

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PROCESSOS DE TRATAMENTO VISANDO A REMOÇÃO DE FORMOL PRESENTE EM EFLUENTES DE LABORATÓRIOS ANATÔMICOS

EVALUATION OF DIFFERENT TREATMENT PROCESSES AIMING REMOVAL OF FORMOL IN EFFLUENTS OF ANATOMICAL LABORATORY

Lariessa Olkoski¹ 

Rogério Marcos Dallago¹ 

Andressa Franco Denti¹ 

Carolina Elisa Demaman Oro¹ 

Elvis Wisniewski¹ 

Luciana Dornelles Venquiariuto¹ 

Marcelo Luis Mignoni¹ 

Natália Paroul¹ 

¹Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, RS, Brasil.

Resumo: O formaldeído é um dos compostos mais utilizados em várias áreas, desde a saúde até a síntese de materiais. Em termos de aplicação, destaca-se na conservação de peças anatômicas onde é empregado na forma de uma solução a 10% (v/v) e deve ser renovado periodicamente, gerando volumes significativos de efluente com características tóxicas e de difícil tratamento. Em 2017, a URI-Erechim substituiu o formol empregado em seu laboratório anatômico, gerando 5.000 litros deste efluente. Na busca por dar um destino adequado, foi conduzida uma proposta de estudo, objetivