Consiste em submeter os compostos orgânicos a temperaturas superiores a 850°C, na presença de oxigênio. Além do custo envolvido, ocorre a incineração também do material não

contaminado, podendo gerar outros compostos também tóxicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Diversos trabalhos de diferentes autores avaliam o impacto causado pela geração de dioxinas policloradas, furanos, benzenos, fenóis, e produtos mutagênicos resultantes do processo de incineração (GHORISHI e ALTWICKER, 1995; YOSHINO e URANO, 1995).

Tratamentos biológicos são melhores aceitos pelo menor custo, por viabilizar o tratamento no local de geração do poluente em grandes volumes e pela sua capacidade de degradar muitos tipos de poluentes orgânicos. Consiste em converter matéria orgânica em compostos inorgânicos inertes, sendo realizado por microorganismos, geralmente bactérias. Tratamentos biológicos aeróbios são realizados por bactérias e fungos que necessitam de oxigênio e geram CO_2 e H_2O . Tratamentos biológicos anaeróbios, sem a presença de oxigênio, geram CO_2 e CH_4 onde o receptor de elétrons costuma ser NO_3^- ou SO_4^{2-} (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A desvantagem dos processos biológicos está na sensibilidade às características ambientais e principalmente do efluente, como a toxicidade ou presença de substâncias que não são biodegradáveis (HIDAKA et al., 1989; LU et al., 1995). Outras dificuldades operacionais estão no longo tempo necessário para a completa oxidação da matéria orgânica e a consequente quantidade de biomassa gerada após o tratamento (WOODS; FERGUSON; BENJAMIN, 1989) que necessita de disposição adequada e as estreitas faixas de temperatura e pH que favorecem a ativação do sistema biológico (AUGUGLIARO et al., 1991).

Apesar de serem conhecidos como processos ambientalmente corretos, alguns trabalhos indicam que em determinadas condições, substâncias tóxicas e recaltrantes podem ser geradas (GULYAS, 1992).

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Com a crescente preocupação mundial no desenvolvimento de tecnologias alternativas para recuperação de águas dos setores industriais, o uso de processos oxidativos avançados têm se mostrado eficiente e competitivo na remoção de poluentes orgânicos resistentes a tratamentos convencionais (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Os processos de oxidação avançada são considerados promissores porque geralmente exigem baixas temperaturas e pressões. Nestes processos são produzidos radicais livres hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) que rapidamente reagem com as moléculas orgânicas, por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O

resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, iniciando uma série de reações de degradação que terminam em dióxido de carbono e água.

Os processos oxidativos avançados são aplicados com o objetivo de destruir um poluente, na maior parte das vezes, altamente tóxico, e não apenas realizar uma transferência de fase. Nestes processos, com a degradação dos poluentes orgânicos, ocorre a geração de dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos como o radical hidroxila, que tem potencial de oxidação de 2,8 V (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

A utilização de reagentes eletrogerados como ozônio e peróxido de hidrogênio tem crescido em razão da necessidade do uso de tecnologias limpas no tratamento de efluentes. O uso de processos oxidativos avançados deve considerar o alto custo dos agentes oxidantes utilizados e, portanto, deve ser utilizado quando tratar-se de substâncias resistentes aos tratamentos biológicos já que estes são mais econômicos, sendo geralmente aplicáveis quando a concentração do poluente é menor que 5 g/L.

De Meritens, em 1886, publicou o primeiro trabalho utilizando um agente oxidante forte (ozônio) para tratamento de água. O termo “tecnologias de oxidação avançada” foi utilizado pela primeira vez em 1973. No entanto, somente a partir da década de 90, estes processos começaram a ser vistos, pelos pesquisadores, como uma alternativa para o tratamento de diversas substâncias orgânicas contaminantes. Atualmente, esta é uma tecnologia melhor compreendida, onde se conhece suas limitações assim como sua capacidade de ser eficaz e viável (GÁLVEZ et al., 2001).

O Quadro 3 possui alguns dos principais agentes oxidantes utilizados. Apenas o flúor tem maior potencial de oxidação que o radical hidroxila. São considerados processos versáteis, capazes de degradar muitas substâncias orgânicas, sendo estas líquidas, gases ou sólidas.

Quadro 3: Potencial redox de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001.

Agentes oxidantes fortes como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio e radiação ultravioleta, podem ser utilizados para a geração dos radicais hidroxila. São conhecidos como sistemas heterogêneos quando são utilizados catalisadores sólidos, caso contrário, são chamados de sistemas homogêneos (MANSILLA et al., 1997). Alguns dos principais sistemas de POA estão no Quadro 4.

Quadro 4: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
O_3/UV	Com irradiação	$TiO_2/O_2/UV$	Com irradiação
H_2O_2/UV		$TiO_2/H_2O_2/UV$	
Feixe de elétrons		Elétro-Fenton	Sem irradiação
US			
H_2O_2/US			
UV/US			
O_3/H_2O_2	Sem irradiação		
O_3/OH^\cdot			
$H_2O_2/Fenton$			

Fonte: HUANG; DONG; TANG, 1993.

Entre as principais vantagens dos sistemas POA está o fato de que o tratamento pode ser realizado no local onde é gerada a substância recalcitrante, mineralizando o contaminante que passa a ser biodegradável, sem gerar outro poluente que necessite de disposição final. Podem ser utilizados combinados com outros processos, como pré ou pós-tratamento no caso de substâncias refratárias a outros processos. Devido ao seu potencial oxidante, quando utilizado em quantidade suficiente, podem mineralizar o poluente com menor consumo de energia e consequentemente a um custo acessível. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A oxidação de um composto orgânico pode ocorrer por meio de uma reação completa, gerando CO_2 e H_2O ou por meio de uma reação incompleta, gerando CO_2 , CO e H_2O .

São exemplos de agentes oxidantes tradicionais: Cl_2 , HClO , ClO^- , Cl_2/NH_3 , ClO_2 , H_2O_2 , O_3 , KMnO_4 e K_2FeO_4 .

Rodrigues (2004) define oxidação química como um processo onde são removidos elétrons de uma substância e assim, aumenta seu estado de oxidação. A vantagem de alguns processos oxidativos está no fato destes não gerarem subprodutos sólidos nem alterarem a fase do poluente, com gás carbônico e água sendo os produtos finais.

Os processos oxidativos avançados (POA) geram radical hidroxila. Este, com alto potencial oxidativo, é capaz de oxidar grande parte dos poluentes com substâncias orgânicas (MORAIS e ZAMORA, 2005). As desvantagens destes processos estão relacionadas ao alto custo devido a grande quantidade de reagentes necessários e alto consumo de energia. A utilização de processos oxidativos associados a tratamentos anaeróbicos pode ser uma alternativa economicamente viável e eficaz na remoção de cor e substâncias orgânicas de efluentes.

Pereira (2007) sugere utilizar o POA anterior a um tratamento biológico quando o efluente for parcialmente biodegradável, aumentando assim a sua biodegradabilidade para posterior remoção da carga orgânica. No caso de efluentes biodegradáveis, sugere o uso dos POA posteriormente ao tratamento biológico para remoção do que não pode ser removido na etapa anterior.

Wiszniewski et al. (2006) separa os processos oxidativos avançados em métodos fotoquímicos, que geram radicais hidroxila com a utilização de luz Ultra Violeta (UV), e métodos não fotoquímicos, que geram radicais hidroxila sem a utilização de luz UV.

2.5.1 Sistemas homogêneos

Nos sistemas homogêneos de processos oxidativos avançados, não ocorre a utilização de catalisadores em estado sólido. Podem ocorrer a partir de fotólise direta com ultravioleta ou a partir da geração do radical hidroxila (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.5.1.1 Ultravioleta (UV)

No sistema UV, a luz é aplicada para a remoção da carga poluente. Se comparada aos processos de geração de radicais hidroxila, normalmente é menos eficiente, razão pela qual geralmente é utilizada combinada com outros processos de oxidação como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,

O₃/UV e H₂O₂/O₃/UV. Irradiação com comprimento de onda de 253,7 nm pode ser eficiente se utilizado para desinfetar a água (TEIXEIRA e JARDIM 2004).

Apesar da radiação provocar reações fotoquímicas em diversas substâncias orgânicas, dificilmente isto impacta na redução da carga orgânica. A presença de sólidos suspensos contribui ainda mais para reduzir a eficiência deste processo uma vez que a energia irradiada acaba sendo dispersada (OLLIS, 1993).

2.5.1.2 Radical hidroxila

O radical hidroxila pode ser gerado a partir de oxidantes fortes como O₃ e H₂O₂, por oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma. Tem alto poder oxidante e apesar de ter vida curta, é capaz de degradar inúmeras substâncias orgânicas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.5.2 Sistemas heterogêneos

Aos sistemas heterogêneos são adicionadas substâncias como catalisadores semicondutores que são responsáveis por aumentar a velocidade da reação no sentido do equilíbrio químico, sem contudo, sofrerem modificação (CIOLA, 1981).

Os semicondutores possuem: a banda de valência (BV), uma região de mais baixa energia, em que os elétrons não podem se movimentar livremente; e a banda de condução (BC). A BC é uma região de mais alta energia, onde os elétrons têm liberdade para se movimentarem, dando a estes, característica de condutividade elétrica semelhante à de metais (DAVIS; HUANG, 1989).

2.5.3 Oxidação com peróxido de hidrogênio

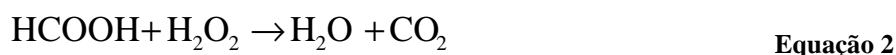
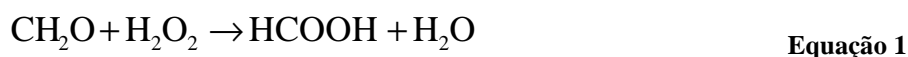
O peróxido de hidrogênio, isoladamente, é um agente oxidante com potencial redox de 1,8 eV, utilizado em diversas situações e práticas ambientais na geração do radical hidroxila por ser eficiente, seguro e com custo acessível (AMORIM et al., 2009). Em tratamento de efluentes, o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado como único agente químico oxidante, mas também pode ser combinado com outros processos como, por exemplo, ozônio, reagente fenton ou luz ultravioleta (PEREIRA, 2007).

As propriedades oxidativas do peróxido de hidrogênio não são diretamente responsáveis pela inibição do crescimento microbiano. Esta inibição é consequência de outras

substâncias químicas derivadas do peróxido de hidrogênio, mas também fortemente oxidantes. Labas et al. (2008) atribuem aos radicais hidroxila gerados este estresse oxidativo que causam os efeitos nocivos aos componentes celulares das bactérias.

2.5.3.1 Oxidação do formaldeído com H₂O₂

O H₂O₂ é capaz de oxidar o CH₂O em meio ácido ou básico, no entanto, a mineralização completa a CO₂ ocorre somente em ambiente ácido. A Equação 1 e a Equação 2 ilustram as etapas das reações que ocorrem em meio ácido, com pH menor que 3.



Estas reações são favorecidas em temperaturas entre 40 e 60 °C, com uma proporção de CH₂O:H₂O₂ de 1:2,3 (m/m).

A Equação 3 representa a reação de oxidação em meio básico.



A reação é favorecida em temperaturas inferiores a 40 °C, com pH entre 10 e 11, com uma proporção de CH₂O:H₂O₂ de 1:0,8. Diferentemente do que ocorre em ambiente ácido, não ocorrerá a mineralização completa do poluente, mas sim a formação de um sal de sódio do ácido fórmico, o formato de sódio. Também ocorre a geração de gás de hidrogênio, que para uma concentração de formaldeído de até 3.500 mg/L não oferece risco de explosão (USP Technologies, 2015).

2.5.4 Oxidação com ozônio

A oxidação por ozônio de compostos orgânicos dissolvidos pode ocorrer de duas maneiras: diretamente pela oxidação do composto orgânico, ou indiretamente pela conversão do ozônio ao íon ozonide (O₃⁻) e posteriormente ao radical hidroxila (·OH) sendo estes capazes de atacar as espécies orgânicas diretamente (STAEHELIN e HOIGNÉ, 1985). Como os radicais hidroxila são oxidantes mais fortes que ozônio, é esperado que a ozonização simples de reação direta ozônio-composto orgânico possa produzir degradação do reagente, mas não uma completa mineralização a dióxido de carbono.

Cheng et. al. (2011) afirma que a cor nos efluentes é devido à existência de compostos orgânicos que contém na sua estrutura ligações como: C=C, C=O, C=N e N=N. Sendo O₃ um forte agente oxidante, ele pode agir quebrando estas ligações instauradas, reduzindo assim a cor verdadeira da solução.

Diversos pesquisadores têm utilizado ozônio no tratamento de efluentes das indústrias do couro, têxtil e celulose e também em lixiviados de aterros sanitários, todos efluentes com alto potencial poluidor. Sendo ozônio um oxidante de elevado potencial redox, 2,07 eV, este é capaz de reagir com grande parte das substâncias que contenham ligações duplas (MEDEIROS, 2008).

Preethi et al. (2009) salienta a importância da ozonização como forma de tratamento por este não gerar lodo, ter alta capacidade de remover cor e matéria orgânica ao mesmo tempo e devido a facilidade de lidar com o ozônio residual.

Rodrigues (2004) inclui outras vantagens do processo de oxidação com ozônio: alta eficiência na decomposição de matéria orgânica, mesmo que em baixa concentração, a adição de oxigênio a água e a baixa sensibilidade a modificações na temperatura.

Ehrig e Robinson (2011) atentam para a toxicidade do gás ozônio que deve ser utilizado em tanque fechado com agitação constante do efluente em tratamento. Os autores também atentam para as várias horas necessárias de tempo de detenção no tratamento de lixiviado de aterro sanitário e a necessidade de destruir o ozônio antes de ser descartado no meio ambiente. Sugerem que os custos e benefícios do tratamento sejam avaliados.

Ozônio pode ser gerado a partir de três diferentes processos. O método eletroquímico consiste na oxidação da molécula de água no ânodo, produzindo radicais oxigenados que podem gerar moléculas de ozônio e oxigênio (SANTOS, 2010). No método fotoquímico a radiação ultravioleta (UV) produz ozônio pela dissociação das moléculas de oxigênio. No processo conhecido como corona, a geração de ozônio ocorre por meio da absorção parcial da energia gerada por um arco elétrico (PEKÁREK, 2010 e SANTOS, 2010).

A geração de ozônio a partir do processo corona pode ser representada pela Equação 4 e Equação 5 (RODRIGUES, 2004).



A dissociação da molécula de oxigênio devido à absorção de energia, gerando radicais de oxigênio que são capazes de reagirem com outras moléculas de oxigênio para produzir ozônio.

Neste processo, a eficiência é dependente da concentração do oxigênio presente no gás de alimentação, ou seja, a geração de ozônio a partir de oxigênio puro permite obter ozônio em maior concentração, com menor consumo energético, quando comparado ao ozônio obtido com a utilização de ar atmosférico (COELHO, 2008).

Lixiviados contendo substâncias orgânicas recalcitrantes de grande estrutura molecular, após o uso de processos oxidativos com ozônio, podem se tornar efluentes com moléculas menores, muitas vezes biodegradáveis, capazes de serem removidas com um posterior tratamento biológico (TIZAOUI et al., 2007).

A reação do ozônio com os compostos recalcitrantes pode ocorrer de maneira direta ou por meio de reações indiretas com os radicais gerados na sua decomposição (SILVEIRA, 2004).

As reações de geração dos radicais hidroxila estão expressas na Equação 6 e Equação 7 (RODRIGUES, 2004):



Na Equação 6, observa-se a dissociação do ozônio em oxigênio e radical oxigênio. Este por sua vez, reagindo com água, gera o radical hidroxila.

2.5.5 Oxidação com peróxido de hidrogênio combinado com ozônio - Perozônio

Tizaoui et al. (2007) afirma que a adição de peróxido de hidrogênio ao tratamento com ozônio aumenta sua eficiência. Teixeira e Jardim (2004) explicam as reações entre o peróxido de hidrogênio e ozônio quando combinados. Ocorre a geração do íon hidroperóxido pela transferência de elétrons do peróxido de hidrogênio. Este íon reage com ozônio, produzindo O_3^- e o radical hidroperóxido, viabilizando a formação de radicais hidroxila. Outros radicais hidroxila são gerados por autocatálise. A Equação 8 demonstra a reação que ocorre nesta combinação de oxidantes.



2.6 TRATAMENTOS DE OUTROS EFLUENTES COM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A ozonização tem sido aplicada no tratamento de efluentes de pigmentos da indústria têxtil, mostrando-se bastante eficiente na remoção da cor (100%), mas menos significativo na remoção de DQO (55%) e COT (17%) em 90 minutos de tempo de contato. A solução analisada por cromatografia iônica, depois do tratamento com ozônio, indicou a presença de ácido fórmico e acetato, sendo esta a provável justificativa pelo baixo desempenho na redução da carga orgânica e desejável mineralização (TEHRANI-BAGHA; MAHMOODI; MENGER, 2010).

A combinação de processos oxidativos com tratamentos biológicos pode ser uma alternativa para viabilizar o tratamento de diversos efluentes industriais já que a completa mineralização de um poluente utilizando POA costuma custar bastante caro. Para esta otimização, é necessário avaliar cada contaminante, com a geração de substâncias intermediárias e a modelagem e cinética interna dos reatores utilizados. Somente assim, seria possível estimar a eficiência, o custo e a viabilidade destes tratamentos individuais e combinados (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Em tratamentos de lixiviados de aterro sanitário, reagente Fenton e ozônio são POA comumente utilizados, capazes de atingir entre 15 e 95% de remoção de DQO com concentrações entre 600 e 26.000 mg/L (LI; ZHOU; HUA, 2010).

2.7 TRATAMENTOS DE EFLUENTES CONTENDO FORMALDEÍDO

A seguir são apresentados alguns trabalhos anteriormente publicados que avaliaram a degradação de formaldeído estando este em solução sintética ou efluente de laboratório. O Quadro 5 traz trabalhos que utilizaram outros processos, não oxidativos, para promover a degradação do formaldeído. O Quadro 6 ilustra pesquisas que utilizaram processos oxidativos para tratar efluentes contaminados com formaldeído.

Quadro 5: Degradação de formaldeído, outros processos, não oxidativos.

PRIYA; SANDHYA; SWAMINATHAN, 2009.	Avaliou a cinética de reação da degradação de efluente contendo formaldeído utilizando um reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente. Com concentração entre 65 e 92 mg/L, obteve entre 92 e 24% de redução de COD e entre 99 e 41% de remoção de formaldeído, com tempos de retenção hidráulica que variaram entre 10 e 24 horas.
PEREIRA e ZAIAT, 2009.	Estudou a degradação de formaldeído em reator anaeróbio de batelada sequencial de bancada com biomassa imobilizada em matriz de espuma de poliuretano. O reator operou com concentrações de formaldeído que variaram entre 31,6 e 1.104, 4 mg/L, obtendo mais de 99% de eficiência na remoção do composto. Foi observado acúmulo de matéria orgânica, por meio da DQO, sugerindo a formação de oligômeros de cadeia longa que podem gerar ácidos orgânicos devido a presença de microorganismos anaeróbios acidogênicos.
OLIVEIRA e ZAIAT, 2005.	Sugere a gestão de resíduos de laboratórios de anatomia a partir da recuperação da solução contendo formaldeído utilizando filtração, clarificação e ajuste da concentração de formaldeído. A parcela não possível de ser recuperada, sugere tratamento com reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), com capacidade de degradação do composto de até 99%.
OLIVEIRA et al., 2004.	Avaliou a degradação e toxicidade do formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo, com concentrações de formaldeído variando entre 26,2 e 1.158,6 mg/L. Foi obtida uma eficiência de 99,7% na redução da concentração de formaldeído e 92% de redução de DQO. Com a degradação da substância, foram encontrados ácidos graxos voláteis, diferentemente com o relatado em outros trabalhos que indicam a presença de metanol e ácido fórmico.
TERELAK et al., 2005.	Avaliou os resultados obtidos entre o experimento de uma planta piloto de destilação de solução de água, metanol e formaldeído e um modelamento. Foram avaliadas duas soluções; uma comercial e outra com superior superfície específica. As concentrações foram avaliadas utilizando três métodos distintos.

Quadro 6: Referências de degradação de formaldeído a partir de POA.

GUIMARÃES et al., 2012.	Avaliou a degradação de uma solução aquosa de formaldeído com 400 mg/L com UV, H ₂ O ₂ , UV/ H ₂ O ₂ , Fenton e UV-Fenton e verificou que com excessão a UV, todos os outros processos diminuem a concentração do formaldeído mas apenas os sistemas combinados diminuem significativamente o carbono orgânico dissolvido (COD). Utilizando um efluente de laboratório de anatomia o tratamento com UV/ H ₂ O ₂ conseguiu uma redução de 91% da concentração inicial, 48% do COD, 46% da DQO e 53% da DBO, em 420 minutos de processo.
ARAÚJO, 2013.	Estudou a degradação de soluções aquosas de formaldeído utilizando processo fotocatalítico sobre a superfície de TiO ₂ na forma de nanotubos. Foram avaliados os desempenhos com diferentes concentrações de formol, fontes de radiação e fotocatalisadores, puros ou impregnados com nanopartículas de Pt, em diferentes tempos. A combinação de nanotubos de TiO ₂ impregnados com nanopartículas de Pt e sputtering de 2 s degradou 69,52% do formaldeído. O resultado satisfatório não se reproduziu para o efluente real do laboratório de Patologia da universidade.
BACARIM, 2007.	Analisou a combinação de processos de UV/O ₃ /TiO ₂ na degradação de soluções aquosas de formaldeído, obtendo uma degradação de 41,8% para a solução sintética e 17% para o efluente, com 120 minutos de processo, relação ozônio/formaldeído de 1/3, pH = 8,0, 0,37 mg/L de O ₃ , taxa de recirculação de 180 L/h e tempo de detenção hidráulica nas rampas de 0,2 minutos por ciclo.
MOUSSAVI; YAZDANBAKHS; HEIDARIZAD, 2009.	Verificou o desempenho de um processo catalítico de oxidação avançada associado a um sistema de reator de batelada (SBR) na degradação de um efluente contendo formaldeído com 7.000 mg/L de concentração. Avaliou a influência do pH, quantidade de MgO e concentrações de H ₂ O ₂ e O ₃ . Em 120 minutos de tratamento com o processo catalítico de oxidação avançada, foi capaz de reduzir 79% da concentração de formaldeído e 65,6% do COD. As condições operacionais foram: pH 8, pó de MgO 5g/L, 0,09 mol/L de H ₂ O ₂ e 0,153 g/L de O ₃ . Posteriormente, o efluente foi tratado em um sistema SBR por 24 h, conseguindo reduzir o COD em 98%, passando este a ser menos de 60 mg/L.
QI; SUN; CHI, 2007.	Avaliou a influência da humidade, concentração de formaldeído e a quantidade e tempo de residência de ozônio, na degradação de gás de formaldeído em modo de fluxo contínuo com UV/TiO ₂ /O ₃ . Com concentrações entre 1,84 e 24 mg/m ³ obteve entre 73,6 e 79,4% de degradação de formaldeído. Com 50% de humidade, a degradação de formaldeído passou para 94,1% com 141 mg/m ³ de ozônio.
MARTINEZ et al., 2005.	Estudou a influência do Fenton na degradação de soluções contendo formaldeído a partir de oxidação avançada. Utilizando uma solução com concentração de 1% de formaldeído, diferentes concentrações de oxidante e tempos de reação, obteve uma redução de DQO de 99,37%.
MACHADO; VIEGAS; KIST, 2005.	Verificou o comportamento combinativo da pré-oxidação química com Fenton e posterior digestão anaeróbia em um reator tanque agitado na degradação do efluente do laboratório de anatomia da Universidade de Santa Cruz do Sul. Com concentração entre 0,1 e 10% v/v de formaldeído, o efluente foi pré-tratado com 25 mg/L de Fe ²⁺ e 125 mg/L de H ₂ O ₂ , com pH 3,5 durante 30 minutos. Com o sistema otimizado para biometanização, após 96 h de detenção hidráulica, houve uma redução de 30% de DQO sem, no entanto, degradar o formol.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas todas as etapas realizadas nesta pesquisa. Inicia com a apresentação da área de estudo e a problemática da geração de resíduos perigosos na universidade. Em seguida é realizada a caracterização do efluente a ser tratado, descrevendo as técnicas e equipamentos utilizados. Posteriormente são indicados os processos de tratamento utilizados e a metodologia aplicada em cada etapa, de modo a atingir os objetivos propostos por esta pesquisa.

3.1 ÁREA DE ESTUDO

Em atendimento ao requisito 4.4.6 – Controle Operacional da norma NBR ISO 14001:2004, a Unisinos implementou a Instrução Operacional (IO12) que trata da geração de resíduos Classe I (Perigosos). Este documento tem o objetivo de informar a sistemática adotada pela Universidade para o gerenciamento de todos os resíduos perigosos gerados. De um modo resumido, a rotina dos laboratórios geradores de resíduos classe I, no que se refere à destinação do mesmo é: rotular a embalagem e solicitar a coleta por empresa parceira contratada para esta atividade. Esta empresa é responsável por registrar a entrada do resíduo na Central de Resíduos (CR) e informar ao Sistema de Gestão Ambiental quando for necessário providenciar o encaminhamento para o tratamento e/ou descarte final.

A CR da universidade possui um espaço para armazenamento temporário de resíduos perigosos que não podem ser tratados internamente. Periodicamente, estes resíduos são encaminhados para tratamento por uma empresa especializada terceirizada e habilitada para esta prática. A universidade recebe um certificado de tratamento e/ou destinação final emitido pela empresa contratada.

Um dos resíduos perigosos gerados na Unisinos é o escolhido como tema deste trabalho. Atualmente, 14 laboratórios da instituição utilizam soluções de formaldeído. Cada um destes laboratórios possui rotinas de uso destas soluções de forma diferente e independente. As rotinas de uso são definidas a partir do objetivo das atividades de cada laboratório, contudo as regras para descarte dos efluentes líquidos e resíduos sólidos são as mesmas para todos, conforme IO12. Nos últimos dois anos, onze destes laboratórios geraram soluções contaminadas que foram encaminhadas para a Central de Resíduos, totalizando aproximadamente 1900 litros de solução de formaldeído a serem descartados.

Estes laboratórios identificam seus efluentes com rótulo descritivo do seu conteúdo, mas apesar disso, na maioria das vezes, estes contaminados possuem muitas outras

substâncias que não estão informadas. A falta de informações completas e corretas nos rótulos é mais um fator complicador para o tratamento adequado destes poluentes. Conforme informações dadas pelos rótulos, os efluentes contem: formaldeído, água, álcool, sedimento, corante e fosfato de sódio. Além disso, são intrínsecas as atividades a que se aplicam, a existência de gorduras e tecidos humanos e de animais. Em conversa com os usuários dos laboratórios verificou-se que cada uma das atividades desempenhadas por estes possui uma particularidade que pode incluir o uso de outras substâncias como álcool etílico e essência de cravo nas soluções contendo formaldeído.

No Quadro 7 são apresentadas as soluções contendo formaldeído que estiveram armazenadas na CR entre fevereiro de 2012 e fevereiro de 2014 com as informações do laboratório que gerou o efluente, a identificação dos frascos, o volume gerado e a data de envio para a CR.

Parte do total gerado neste período foi separado na CR e misturado para servir de amostra para esta pesquisa. Na sequencia será apresentada a caracterização físico-química deste efluente.

Quadro 7: Informações de soluções contendo formaldeído enviadas para a CR.

Laboratório	Quantidade de efluente líquido encaminhado à CR (L)						Datas de entrada na CR
	Formol	Formol + Água	Formol + Álcool	Formol + corante	Formol + Fosfato de Sódio	Total Geral	
Anatomia	108,0					108,0	15/02/2013
Coleções Científicas			298,4			298,4	23/04/2012; 08/05/2012; 17/07/2012; 07/11/2012; 30/04/2013
Ecologia de Peixes	43,6		19,0			62,6	08/05/2012; 05/11/2012; 14/01/2013
Ecovertebrados Terrestres	23,2					23,2	05/07/2012; 08/05/2013; 03/09/2013
Entomologia	16,2					16,2	20/05/2013
Histologia					18,0	18,0	13/09/2013
Ictiologia	34,8	25,6	9,2	2,0		71,6	02/05/2012; 14/11/2012; 19/11/2012
LECEA	931,6	208,4	13,0			1153,0	12/03/2012; 20/03/2012; 13/04/2012; 05/07/2012; 09/07/2012; 18/09/2012; 10/01/2013; 28/02/2013; 24/04/2013
Microbiologia	46,0	14,8				60,8	10/02/2014
Neurociências	2,8					2,8	24/09/2012; 12/09/2013
Química	0,8					0,8	14/02/2012; 11/01/2013
Geração Total						1.815,4	

Fonte: SGA Unisinos, 2014.

3.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 3 apresenta o fluxograma desta pesquisa e na seqüência, as principais etapas metodológicas são descritas.

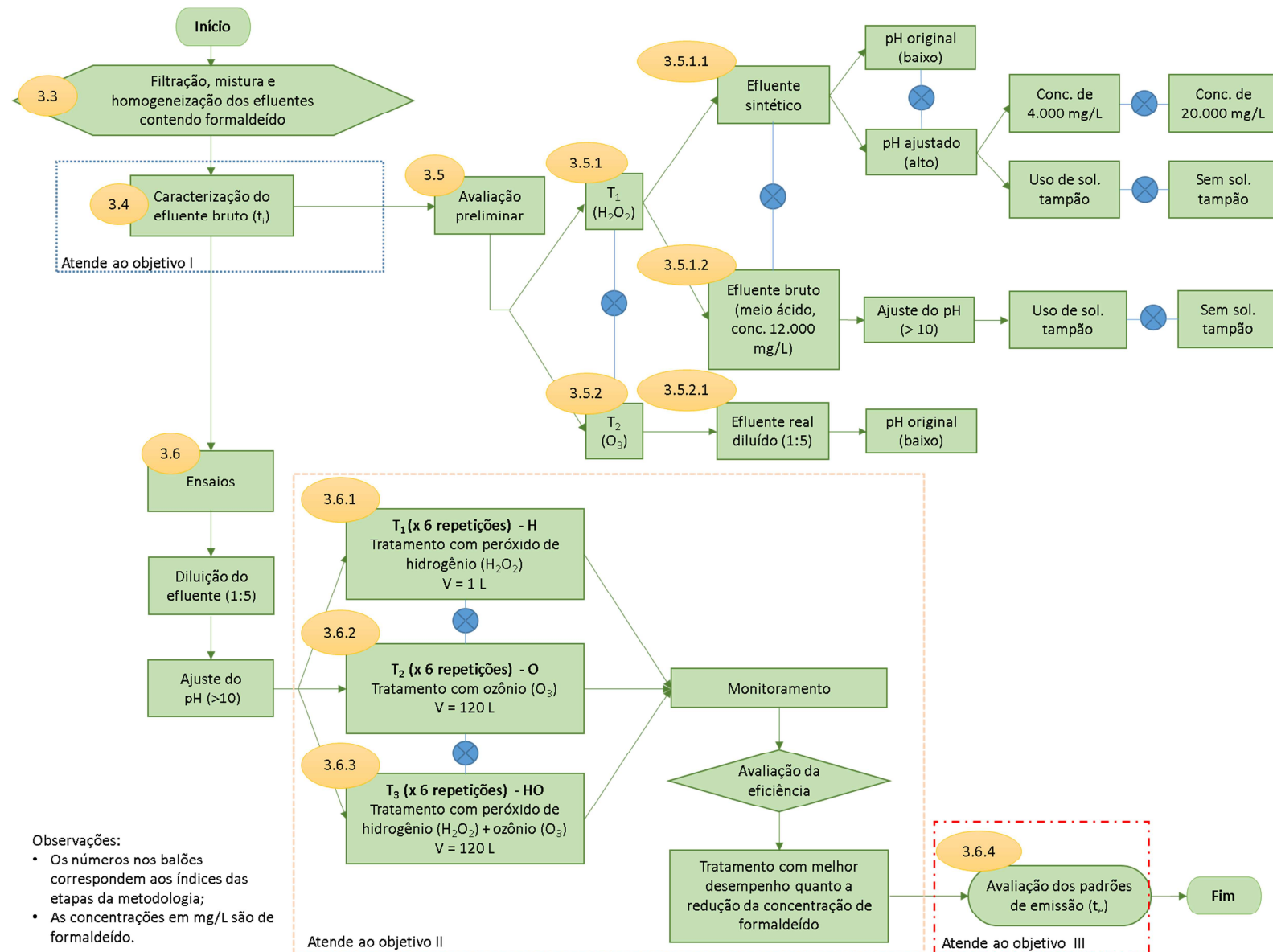


Figura 3: Fluxograma da metodologia adotada.

3.3 FILTRAÇÃO, MISTURA E HOMOGEINIZAÇÃO DOS EFLUENTES CONTENDO FORMALDEÍDO

Aproximadamente 400 L das soluções descartadas pelos laboratórios da universidade contendo formaldeído que estavam armazenadas na Central de Resíduos foram filtradas com o auxílio de uma malha de poliéster de 200 μm de abertura (para a retirada apenas de partículas mais grosseiras), misturadas e homogeneizadas manualmente. Assim permaneceram armazenadas e fechadas enquanto utilizadas nesta pesquisa. Esta mistura passa a ser chamada de efluente bruto.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

Após a etapa anteriormente descrita, a mistura foi caracterizada. Esta caracterização foi identificada como “tempo inicial”, t_i . O Quadro 8 apresenta os parâmetros, métodos, referências e equipamentos utilizados nesta caracterização. Todas as análises foram realizadas em triplicata no Laboratório de Saneamento Ambiental da universidade.

Quadro 8: Parâmetros de análise para caracterização do efluente bruto.

Parâmetro	Método	Equipamento
Concentração de formaldeído	Espectrofotométrico UV/Visível (ABNT NBR 15316-2:2014)	Espectrofotômetro Femto 600 Plus
pH	Potenciométrico (SM 4500 H+)	pHmetro Digimed DM-20
DQO	Colorimétrico – refluxo fechado (SM 5220D)	Termoreator Merck TR 300 Espectrofotômetro Femto 600 Plus e
DBO	Manométrico (SM 5210D)	Sistema DBO Oxydirect BSB BOD Sistema CBO AL606 Aqualytic
COD	SM 5310B	Analizador de Carbono e Nitrogênio Multi N/C 2100S Analytik Jena
Sólidos suspensos totais	SM 2540C	Dessecador, estufa, balança analítica.
Sólidos dissolvidos totais	SM 2540D	Dessecador, estufa, balança analítica.
Cor aparente	Espectrofotométrico (SM 2120C)	Medidor de cor Microprocessado Alfakit
Cor verdadeira	Espectrofotométrico (SM 2120C)	Medidor de cor Microprocessado Alfakit
Turbidez	Nefelométrico (SM 2130B)	Turbidímetro Instrutherm TD 300

Todos os parâmetros indicados no Quadro 8 possuem métodos reconhecidos e utilizados nos trabalhos da área, exceto o primeiro, que por se tratar do parâmetro central de monitoramento desta pesquisa, será descrito a seguir.

3.4.1 Concentração de formaldeído

A concentração de formaldeído foi determinada baseada na norma ABNT NBR 15316-2:2014. A norma segue o método da reação de Hantzsch. Uma das principais vantagens

deste método é o fato de ser um método colorimétrico, sensível e que envolve reações brandas.

Neste método, concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ de formaldeído reagem com uma solução de acetilacetona e sal de amônia, desenvolvendo um complexo conhecido como diacetil-di-hidrolutidina (DDL), com coloração amarela e absorvância máxima em 412 nm, independente da diluição. Foi preparada uma curva de calibração com padrões de 0,00; 0,75; 1,50; 3,00; 7,50; 15,00 mg/L de solução de formaldeído.

Para quantificação de formaldeído após os tratamentos de oxidação, foi adicionado 1 mL de tiosulfato de sódio 1N às soluções de amostras para dissolver o ozônio residual.

3.5 AVALIAÇÃO PRELIMINAR

Para se estabelecer as condições de tratamentos, alguns ensaios preliminares foram realizados considerando rotinas e resultados obtidos por outros autores indicados no Quadro 6.

3.5.1 Tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

Todos os ensaios oxidativos com H_2O_2 foram realizados em béquer de vidro com capacidade para 1000 mL, em capela no laboratório de Saneamento Ambiental da Unisinos. Após a adição de todos os componentes da reação, o recipiente permaneceu fechado com Parafilm®, sendo aberto apenas para coleta de amostra e então fechado novamente. Durante todo o tempo de reação a solução permaneceu sob agitação com agitador magnético.

Foram preparadas soluções, denominadas de “efluente sintético” com formaldeído P.A. 37% (m/m) do fabricante Synt. A reação de oxidação foi realizada com peróxido de hidrogênio 35% (m/v) do fabricante Dinâmica. A relação de formaldeído:peróxido de hidrogênio foi de 1:0,8 (m/m), conforme recomendação da USP Technologies (2015).

3.5.1.1 Utilizando efluente sintético

a) Avaliação da influência do pH no tratamento:

A fim de verificar a influência do pH na oxidação do formaldeído, duas soluções de efluente sintético foram preparadas, em balões volumétricos de 1000 mL com 1mL de formaldeído P.A. As soluções foram transferidas individualmente para um béquer que foi posto em agitação magnética. Em um dos béquers, foram adicionados 10 mL de solução de

hidróxido de sódio 0,1 N. A concentração e pH inicial das 2 soluções sintéticas foram determinados.

Em seguida, 1 mL de H₂O₂ 35% (m/v) foi adicionado em cada béquer e estes foram mantidos em agitação e fechados. Após 3 e 6 horas de reação, as concentrações e pH foram avaliados novamente.

b) Avaliação da influência da concentração de formaldeído:

A fim de verificar a influência da concentração inicial na degradação de formaldeído, duas soluções de efluente sintético foram preparadas com concentração de 4.000 mg/L e 20.000 mg/L, ambas com pH alto. As soluções foram transferidas individualmente cada uma para um béquer e mantidas sob agitação magnética. Para basificação das soluções, foi utilizada solução de hidróxido de sódio 0,1 N. A concentração e pH inicial dos dois efluentes sintéticos foram determinados.

Logo após, 10 mL de H₂O₂ 35% (m/v) foram adicionados ao primeiro béquer e 50 mL do mesmo reagente foram adicionados ao segundo béquer. Durante o tempo de reação estes foram mantidos em agitação e fechados com Parafilm®. As concentrações e pH foram avaliados novamente após 3 e 6 horas de reação.

c) Avaliação do uso de solução tampão:

Com o objetivo de avaliar a eficiência do tamponamento (meio básico) no processo de oxidação do formaldeído com H₂O₂, foram preparadas duas soluções em balão volumétrico com concentração de 13.000 mg/L de formaldeído, basificadas, e avaliada a contribuição do uso de solução tampão básica na oxidação do formaldeído. As soluções foram transferidas individualmente para béqueres e, sequencialmente, submetidos à agitação magnética. Para basificação das soluções, foi adicionada solução de hidróxido de sódio 0,1 N a cada um dos béqueres. Em um dos béqueres foi acrescentada solução tampão de hidróxido de amônio (NH₄OH) e cloreto de amônio (NH₄Cl). A concentração e pH inicial das 2 soluções (efluente sintético) foram determinados.

Em seguida, 30 mL de H₂O₂ 35% (m/v) foram adicionados a cada um dos béqueres. Durante o tempo de reação estes foram mantidos em agitação e fechados. As concentrações e pH foram avaliados novamente após 3 e 6 horas de reação.

3.5.1.2 Utilizando efluente bruto

a) Avaliação do uso de solução tampão:

A mesma avaliação realizada e descrita pelo item 3.5.1.1 c) foi verificada utilizando o efluente bruto com concentração já conhecida de 13.000 mg/L de formaldeído, basificado e um deles tamponado. Similarmente, dois béqueres foram preparados com 1000 mL de efluente bruto e ambos foram basificados com solução de hidróxido de sódio 0,1 N e postos em agitação. Em um dos béqueres foram adicionados solução tampão de hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl). A concentração e pH inicial das 2 soluções foram determinados.

Sequencialmente, 30 mL de H_2O_2 35% (m/v) foram adicionados a cada um dos béqueres. Durante o tempo de reação estes foram mantidos em agitação e fechados. As concentrações e pH foram determinados novamente após 3 e 6 horas de reação.

3.5.2 Tratamento com ozônio (O_3)

O tratamento com ozônio foi realizado no Anexo II do Laboratório de Saneamento Ambiental. O sistema de geração de ozônio existente no laboratório é do tipo “Corona”. O equipamento é um BRO3-Plus2 do fabricante Brasil Ozônio, composto por um concentrador de oxigênio, um gerador de ozônio e uma unidade de comando.

Faz parte ainda do sistema de geração de ozônio um reator de fibra de vidro com capacidade útil de 460 L, conectado a uma bomba para recirculação do efluente durante o tratamento (Figura 4).

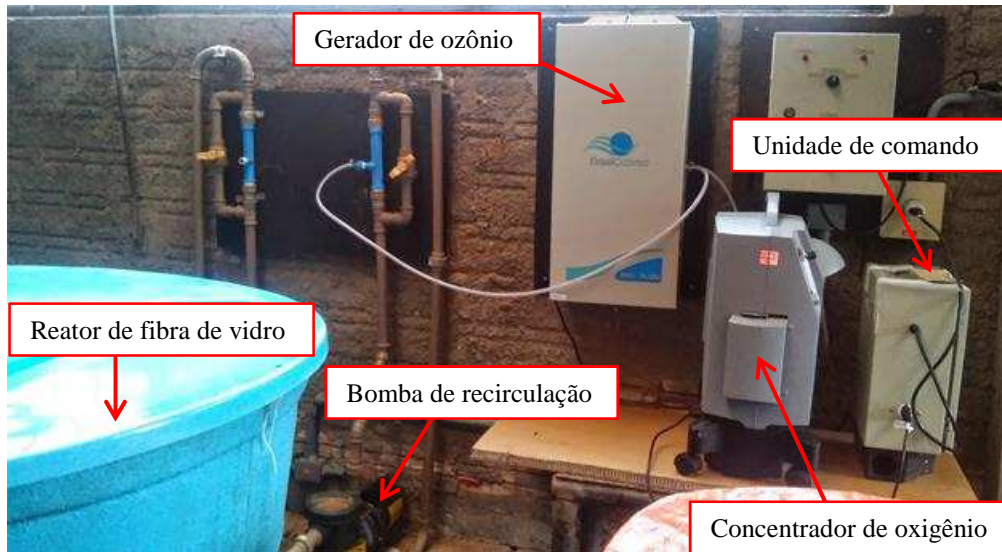


Figura 4: Sistema de geração de ozônio do Anexo II do Laboratório de Saneamento Ambiental.

Neste sistema, o ozônio é introduzido por um venturi (Figura 5) na tubulação de recirculação e pelo sistema de distribuição (Figura 6) o efluente ozonizado entra no tanque de ozonização.

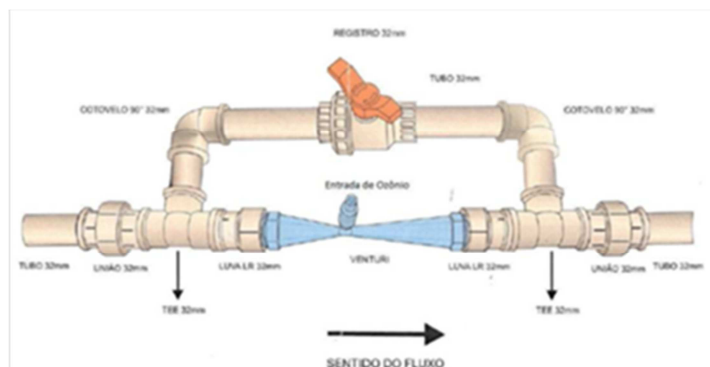


Figura 5: Esquema do tubo venturi.
Fonte: Brasil Ozônio (2011).



Figura 6: Sistema de distribuição de efluente ozonizado.

A bomba de recirculação trabalha com uma vazão de 7 m³/h.

A capacidade de produção de ozônio do equipamento varia entre 8,2 e 10,3 g/h, com a concentração de O₃ variando entre 45,5 e 34,2 g/Nm³.

Os ensaios foram realizados utilizando a capacidade máxima do equipamento gerador de ozônio, com vazão de oxigênio ajustada entre 4,0 e 5,0 L/min, (ajuste máximo do equipamento). O Quadro 9 possui as informações do fabricante do equipamento sobre os ajustes de vazão de oxigênio e potenciômetro e consequente geração de ozônio.

Quadro 9: Tabela de geração de ozônio do equipamento BRO3-Plus2.

Vazão de O ₂ (L/min)	Concentração de Ozônio (g/Nm ³)	Produção de Ozônio (g/h)
3,0	45,5	8,2
3,5	42,1	8,8
4,0	38,5	9,2
4,5	36,6	9,9
5,0	34,2	10,3

Fonte: Brasil Ozônio (2014).

Conforme recomendação no manual do fabricante do equipamento, depois de ajustado o fluxo de oxigênio entre 4,0 e 5,0 L/min, a mangueira de entrada do venturi foi conectada no bico lateral do fluxômetro e a vazão de gás foi registrada. Em seguida o bico inferior do fluxômetro foi conectado ao venturi para que o registro do *by-pass* fosse regulado de maneira que a vazão do fluxômetro estivesse igual a anterior. Este procedimento foi realizado a cada início de ensaio para verificar a conformidade.

3.5.2.1 Efluente diluído 1:5 (efluente/água)

Foi realizada uma avaliação preliminar com uso do efluente bruto diluído com água potável na proporção de 1:5 (efluente/água), volume total de 120 L, o que tornou sua concentração na ordem de 2.000 mg/L de formaldeído. A concentração inicial e o pH foram determinados antes do equipamento gerador de ozônio ser acionado na sua capacidade máxima de operação.

O reator foi fechado com a própria tampa também de fibra de vidro para minimizar a volatilização. O desempenho da reação foi verificado após 1 e 3 dias de tratamento.

3.6 ENSAIOS

Os resultados obtidos com os tratamentos realizados na etapa de avaliação preliminar, permitiram definir algumas condições e parâmetros de análise nos ensaios posteriores. Optou-se por trabalhar com o efluente misturado com água potável na razão de

1:5 (efluente/água potável), permitindo assim a comparação com os resultados obtidos em outras pesquisas similares, anteriormente realizadas (GUIMARÃES et. al., 2012; BACARIM, 2007; MOUSSAVI, YAZDANBAKHS, HEIDARIZAD, 2009). A água potável foi escolhida em virtude do volume mínimo necessário para utilização do equipamento gerador de ozônio existente na universidade ser de 120 L. A utilização de água destilada ou deionizada acarretaria em um consumo muito alto para a realização de todos os ensaios. As soluções foram basificadas com NaOH 0,1 N até a faixa de pH entre 10 e 11. Não foi utilizada solução tampão.

O monitoramento dos ensaios realizados com os agentes oxidantes que foram avaliados nesta pesquisa foi realizado com o auxílio dos parâmetros descritos no Quadro 10. Todos os parâmetros foram analisados no Laboratório de Saneamento Ambiental da universidade e realizados em triplicata.

Quadro 10: Parâmetros de monitoramento dos tratamentos oxidativos.

Parâmetro	Método	Equipamento
Concentração de formaldeído	Espectrofotométrico UV/Visível (ABNT NBR 15316-2:2014)	Espectrofotômetro Femto 600 Plus
pH	Potenciométrico (SM 4500 H+)	pHmetro Digimed DM-20
DQO	Colorimétrico – refluxo fechado (SM 5220D)	Termoreator Merck TR 300 Espectrofotômetro Femto 600 Plus

Para cada tratamento oxidativo proposto, foram realizadas 6 (seis) repetições. Para verificar a representatividade destas repetições, assim como o resultado final de cada tratamento, se houve diferença significativa na degradabilidade do efluente, foi realizada análise de variância – ANOVA, de fator único, com nível de significância de 0,05, utilizando o software Microsoft Office Excel 2013.

3.6.1 T1: Tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Este tratamento foi denominado de H.

Assim como na avaliação preliminar, todos os ensaios de tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foram realizados em capela no Laboratório de Saneamento Ambiental da universidade, mantendo a agitação do recipiente que contem a solução em tratamento, fechado com Parafilm®.

O volume de efluente tratado em cada repetição foi de 1000 mL.

A mesma solução de peróxido de hidrogênio utilizada na avaliação preliminar com concentração de 35% (m/v), fabricante Dinâmica, foi utilizada nos ensaios dos tratamentos T1. O tratamento T1 consistiu na oxidação química utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na razão de 0,8:1 (m/m) de H_2O_2 :formaldeído, conforme recomendação da USP Technologies (2015).

Os resultados em gráfico de cada repetição foram identificados como H1, H2, H3, H4, H5 e H6, com amostras no tempo $t = 0$ (zero), $t = 1,5$ h, $t = 3,0$ h, $t = 4,5$ h e $t = 6,0$ h.

3.6.2 T2: Tratamento oxidativo com ozônio (O_3)

Este tratamento foi denominado de O.

Os tratamentos oxidativos com ozônio também foram similares ao descrito na avaliação preliminar item 3.5.2, com 120 L de solução no reator, mas incluindo o ajuste para pH alto do efluente.

Os resultados em gráfico de cada repetição estão identificados como O1, O2, O3, O4, O5 e O6, com amostras no tempo $t = 0$ (zero), antes da adição de ozônio, $t = 1$ dia, $t = 2$ dias e $t = 3$ dias.

3.6.3 T3: Tratamento oxidativo com H_2O_2 combinado com O_3 - Perozônio

Este tratamento foi denominado de OH.

Os tratamentos oxidativos combinando H_2O_2 e O_3 , também ocorreram conforme já descrito no item 3.5.2, com 120 L de solução no reator e alcalinização do efluente. A diferença está na adição de 1 L de H_2O_2 35% (m/v) antes de iniciar a geração de ozônio.

Os resultados em gráfico de cada repetição estão identificados como HO1, HO2, HO3, HO4, HO5 e HO6, com amostras no tempo $t = 0$ (zero), antes da adição de H_2O_2 e O_3 , $t = 1$ dia, $t = 2$ dias e $t = 3$ dias.

3.6.4 Avaliação dos padrões de emissão do tratamento com melhor desempenho

Verificado o tratamento com melhor desempenho quanto a capacidade de remoção de formaldeído, ou seja, menor relação Concentração/Concentração inicial (C/C_0), os parâmetros de análise do Quadro 8 foram novamente verificados quanto ao seu comportamento inicial e final.

A conformidade com a resolução CONAMA 430/2011 também foi verificada, de acordo com os critérios descritos no Quadro 11.

Quadro 11: Parâmetros de análise para descarte de efluente em rede de esgoto.

Parâmetro	Unidade	Padrão CONAMA 430/2011
pH	N/A	5 a 9
DBO	mg/L	< 120
Sólidos Suspensos	mg/L	Eficiência mínima de remoção de 20% após desarenação

4 APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Conforme as etapas indicadas na Figura 3 passa-se a apresentar neste capítulo os resultados obtidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

O Quadro 12 apresenta os resultados dos parâmetros avaliados da mistura denominada efluente bruto no tempo inicial t_i .

Quadro 12: Parâmetros avaliados do efluente bruto filtrado e homogeneizado.

Parâmetro	Unidade	Média (n = 3)	Desvio Padrão
Concentração de formaldeído	mg/L	12.481	1.420
pH	-	3,5	0,04
DQO	mg/L	55.311	4.536
DBO	mg/L	1.931	649
COD	mg/L	89.550	2.422
Sólidos suspensos totais	mg/L	51	1
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	1.525	42
Cor aparente	mg/L	424,4	16,0
Cor verdadeira	mg/L	54,8	3,6
Turbidez	NTU	76	3

O valor encontrado para concentração de formaldeído está ligeiramente acima do limite superior citado por Gonzalez-Gil et. al. (1999), que afirma que efluentes de laboratórios de anatomia e histologia contendo formaldeído tem concentração entre 100 e 10.000 mg/L. Trabalhos anteriores com este tipo de efluente avaliaram a degradação de formaldeído com concentrações de: 1.000 mg/L (MACHADO, VIEGAS e KIST, 2005), 2.152 mg/L (GUIMARÃES et. al., 2012). Uma das alternativas, os tratamentos biológicos, obtém resultados satisfatórios com concentrações de até 1.000 mg/L (PRIYA, SANDHYA e SWAMINATHAN, 2009). Outras pesquisas avaliaram a degradação de formaldeído em concentrações superiores, mas utilizaram efluente sintético, partindo de reagente comercial (GUIMARÃES et. al., 2012; MOUSSAVI, YAZDANBAKHSH e HEIDARIZAD, 2009; OLIVEIRA et. al., 2004).

O resultado de pH baixo (3,5) está de acordo com o esperado para soluções e efluentes contendo formaldeído que variam de 2,5 a 5,10 (GUIMARÃES et. al., 2012; PRIYA, SANDHYA e SWAMINATHAN, 2009; LIMBERGER, 2011; OLIVEIRA e ZAIAT, 2005).

O valor carbono orgânico dissolvido (COD) encontrado de 89.550 mg/L foi superior ao obtido por Guimarães et al (2012). Efluentes de laboratório de anatomia e

indústria de tintas já estudados costumam ter valor de COD na faixa entre 2.600 e 3.523 mg/L, ou seja, trinta vezes mais baixo que o efluente em estudo (GUIMARÃES et al., 2012; PRIYA, SANDHYA e SWAMINATHAN, 2009). Muito provavelmente isso se deve a presença de outras substâncias orgânicas contaminantes no efluente.

O valor de DQO encontrado de 55.311 mg/L foi superior ao verificado em outros trabalhos. Uma mistura preparada para conservação de tecidos tem DQO de 50.783 mg/L para uma concentração de formaldeído de 32.362 mg/L (OLIVEIRA e ZAIAT, 2005). Outros efluentes de laboratórios de anatomia contendo formaldeído apresentaram uma DQO inferior a 10.000 mg/L (GUIMARÃES et al., 2012; LIMBERGER, 2011; MACHADO, VIEGAS e KIST, 2005; MOUSSAVI, YAZDANBAKHSH e HEIDARIZAD, 2009). Um valor de DQO de 55.311 mg/L no efluente bruto também sugere a presença de outros compostos orgânicos, além de formaldeído. Este é um resultado esperado visto que, conforme mencionado anteriormente, além da presença de álcool etílico e corantes indicados nos rótulos das embalagens, existe ainda a presença de gorduras, tecidos e essência de cravo misturados aos efluentes.

O valor de DBO de 1.931 mg/L foi menor que o encontrado por outros estudos que apresentaram valores superiores a 3.250 mg/L de DBO (GUIMARÃES et al., 2012; PRIYA, SANDHYA e SWAMINATHAN, 2008).

Da mesma maneira, o Índice de Biodegradabilidade (IB), relação DBO/DQO de 0,03, é menor do que o encontrado por Guimarães et. al. (2012) de 0,61 e por Priya, Sandhya e Swaminathan (2008) de 0,27. Para que seja viável o uso de tratamento biológico, o indicado é um IB de 0,6 (MARCO, ESPLUGAS e SAUM, 1997).

A concentração de sólidos totais, de 1.576 mg/L foi similar ao valor encontrado por Priya, Sandhya e Swaminathan (2009) que caracterizaram o efluente de uma indústria de pintura com formaldeído. Outras pesquisas revelaram concentração de sólidos totais de 2.300 a 11.220 mg/L (LIMBERGER, 2011; OLIVEIRA e ZAIAT, 2005).

Não foram encontradas referências para valores cor e turbidez em outros efluentes contendo formaldeído.

4.2 AVALIAÇÃO PRELIMINAR

4.2.1 T1: Oxidação com peróxido de hidrogênio

4.2.1.1 Efluente sintético

a) Avaliando a influência do pH original (baixo) e do pH ajustado (alto):

Com uma concentração inicial determinada de 700 mg/L de formaldeído, a Figura 7 mostra o comportamento das soluções com pH original e pH ajustado. Os resultados após 3 e 6 horas de reação são indicados em relação aos valores iniciais (C_i/C_0).

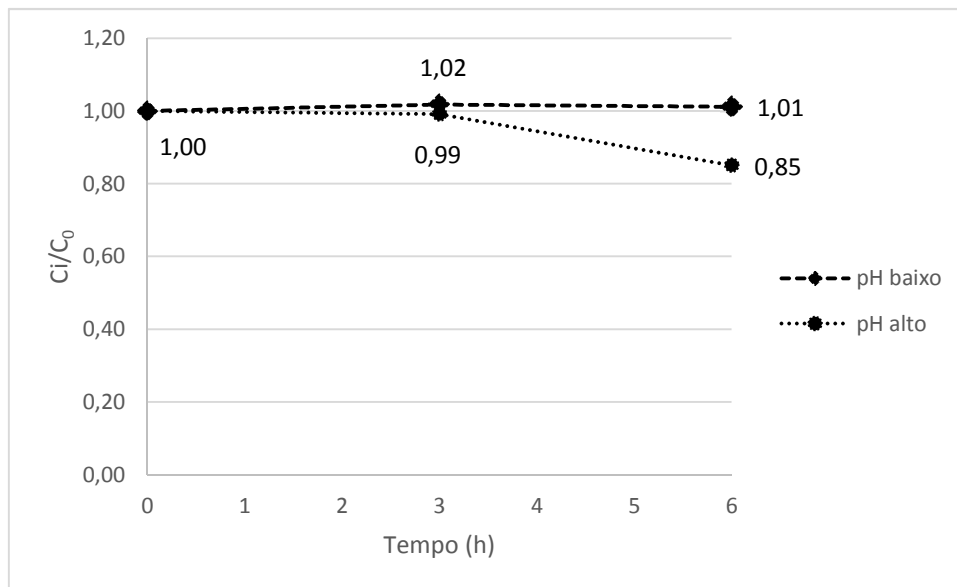


Figura 7: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente sintético com pH original (baixo) e pH ajustado (alto), após adição de H_2O_2 .

Com o pH baixo, após 3 horas de reação, não foi observada uma diferença relevante entre as concentrações medidas. Este comportamento se manteve após as 6 horas de reação.

Com o pH alto, após 3 horas, houve uma pequena redução da concentração, indicado pela relação C_i/C_0 de 0,99 e após 6 horas C_i/C_0 foi de 0,85, indicando uma redução de 15% na concentração de formaldeído. A concentração final passa assim, a um valor de aproximadamente 600 mg/L, ainda considerado elevado quando comparada à concentração inicial de 700 mg/L.

O desempenho superior do tratamento oxidativo com H_2O_2 em meio básico está de acordo com um estudo que verificou a influência do pH na degradação de formaldeído,

indicando que a melhor faixa se situa entre pH 8 e 10, capaz de remover entre 10 e 12% de formaldeído. O estudo, no entanto, partiu de uma concentração inicial de 7.000 mg/L, 10 vezes maior que a realizada nesta pesquisa. Essa pode ser a razão pela qual se obteve uma degradação de 15% de formaldeído (MOUSSAVI, YAZDANBAKHSH e HEIDARIZAD, 2009).

A Figura 8 mostra o comportamento do pH com o tempo, após o tratamento com H_2O_2 .

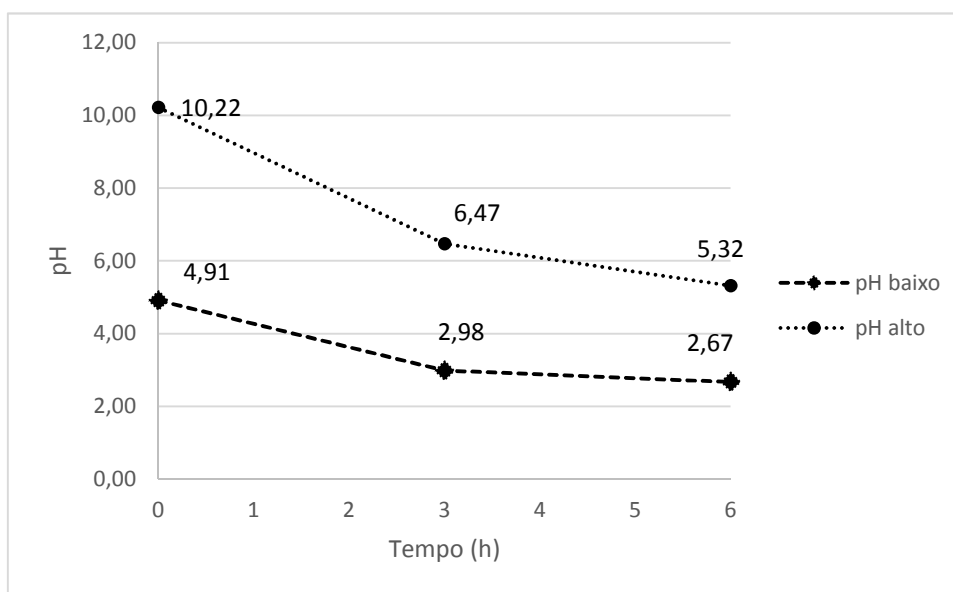


Figura 8: Comportamento do pH em efluente sintético com pH original (baixo) e pH ajustado (alto), após adição de H_2O_2 .

A solução com pH original baixo inicial de 4,91, passa a pH 2,67 no final de 6 horas.

A solução com pH ajustado alto inicial de 10,20, após 3 horas passa a ter pH de 6,47 e após 6 horas, pH de 5,32. Estas observações estão concordantes com dados da literatura que sinalizam que reações de oxidação são favorecidas em meio básico (TEIXEIRA e JARDIM 2004).

b) Avaliando o efeito da concentração inicial de formaldeído:

A Figura 9 mostra o comportamento de dois efluentes sintéticos preparados com diferentes concentrações iniciais, ambos com pH alto, após o tratamento com peróxido de hidrogênio em quantidade proporcional a recomendada .

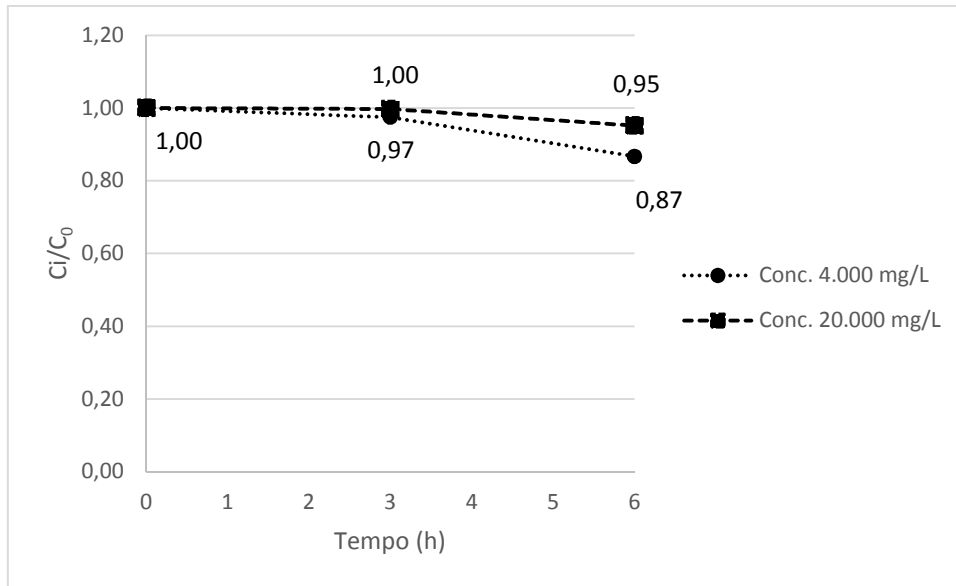


Figura 9: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente sintético com diferentes concentrações iniciais e pH alto, após adição de H₂O₂.

A solução com concentração inicial de formaldeído de 4.000 mg/L, após 6 horas de reação, apresentou redução de 13%, passando a 3.480 mg/L.

O mesmo desempenho não foi observado no efluente cuja concentração inicial era de 20.000 mg/L, onde a redução final foi de apenas 5%, passando a 19.000 mg/L.

Farah (2007) observou comportamento semelhante quando estudou concentrações de formaldeído entre 1.200 e 12.000 mg/L. Em 180 min de tratamento com UV/H₂O₂ obteve em torno de 90% de remoção de formaldeído com concentração inicial de 1.200 mg/L contra apenas 20% quando a concentração inicial passou a 12.000 mg/L.

A Figura 10 mostra o comportamento do pH dos dois efluentes avaliados, indicando que ambos responderam de maneira semelhante à reação de oxidação.

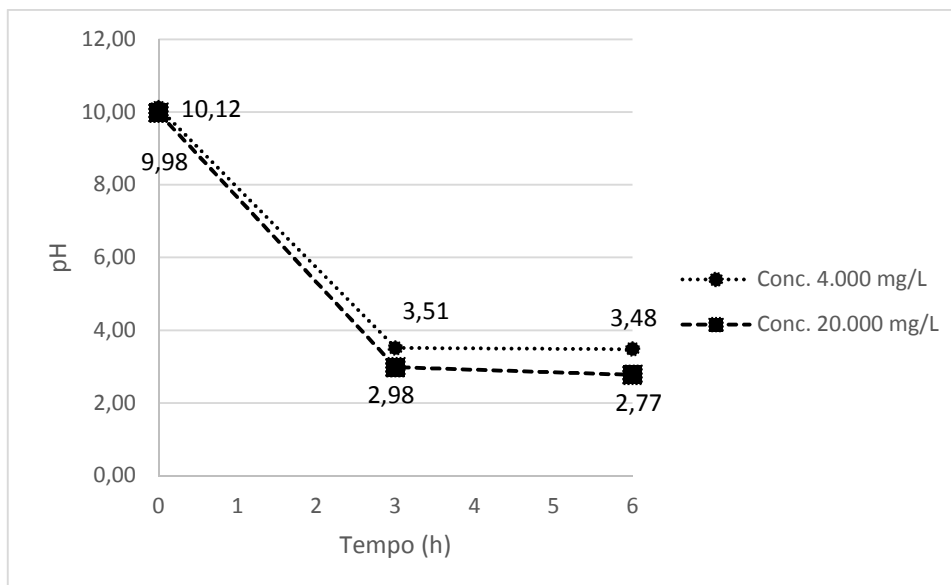


Figura 10: Comportamento do pH em efluente sintético com diferentes concentrações iniciais e pH alto, após adição de H_2O_2 .

c) Avaliando o uso de solução tampão:

A Figura 11 indica o efeito do uso de uma solução tampão em soluções de formaldeído com concentração inicial de 13.000 mg/L e meio básico (pH >10).

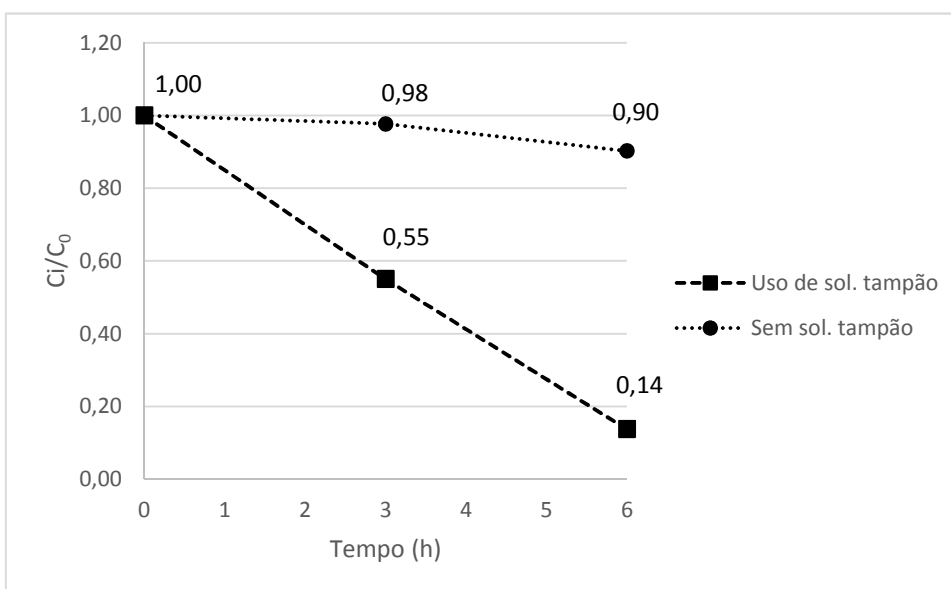


Figura 11: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente sintético com e sem uso de solução tampão em meio básico, após adição de H_2O_2 .

O efluente de formaldeído, em meio básico, em que não foi utilizada a solução tampão, teve uma redução de concentração final, após 6 horas de reação, de 10%, passando a uma concentração de formaldeído de 11.700 mg/L.

O efluente de formaldeído, em meio básico, cuja solução tampão foi adicionada, atingiu uma redução de concentração de 86%, passando a 1.820 mg/L de formaldeído, ou seja, apresentou um desempenho muito superior quando comparada à solução não tamponada. Isto era esperado porque a solução tampão permite que o efluente permaneça em uma condição favorável de pH alto, sem alteração, em que temperaturas moderadas, abaixo de 40 °C são mais adequadas, utilizando menor quantidade de H₂O₂ para reagir com o formaldeído, quando comparado ao meio ácido (USP Technologies, 2015).

Por outro lado, um aspecto importante a ressaltar foi a quantidade necessária de solução tampão, que representou um aumento de 20% do volume de solução.

A Figura 12 evidencia a permanência do pH em faixa alta do efluente em que a solução tampão foi adicionada. Da mesma maneira, pode-se ver que sem a solução tampão, o pH cai para a faixa baixa em que seria necessário maior quantidade de H₂O₂ para reagir com o formaldeído, 2,3:1 (m/m) de H₂O₂:formaldeído (USP Technologies, 2015).

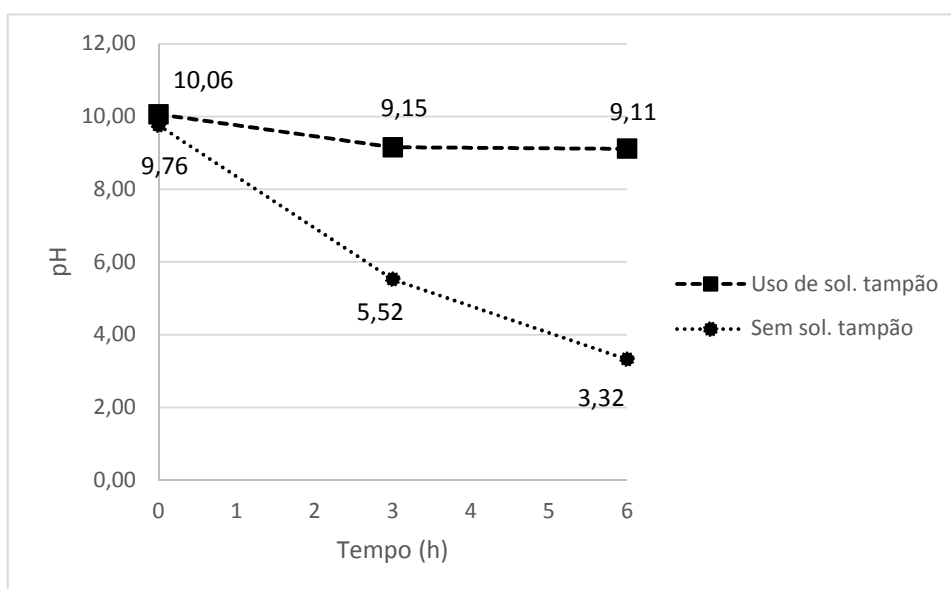


Figura 12: Comportamento do pH em efluente sintético com e sem uso de solução tampão em meio básico, após adição de H₂O₂.

4.2.1.2 Efluente bruto

a) Avaliando a influência de solução tampão:

Com pH alto, foi verificado o desempenho da oxidação do efluente bruto com H_2O_2 utilizando solução tampão.

Na Figura 13 pode-se ver que a concentração de formaldeído no efluente bruto, com pH ajustado alto, sem uso de solução tampão, reduziu em torno de 7% após 6 horas de tratamento, passando de 13.436 mg/L para 12.433 mg/L.

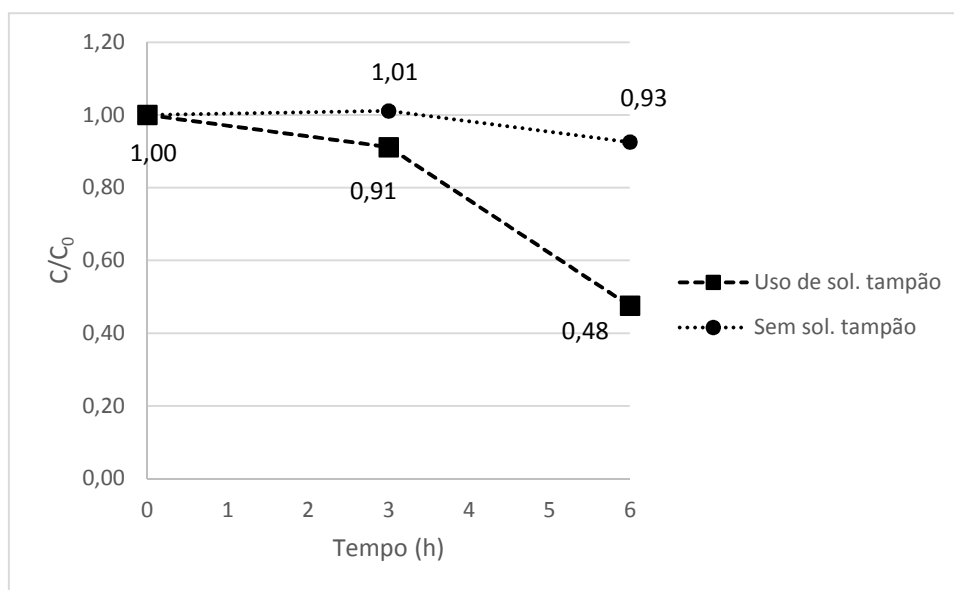


Figura 13: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente bruto com e sem uso de solução tampão com pH alto, após adição de H_2O_2 .

O mesmo efluente, com uso da solução tampão, passou de 12.148 mg/L para 5.774 mg/L, indicando uma redução de 52% na concentração de formaldeído. Embora este tenha sido um desempenho bastante superior em relação ao efluente em que não foi adicionado solução tampão, a degradação é inferior a que ocorreu com o efluente sintético, de concentração inicial de formaldeído similar, que chegou a 86%. Muito provavelmente isso ocorreu devido a complexidade química do efluente bruto que contém outros compostos orgânicos e também consomem o oxidante adicionado.

Quando comparado o desempenho do tratamento utilizando efluente sintético e um efluente real, não se obteve o mesmo desempenho. O mesmo problema foi observado por Araújo (2013) e Bacarim (2007).

Apesar de uma redução de 52% na concentração de formaldeído, o valor da concentração do poluente ainda permanece bastante alta, superior a 5.700 mg/L. Associado a isso, tem-se o gasto de 20% do volume do efluente a ser tratado com uma solução tampão

alcalina. Assim, a análise conjunta destes dois fatores levaram a decisão de não acrescentar a solução tampão nesta pesquisa, apesar da melhora significativa de desempenho observada.

A condição favorável de pH alto para oxidação do formaldeído com H_2O_2 pode ser vista na Figura 14. Foi perceptível que o uso da solução tampão foi capaz de manter o pH do efluente superior a 9 e que isto favoreceu a reação de oxidação.

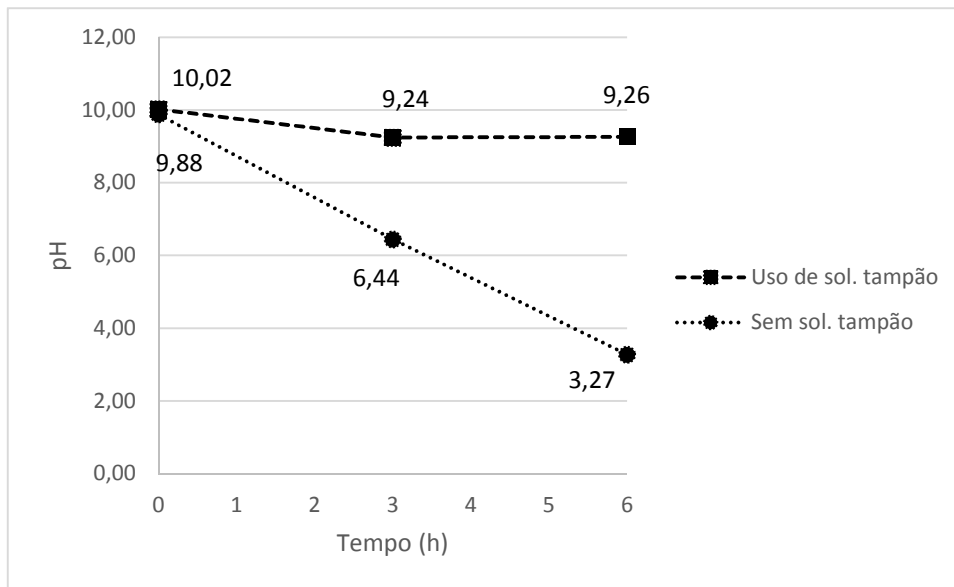


Figura 14: Comportamento do pH em efluente bruto com e sem uso de solução tampão em pH alto, após adição de H_2O_2 .

4.2.2 T2: Oxidação com ozônio (O_3)

A Figura 15 apresenta o desempenho do tratamento do efluente de laboratórios da universidade diluído, sem ajuste do pH, com ozônio, durante 3 dias. Nestas condições, não foi observada nenhuma redução na concentração de formaldeído, que inicialmente era de 2.093 mg/L e após os 3 dias de tratamento foi determinada como 2.204 mg/L. Com este resultado e a partir de recomendações de pH alto para reações de oxidação com ozônio, decidiu-se elevar o pH dos efluentes para acima de 10 antes do início das reações com os oxidantes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; TIZAOUI et al., 2007).

Este resultado negativo não era esperado visto que pesquisas com tratamento de solução contendo formaldeído com concentração inicial de 7.000 mg/L (superior a desta pesquisa), reagindo com MgO/O_3 em faixa de pH entre 4 e 8, obtiveram remoção ente 8 e 12% do poluente em 100 min de reação. Algumas diferenças importantes entre esta pesquisa e a utilizada como referência nestas condições, é que foi tratado 120 L de efluente enquanto que a citada, tratou 0,2 L de solução de formaldeído. Certamente a presença de outros

contaminantes no efluente também dificultou a cinética da reação de oxidação (MOUSSAVI, YAZDANBAKHSI, HEIDARIZAD, 2009).

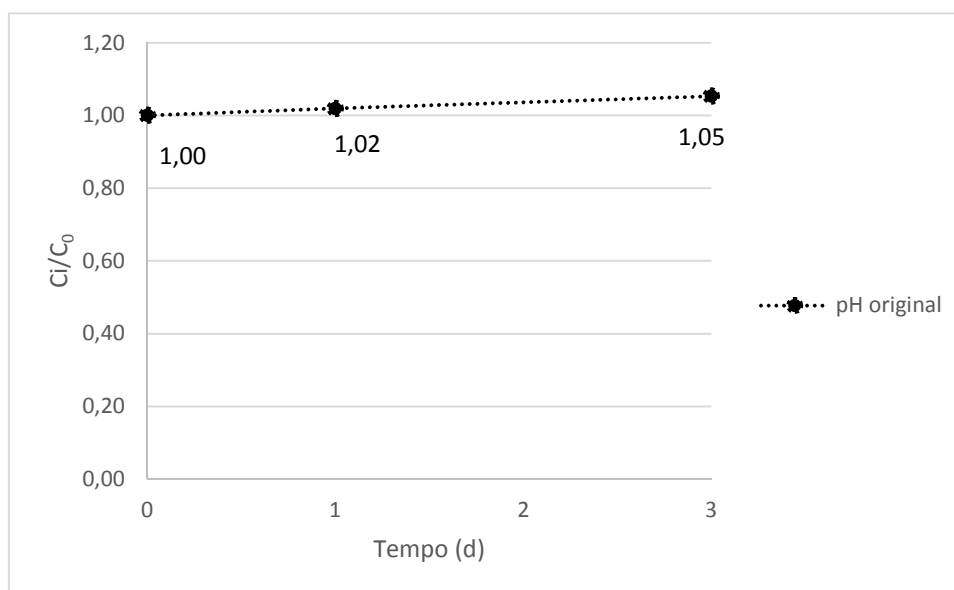


Figura 15: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente de laboratório diluído, com pH original (baixo), após tratamento com O_3 .

Do mesmo modo, o pH parece ter sofrido um pequeno incremento após os 3 dias de tratamento com ozônio, passando inicialmente de 6,67 para 7,25 (Figura 16).

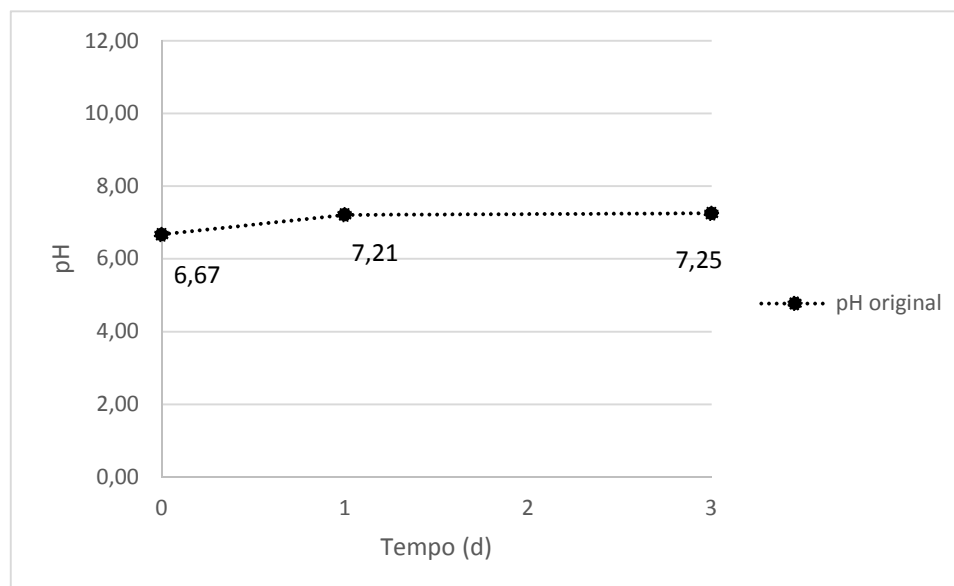


Figura 16: Comportamento do pH em efluente de laboratório diluído, com pH original, após tratamento com O_3 .

4.3 ENSAIOS

4.3.1 T1: Oxidação com peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

A Figura 17 ilustra os resultados dos ensaios de oxidação de formaldeído com H₂O₂. Com concentrações iniciais que variaram entre 2.000 e 2.500 mg/L, após 6 horas de reação, a redução na concentração de formaldeído ocorreu de maneira semelhante, oscilando entre 6 e 21%, com um resultado médio de 12%. As análises de ANOVA confirmam estes resultados.

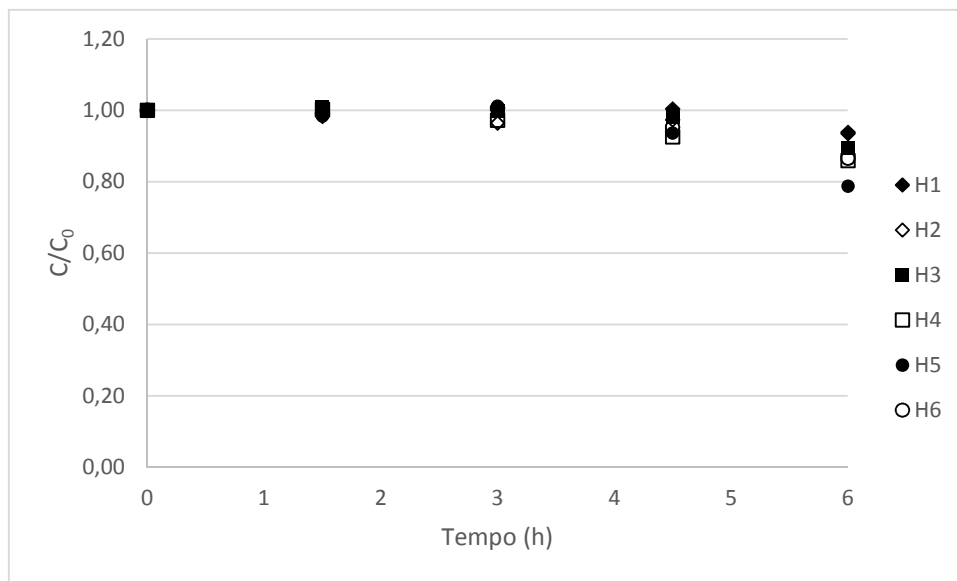


Figura 17: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H₂O₂.

O Quadro 13 traz o resultado da análise de ANOVA com as 6 repetições realizadas para o T1 com H₂O₂. Sendo $F < F$ crítico, para um nível de significância de 5%, é possível afirmar que as repetições são similares e assim, representam T1.

Quadro 13: ANOVA realizada entre as repetições do ensaio T1.

ANOVA						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,006486155	5	0,001297231	0,406154117	0,839709463	2,620654148
Dentro dos grupos	0,076654507	24	0,003193938			
Total	0,083140662	29				

O Quadro 14 traz o resultado da análise de ANOVA ao longo do tempo de reação realizada para o T1 com H₂O₂. Sendo $F > F$ crítico, para um nível de significância de 5%, é possível afirmar que houve diminuição da concentração de formaldeído durante o T1.

Quadro 14: ANOVA realizada entre os tempos de amostras do ensaio T1.

ANOVA						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,06052152	4	0,01513038	16,72298156	8,6611E-07	2,75871047
Dentro dos grupos	0,022619142	25	0,000904766			
Total	0,083140662	29				

Com valores de pH inicial entre 10 e 11, a Figura 18 permite verificar a constante queda do pH, indicando que ainda existe reação química ocorrendo. Depois de 6 horas, no entanto, não foram observadas alterações no pH ou concentração de formaldeído.

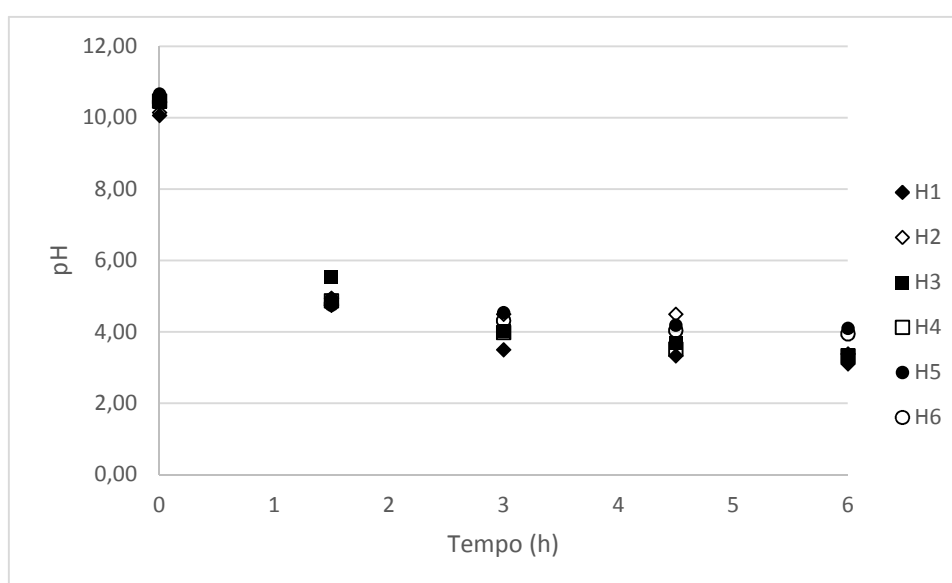


Figura 18: Comportamento do pH em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H₂O₂.

O comportamento da DQO foi o que apresentou maior dispersão nos resultados (Figura 19), crescente com o passar das horas de tratamento. Em dois ensaios houve até mesmo aumento da DQO de 17 e 28%, indicando a geração de compostos que são sensíveis à técnica de análise utilizada. Os melhores resultados chegaram a 60 e 65% de redução de DQO, ainda assim mantendo uma faixa elevada de 9.600 e 8.000 mg/L de DQO.

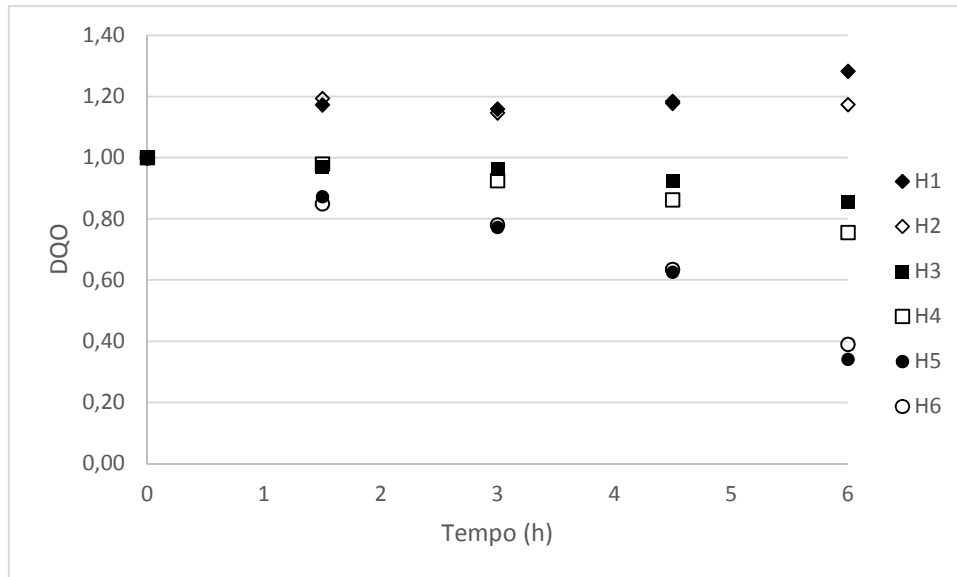


Figura 19: Comportamento da DQO em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H_2O_2 .

4.3.2 T2: Oxidação com ozônio (O_3)

A concentração de formaldeído após tratamento com O_3 também apresentou bastante dispersão nos resultados (Figura 20). Com concentrações iniciais variando entre 600 e 1.200 mg/L, foi possível obter até 81% de degradação para a maior concentração inicial. Em um dos ensaios não foi observada degradação do poluente, indicando alguma falha na geração de ozônio pelo equipamento. A média ficou em 46% de remoção. Apesar da dispersão observada, a ANOVA realizada comprovou que os ensaios são representativos e que aconteceu a degradação do poluente.

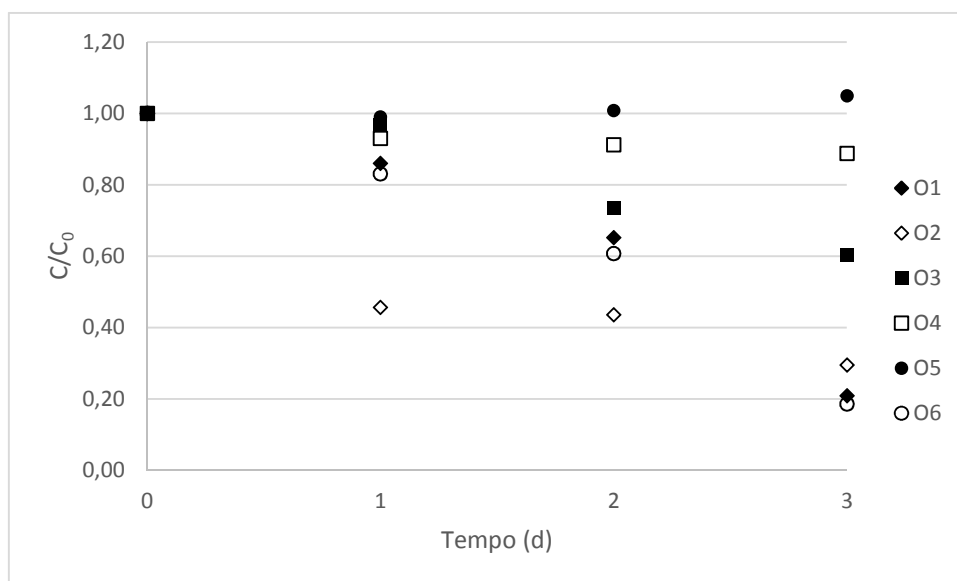


Figura 20: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com O_3 .

Considerando a capacidade de geração de ozônio do equipamento e o volume de efluente tratado, este resultado correspondeu ao esperado já que devido a carga do poluente e a recomendação da relação de 1:6 (formaldeído:ozônio), seriam necessárias aproximadamente 96 horas de tratamento.

O Quadro 15 traz o resultado da análise de ANOVA com as 6 repetições realizadas para o T2 com O₃. Sendo $F < F$ crítico, para um nível de significância de 5%, é possível afirmar que todas as repetições são similares e representam T2.

Quadro 15: ANOVA realizada entre as repetições do ensaio T2.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,63548683	5	0,127097366	2,013965638	0,125226351	2,772853153
Dentro dos grupos	1,135944201	18	0,063108011			
Total	1,77143103	23				

O Quadro 16 traz o resultado da análise de ANOVA ao longo do tempo de reação realizada para o T2 com O₃. Sendo $F > F$ crítico, para um nível de significância de 5%, é possível afirmar que houve diminuição da concentração de formaldeído durante o T2.

Quadro 16: ANOVA realizada entre os tempos de amostras do ensaio T2.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,679044602	3	0,226348201	4,144104957	0,019475036	3,098391212
Dentro dos grupos	1,092386428	20	0,054619321			
Total	1,77143103	23				

A verificação do pH durante os 3 dias de cada ensaio mostrou que este não sofreu grande influência mesmo para os ensaios com desempenho significativo de degradação de formaldeído. Com pH inicialmente entre 11 e 12, o menor valor determinado foi de 8,51 ao final do terceiro dia. Isto significa que durante todo o tempo de reação o pH se manteve na faixa em que a reação de oxidação do formaldeído é favorecida (Figura 21).

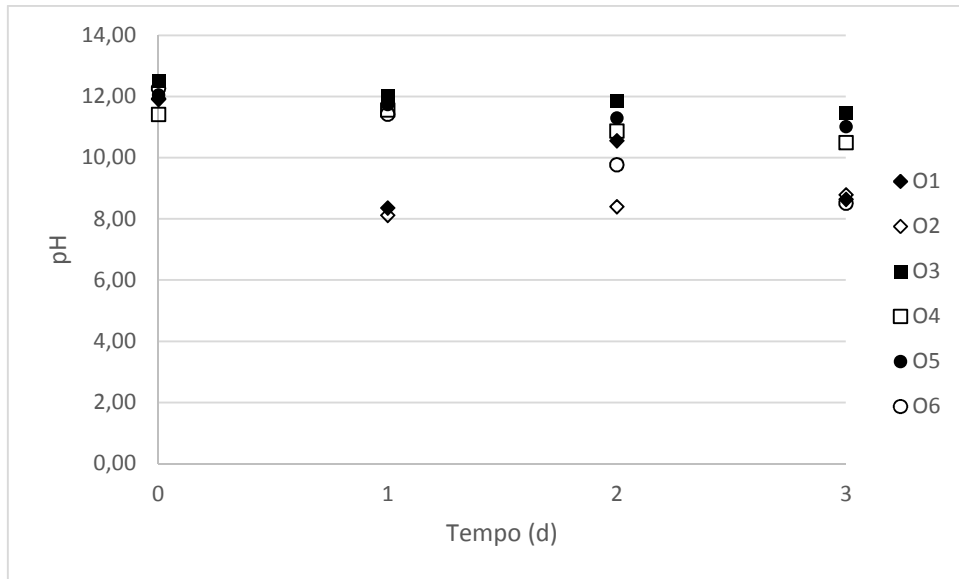


Figura 21: Comportamento do pH em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com O₃.

A DQO teve dois resultados positivos bastante expressivos chegando a uma redução de até 62% mas assim como aconteceu na oxidação com H₂O₂, manteve-se superior a 7.900 mg/L (Figura 22).

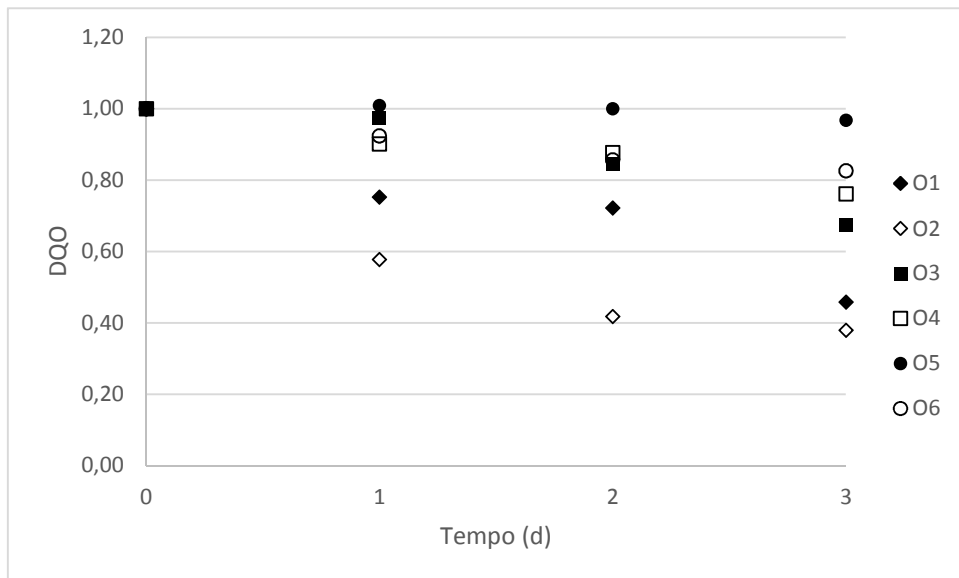


Figura 22: Comportamento da DQO em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com O₃.

A dispersão encontrada nos resultados de concentração de formaldeído e DQO pode ser justificada pelo período em que ocorreram os ensaios, que foram realizados entre os meses de janeiro a maio de 2015, onde na região ocorre além de variação de temperatura uma

grande amplitude durante os dias. Além disso, variações na geração de ozônio pelo equipamento podem ter ocorrido visto que não foi acompanhada esta variável ao longo dos ensaios.

Para os ensaios cuja concentração inicial eram na faixa de 1200 mg/L, com uma geração de ozônio entre 9,2 e 10,3 g/h, para 120 L de efluente, mantendo a recomendação de relação formaldeído:ozônio de 1:6 (QI, SUN e CHI, 2007), 4 dias deveriam ser suficientes para reduzir a concentração de formaldeído. Sabendo que quando se trabalha com um efluente real estes desvios são esperados, os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios, ainda mais quando se verifica uma redução significativa de DQO de mais de 50% em dois ensaios.

Outro trabalho com efluente de laboratório de anatomia utilizando UV/O₃/TiO₂, utilizando uma relação de formaldeído:ozônio de 3:1 (m/m) obteve apenas 17% de remoção da carga poluidora, provavelmente devido a baixa capacidade de geração de ozônio do equipamento utilizado (BACARIM, 2007).

4.3.3 T3: Oxidação com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃) - Perozônio

Os resultados de degradação de formaldeído com a ação combinada de H₂O₂ e O₃ foram melhores quando comparados aos tratamentos estudados individualmente (Figura 23). O efeito da reação com os oxidantes pode ser observado diariamente, com a diminuição permanente da concentração do poluente. Com concentrações iniciais entre 2.200 e 2.800 mg/L, no mínimo houve redução de 70% da concentração do formaldeído presente. Um dos resultados foi capaz de chegar a uma redução de 95%. Dos 6 ensaios realizados, 4 reduziram a concentração de formaldeído para 400 mg/L, viabilizando assim uma etapa posterior de tratamento biológico. Novamente os resultados de ANOVA confirmam estas observações.

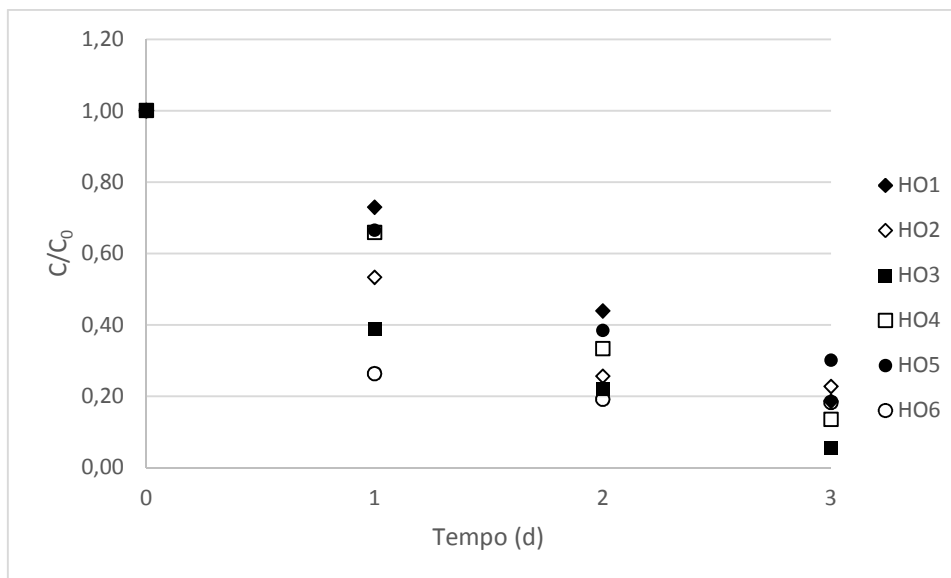


Figura 23: Comportamento da concentração de formaldeído em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H_2O_2 e O_3 .

O Quadro 17 traz o resultado da análise de ANOVA com as 6 repetições realizadas para o T3 com $H_2O_2 + O_3$. Sendo $F < F$ crítico, para um nível de significância de 5%, é possível afirmar que todas as repetições são similares e representam T3.

Quadro 17: ANOVA realizada entre as repetições do ensaio T3.

ANOVA						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,126907346	5	0,025381469	0,184826359	0,964656981	2,772853153
Dentro dos grupos	2,471868447	18	0,137326025			
Total	2,598775793	23				

O Quadro 16 traz o resultado da análise de ANOVA ao longo do tempo de reação realizada para o T3 com $H_2O_2 + O_3$. Sendo $F > F$ crítico, para um nível de significância de 5%, é possível afirmar que houve diminuição significativa da concentração de formaldeído durante o T3.

Quadro 18: ANOVA realizada entre os tempos de amostras do ensaio T3.

ANOVA						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,3507715	3	0,7835905	63,19168863	2,21519E-10	3,098391212
Dentro dos grupos	0,248004292	20	0,012400215			
Total	2,598775793	23				

Com pH inicial entre 11 e 12, a queda acentuada foi observada logo após o primeiro dia de tratamento. Depois disso manteve-se em pH baixo entre 3 e 5, desfavorecendo a condição de oxidação com O_3 mas não impedindo que esta progredisse conforme verificado na Figura 23.

A Figura 24 mostra o comportamento do pH da reação durante os 3 dias de ensaio T3 para os 6 ensaios realizados.

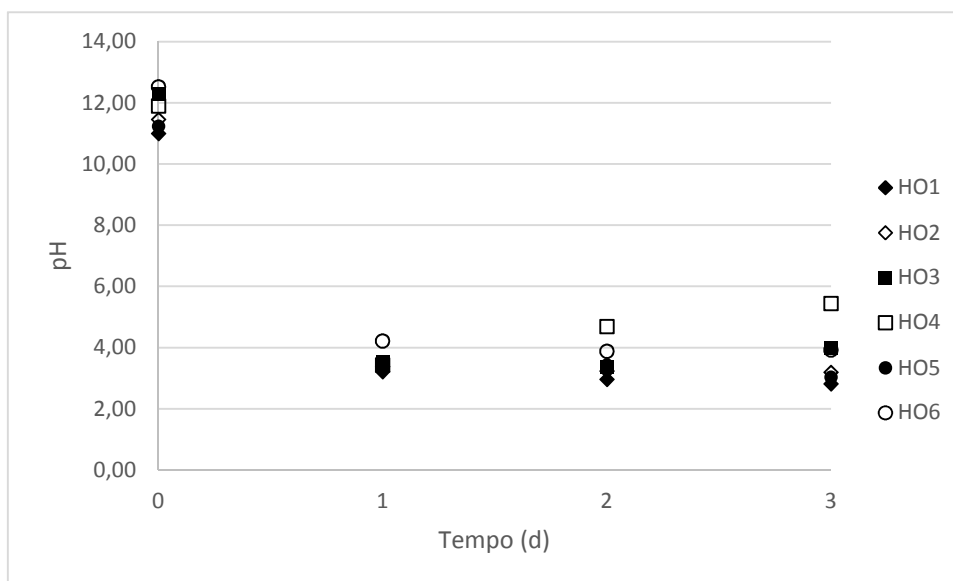


Figura 24: Comportamento do pH em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H_2O_2 e O_3 .

Os resultados observados para DQO também apresentaram menor dispersão. A menor redução ficou em torno de 20% enquanto que um dos ensaios foi capaz de reduzir a DQO inicial de 11.262 para 5.641 mg/L, ou seja 50% (Figura 25). Outra observação importante é o fato de que pode-se verificar a diminuição deste parâmetro em cada dia avaliado.

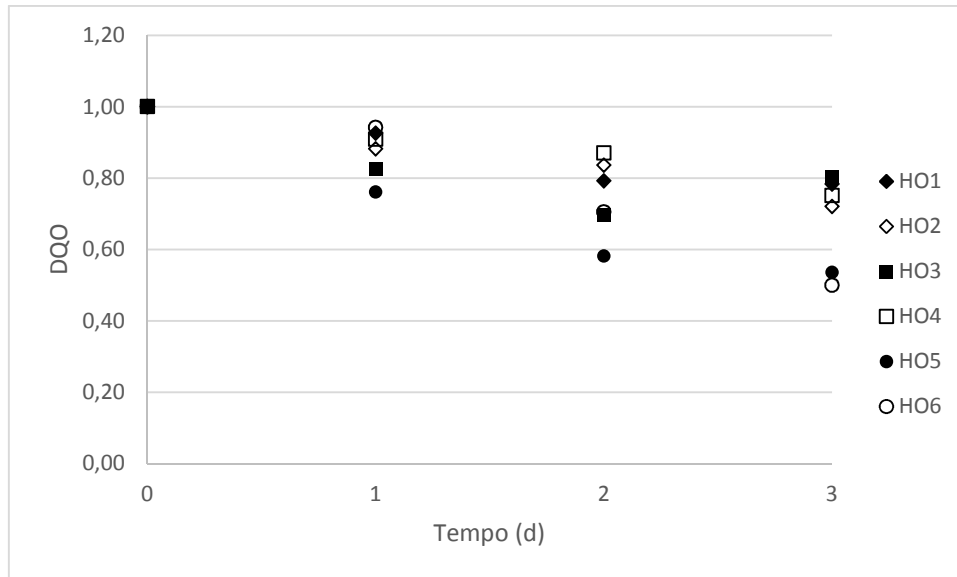


Figura 25: Comportamento da DQO em efluente de laboratório diluído 1:5 (v:v), em meio básico, após tratamento com H₂O₂ e O₃.

Considerando os resultados de ANOVA, em que pode-se confirmar que os ensaios são representativos e que houve a degradação de formaldeído, a Figura 26 representa o resultado médio obtido entre os seis ensaios realizados para cada tratamento oxidativo avaliado. Após o tempo determinado na avaliação preliminar, o tratamento T1, com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) chegou a uma degradação máxima de 12%. Após 72 horas (3 dias), o tratamento T2, com ozônio (O₃) foi capaz de oxidar até 46% do poluente. No mesmo intervalo de tempo que T2, o tratamento T3 com H₂O₂ e O₃ combinados chegaram a até 82% da redução de formaldeído.

Novamente os resultados de ANOVA confirmam que existe diferença significativa entre os tratamentos realizados e assim, pela média da redução da concentração de formaldeído, é possível afirmar que o T3 apresentou melhor desempenho na remoção do poluente.

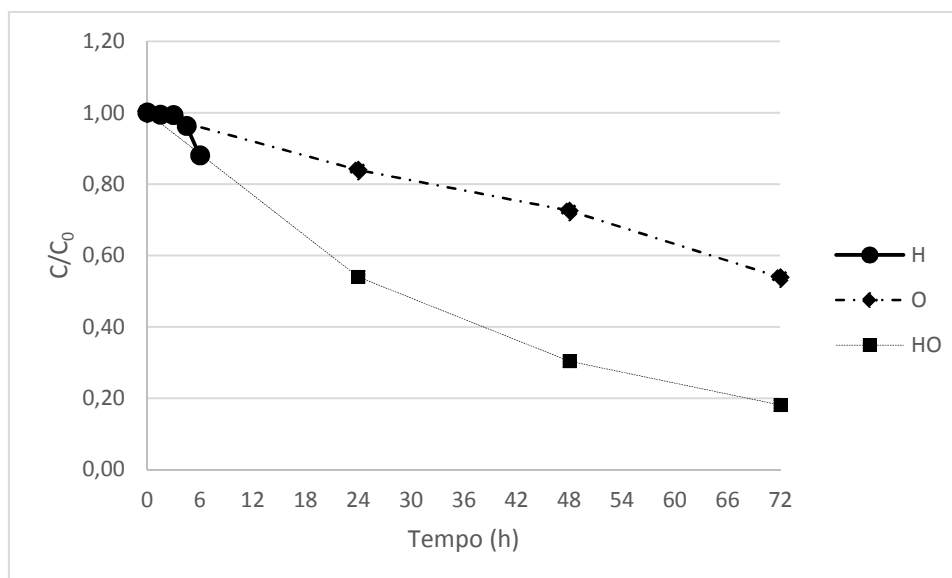


Figura 26: Comportamento da concentração de formaldeído média em relação a concentração inicial para os tratamentos oxidativos avaliados.

O Quadro 19 contém o resultado da ANOVA realizada entre as concentrações finais de formaldeído para o T1 (H_2O_2) e T2 (O_3). Sendo $F > F$ crítico, podemos dizer que existe diferença significativa entre os dois tratamentos com nível de significância de 5%.

Quadro 19: Resultado de ANOVA comparando a redução da concentração de formaldeído entre T1 e T2.

ANOVA						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,349506981	1	0,349506981	5,027119888	0,048827966	4,964602744
Dentro dos grupos	0,69524298	10	0,069524298			
Total	1,044749961	11				

O Quadro 20 contém o resultado da ANOVA realizada entre as concentrações finais de formaldeído para o T1 (H_2O_2) e T3 ($H_2O_2 + O_3$). Sendo $F > F$ crítico, podemos dizer que existe diferença significativa entre os dois tratamentos com nível de significância de 5%.

Quadro 20: Resultado de ANOVA comparando a redução da concentração de formaldeído entre T1 e T3.

ANOVA						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,465712941	1	1,465712941	290,1745476	1,02411E-08	4,964602744
Dentro dos grupos	0,050511423	10	0,005051142			
Total	1,516224365	11				

O Quadro 21 contém o resultado da ANOVA realizada entre as concentrações finais de formaldeído para o T2 (O₃) e T3 (H₂O₂ + O₃). Sendo $F > F$ crítico, podemos dizer que existe diferença significativa entre os dois tratamentos com nível de significância de 5%.

Quadro 21: Resultado de ANOVA comparando a redução da concentração de formaldeído entre T2 e T3.

ANOVA						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,383749482	1	0,383749482	5,373092822	0,042919208	4,964602744
Dentro dos grupos	0,714205942	10	0,071420594			
Total	1,097955425	11				

4.4 AVALIAÇÃO DOS PADRÕES DE EMISSÃO DO TRATAMENTO COM MELHOR DESEMPENHO

Avaliando os tratamentos sugeridos nesta pesquisa e considerando que o principal objetivo é promover a redução do formaldeído, o processo que utilizou peróxido de hidrogênio combinado com ozônio foi o que melhor conseguiu atender as expectativas. Além disso, a variação da resposta ao tratamento também sofreu menos alterações de resultados quando comparado aos outros processos.

Assim, sendo esta combinação a situação mais adequada, os padrões de emissão foram avaliados. Os resultados comparativos entre os parâmetros iniciais e finais podem ser verificados no Quadro 22.

Quadro 22: Parâmetros avaliados de padrões de emissão antes e depois do tratamento com melhor desempenho.

Parâmetro	Unidade	INICIAL		FINAL		Redução
		Média (n = 3)	Desvio Padrão	Média (n = 3)	Desvio Padrão	
Concentração de formaldeído	mg/L	2.310	28	422	7	82%
pH	-	12,5	0,04	3,9	0,02	69%
DQO	mg/L	11.167	196	5.582	168	50%
DBO	mg/L	139	15	152	15	-9%
Sólidos suspensos totais	mg/L	125	24	70	3	45%
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	4.095	139	3.599	315	12%
Cor aparente	mg/L	846,7	26,2	537,8	0,7	36%
Cor verdadeira	mg/L	51,8	6,2	65,0	1,3	-26%
Turbidez	NTU	224	4	75	1	66%

A concentração de formaldeído não é um parâmetro de controle direto previsto na legislação aplicável. Apesar do melhor resultado obtido nesta pesquisa ainda ser de aproximadamente 400 mg/L, uma concentração bastante superior ao 1,61 mg/L verificado como seguro ao ecossistema por Hohreiter e Rigg (2001) em conjunto com a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), LU e HEGEMANN, apontam como viável o uso de processos oxidativos convencionais como os biológicos para esta faixa de concentração de formaldeído.

O pH encontra-se abaixo do limite inferior estabelecido entre 5 e 9 pela Resolução CONAMA nº 430.

O pequeno aumento na DBO mostra que o efluente melhorou sua biodegradabilidade, na verdade muito em função da redução de DQO, sendo assim a relação DBO/DQO inicial de 0,01, passou a 0,03.

Os valores de sólidos, cor e turbidez iniciais encontrados nesta última repetição foram prejudicados porque foi utilizado o efluente que sobrou no fundo do recipiente de armazenamento. Ainda assim, apesar de estarem mais elevados que a caracterização inicial do efluente bruto, pode-se observar uma melhora nos resultados (mais sólidos).

Nestas condições, apenas o parâmetro de sólidos suspensos seria aprovado pela Resolução CONAMA nº 430.

5 CONCLUSÃO

A caracterização do efluente bruto revelou um efluente com 12.481 ± 1.420 mg/L de formaldeído. O valor determinado para DQO, de 55.311 ± 4.536 mg/L indica a presença de outros contaminantes orgânicos misturados ao efluente identificado como formaldeído pelos laboratórios da universidade. Os outros parâmetros avaliados como sólidos, cor e turbidez não representaram dificuldades para o tratamento deste poluente.

Com os tratamentos realizados na etapa de avaliação preliminar, foi possível confirmar que: tratamentos oxidativos tem melhor desempenho em meio básico, o rendimento da reação de degradação diminui com o aumento da concentração de formaldeído, o uso de solução tampão impede a alteração do pH da solução e assim favorece a reação de oxidação mas que este ganho significativo de rendimento não se reproduz quando foi tratado o efluente bruto e assim, não se justifica o consumo de mais um reagente. Quando o efluente foi tratado com ozônio, sem correção de pH, não foi observada a degradação de formaldeído.

No tratamento do efluente (faixa de concentração entre 2.000 e 2.500 mg/L) com peróxido de hidrogênio, a média dos seis ensaios realizados apresentou uma remoção de formaldeído de 12%, abaixo do esperado, provavelmente pela presença de outros contaminantes que concorreram com o formaldeído na reação com H_2O_2 .

O efluente tratado apenas com ozônio, durante 72 horas, proporcionou uma degradação média de formaldeído de 46%.

Quando foi combinado o uso de dois agentes oxidantes, H_2O_2 e O_3 , o desempenho do tratamento foi superior aos outros dois avaliados neste trabalho.

Analisando os padrões de emissão do efluente após um dos ensaios utilizando o tratamento que teve melhor desempenho quanto a redução da concentração de formaldeído, verificou-se que os parâmetros avaliados monitorados pela legislação estão fora do limite especificado. No entanto, a nova faixa de concentração de formaldeído e o aumento do índice de biodegradabilidade sugerem que uma sequência com tratamento biológico seja possível e capaz de ajustar estes parâmetros.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando as características do efluente contendo formaldeído descartado pelos laboratórios da Unisinos, fica evidente a necessidade de um melhor gerenciamento deste tipo de resíduo pelos laboratórios geradores. A conscientização para que não seja descartado o que

apenas pode ser corrigido com uma filtração e ajuste de concentração e principalmente que não haja mistura com outros efluentes, é urgente.

Com uma mudança de atitude por parte dos laboratórios, os processos oxidativos hoje existentes na universidade são capazes de degradar grande parte deste poluente orgânico, o formaldeído, permitindo que esta significativa diminuição da sua concentração viabilize um posterior tratamento biológico. Este não apenas resolveria os problemas das ainda altas concentrações de formaldeído e DQO, como também reduziria o custo do tratamento interno realizado pela instituição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKBARZADEH, R.; UMBARKAR, S. B.; SONAWANE, R. S.; TAKLE, S.; DONGARE, M. K. Vanadia–titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1, p. 103-109, 2010.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th edition. Washington, DC, 1995.

AMORIM, A. K. B.; LANGE, L. C.; JUCÁ, J. F. T.; MOREIRA, F. A.; MORAVIA, W. G.; MORETTO, M. R. D.; SILVA, F. M. S.; LINS, E. A. M. Cap. 4: Tratamento físico-químico de lixiviados: estudos em escala de bancada com precipitação química, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e reagente de fenton. In: GOMES, Luciana Paulo. Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. PROSAB 5 - Tema 3, v. 5, Rio de Janeiro: ABES, 2009.

ARAÚJO, Mariele Brambilla de. **Avaliação da degradação fotocatalítica de soluções de formol e da geração de H₂ utilizando nanotubos de TiO₂**. 2013. 51 f. Trabalho de conclusão de curso (Química Industrial) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2013.

AUGUGLIARO, V.; SCHIAVELLO, M.; SCLAFANI, A.; MARCHESE, L.; MARTRA, G.; MIANO, F. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. **Applied catalysis**, v. 69, n. 1, p. 323-340, 1991.

BACARIM, Gisele. **Degradação de formaldeído em efluentes de laboratório de anatomia humana através do método UV/O₃/TiO₂**. 2007. 55 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), Santa Cruz do Sul, 2007.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 15/09/2013.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15/09/2013.

BUDAVARI, Susan (Ed.). **The merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. Whitehouse Station: Merck, 1996.

CHENG, L. H.; BI, X. J.; JIANG, T. T.; LIU, C. Q. Effect of Ozone Enhanced Flocculation on the Treatment of Secondary Effluent. **Procedia Environmental Sciences**, v. 10, p. 555-560, 2011.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da catalise**. 1. ed. São Paulo: USP, 1981. 377 p.

COELHO, Alessandra Diniz. **Degradação dos antiinflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por ozonização**. 2008. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Science and Technology**, v. 21, n. 6-7, p. 455-464, 1989.

DO, J.; CHEN, C. In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 6, p. 1632-1637, 1993.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, v. 1, 2001.

EDWARDS, F. G.; EGEMEN, E.; BRENNAN, R.; NIRMALAKHANDAN, N. Ranking of toxics release inventory chemicals using a level III fugacity model and toxicity. **Water science and technology**, v. 39, n. 10-11, p. 83-90, 1999.

EHRIG, H.; ROBINSON, H. Landfilling: Leachate Treatment. **Solid Waste Technology and Management, Volume 1 and 2**, p. 858-897, 2011.

FARAH, Carolina Rittes Turato. **Conjugação de processos físico-químicos (UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; reagente de fenton; foto-fenton) e biológico (lodos ativados) para tratamento de águas residuárias contendo formol**. 2007. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.

FUKUNAGA, M. T.; GUIMARÃES, J. R.; BERTAZZOLI, R. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2, p. 236-241, 2008.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T.. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogênea: Estado del arte. **CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogênea**, 2001.

GHORISHI, S. B.; ALTWICKER, E. R. Formation of polychlorinated dioxins, furans, benzenes, and phenols in the post-combustion region of a heterogeneous combustor: effect of bed material and post-combustion temperature. **Environmental science and technology**, v. 29, n. 5, p. 1156-1162, 1995.

GONZALEZ-GIL, G.; KLEEREBEZEM, R.; VAN AELST, A.; ZOUTBERG, G. R.; VERSPRILLE, A. I.; LETTINGA, G. Toxicity effects of formaldehyde on methanol degrading sludge and its anaerobic conversion in Biobed® expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. **Water science and technology**, v. 40, n. 8, p. 195-202, 1999.

GUIMARÃES, J. R.; FARAH, C. R. T.; MANIERO, M. G.; FADINI, P. S. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. **Journal of environmental management**, v. 107, p. 96-101, 2012.

GULYAS, H. Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes. Workshop "Pollution prevention technologies for developing countries. Maio de 1992.

HIDAKA H.; YAMADA, S.; SUENAGA, S.; KUBOTA, H.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E.; GRATZEL, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 47, n. 1, p. 103-112, 1989.

HOHREITER, D. W.; RIGG, D. K. Derivation of ambient water quality criteria for formaldehyde. **Chemosphere**, v. 45, n. 4, p. 471-486, 2001.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste management**, v. 13, n. 5, p. 361-377, 1993.

INCA. Instituto Nacional de Câncer – Ministério da Saúde. In: Formol ou Formaldeído. Disponível em: <http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=795>. Acesso em: 29 mai. 2013

JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. **Histologia básica**. 11. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 506 p, 2011.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M. C.; LIAO, C. H.; WIROJANAGUD, W.; KOOTTATEP, T. Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 135, n. 1, p. 337-343, 2006.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M.; JAMROENSAN, A. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. **Journal of environmental management**, v. 86, n. 3, p. 545-553, 2008.

KASZYCKI, P.; KOLOCZEK, H. Biodegradation of formaldehyde and its derivatives in industrial wastewater with methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha* and with the yeast-bioaugmented activated sludge. **Biodegradation**, v. 13, n. 2, p. 91-99, 2002.

KIMURA, Maura Sayuri Rodrigues. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por contactor biológico rotatório (CBR) visando a remoção de nitrogênio**. 2013. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), São Leopoldo, 2013.

LABAS, M. D.; ZALAZAR, C. S.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E. Reaction kinetics of bacteria disinfection employing hydrogen peroxide. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 1, p. 78-87, 2008.

LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: a review. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2010, 2010.

LIMBERGER, Daniela Cristina Hass. **Processo de recuperação, reuso e destinação do formol em laboratório de anatomia**. 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

LU, M-C., ROAM, G-D., CHEN, J-N., HUANG, C.P. Photocatalytic mineralization of toxic chemicals with illuminated TiO₂. **Chem. Eng. Commun**, v.139, p.1-13, 1995.

LU, Z., HEGEMANN, W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures. **Water Research**, v.32, n.1, p. 209-215, 1998.

MACHADO, Ê. L.; VIEGAS, M. C.; KIST, L. T. Biometanização no tratamento de efluentes de laboratórios de anatomia. In: **Saneamento ambiental Brasileiro: Utopia ou realidade?** 2005. p. 1-5.

MANSILLA, H. D.; YEBER, M. C.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.*, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

MARTINEZ, M. S.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; CALIXTO, J. D. C.; SOUZA, T. A. O. B. D.; MACHADO, W. D. O. Estudo da ação do fenton no tratamento de resíduos contendo formol. In: **Saneamento ambiental Brasileiro: Utopia ou realidade?** ABES, 2005. p. 1-5.

MEDEIROS, Daniel Reis. **Tratamento de efluentes do branqueamento da polpa celulósica por processos oxidativos avançados baseados em ozônio**. 2008. 205 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

MERCK. Disponível em: http://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Formaldehyde-solution-min.-37%25-free-from-acid,MDA_CHEM-103999#anchor_MSD. Acesso em: 19/08/2014.

MINGOIA, Q. **Química farmacêutica**. São Paulo: Edições Melhoramentos, 1967. 787 p.

MORAIS, J. L. De; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1, p. 181-186, 2005.

MOTHEO, A. J.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. D.; KOKOH, B.; LAMY, C. The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 16-21, 2000.

MOUSSAVI, G.; YAZDANBAKHSI, A.; HEIDARIZAD, M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O₃/MgO/H₂O₂ process integrated with the biological treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1-3, p. 907-913, 2009.

MURPHY, A. P.; BOEGLI, W. J.; PRICE, M. K.; MOODY, C. D. A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. **Environmental science and technology**, v. 23, n. 2, p. 166-169, 1989.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH) – Manual of analytical methods, nº 3500, Formaldehyde by VIS. Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/3500.pdf>. Acesso em: 05/08/2014.

NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards – Formalin. Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0294.html>. Acesso em: 18/08/2014.

OLIVEIRA, S. V. W. B.; MORAES, E. M.; ADORNO, M. A. T.; VARESCHE, M. B. A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. **Water research**, v. 38, n. 7, p. 1685-1694, 2004.

OLIVEIRA, S. V. W. B.; ZAIAT, M. Gerenciamento de solução de formol em laboratórios de anatomia. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais** – número 1, p. 18-25, 2005.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. **Science of the total environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

OLLIS, D. F. Comparative aspects of advanced oxidation processes. In: **ACS Symposium Series**. 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036: AMER CHEMICAL SOC, 1993. p. 18-34.

OTT, M.; SCHOENMAKERS, H.; HASSE, H. Distillation of formaldehyde containing mixtures: laboratory experiments, equilibrium stage modeling and simulation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 44, n. 6, p. 687-694, 2005.

PASQUALINI, Liana Notari. **Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviados de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. 2010. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PEKÁREK, S. DC corona discharge ozone production enhanced by magnetic field. **The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics**, v. 56, n. 1, p. 91-98, 2010.

PEREIRA, N. S.; ZAIAT, M. Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 2, p. 777-782, 2009.

PEREIRA, Renata de Oliveira. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose kraft**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

PREETHI, V.; KALYANI, K. S. P.; IYAPPAN, K., SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAM, N.; VEDARAMAN, N. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. **Journal of hazardous materials**, v. 166, n. 1, p. 150-154, 2009.

PRIYA, K. R.; SANDHYA, S.; SWAMINATHAN, K. Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2, p. 212-216, 2009.

QI, H.; SUN, D.; CHI, G. Formaldehyde degradation by UV/TiO₂/O₃ process using continuous flow mode. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 9, p. 1136-1140, 2007.

RODRIGUES, Flávia Simões Ferreira. **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. 2004. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2004.

SANTOS, P. K.; Fernandes, K. C.; Faria, L. A.; Freitas, A. C.; Silva, L. M. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. **Quim. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1315-1322, 2011.

SANTOS, Patricia Kelly Dos. **Degradação do corante têxtil vermelho GRLX 220 com ozônio gerado eletroquimicamente**. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

SCHOENELL, Elisa Kerber. **Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2013.

SEEWALD, Marina Medtler. **Avaliação da remoção de cor e desinfecção de lixiviados de aterro sanitário utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio**. 2013. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2013.

SHIN, E. M.; SENTHURCHELVAN, R.; MUNOZ, J.; BASAK, S.; RAJESHWAR, K.; BENGLAS-SMITH, G.; HOWELL, B. C. Photolytic and photocatalytic destruction of formaldehyde in aqueous media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 5, p. 1562-1570, 1996.

SHIRAISHI, F.; TOYODA, K.; FUKINBARA, S.; OBUCHI, E.; NAKANO, K. Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor. **Chemical engineering science**, v. 54, n. 10, p. 1547-1552, 1999.

SILVA, A. M.; CASTELO-BRANCO, I. M.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; LEVEC, J. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. **Chemical engineering science**, v. 58, n. 3, p. 963-970, 2003.

SILVEIRA, Isabel Cristina Telles. **Cloro e ozônio aplicados à desinfecção de efluente hospitalar tratado em contadores biológicos rotatórios, com avaliação de efeitos tóxicos em *Daphnia similis***. 2004. 173 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, 2004.

STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 1206-1213, 1985.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M.; MENGER, F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. **Desalination**, v. 260, n. 1, p. 34-38, 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. D. F. (2004). **Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos**. Caderno temático, 3 – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 83 p., 2004.

TERELAK, K.; TRYBULA, S.; MAJCHRZAK, M.; OTT, M.; HASSE, H. Pilot plant formaldehyde distillation: experiments and modelling. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 44, n. 6, p. 671-676, 2005.

TISLER, T.; ZAGORC-KONCAN, J. Comparative assessment of toxicity of phenol, formaldehyde, and industrial wastewater to aquatic organisms. **Water, air, and soil pollution**, v. 97, n. 3-4, p. 315-322, 1997.

TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1, p. 316-324, 2007.

USP Technologies. H₂O₂ and formaldehyde oxidation. Disponível em: <http://www.h2o2.com/industrial/applications.aspx?pid=109&name=Formaldehyde-Oxidation>. Acesso em: 14/08/2014.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 51-61, 2006.

WOODS, S. L.; FERGUSON, J. F.; BENJAMIN, M. M. Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment. **Environmental science and technology**, v. 23, n. 1, p. 62-68, 1989.

YANG, J.; LI, D.; ZHANG, Z.; LI, Q.; WANG, H. A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 137, n. 2, p. 197-202, 2000.

YI, Q.; NIU, F.; YU, W. Pd-modified TiO₂ electrode for electrochemical oxidation of hydrazine, formaldehyde and glucose. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 10, p. 3155-3161, 2011.

YOSHINO, Hidekichi; URANO, Kohei. Mutagenicity of exhaust gas from incineration plants of municipal waste. **Science of the total environment**, v. 162, n. 1, p. 23-30, 1995.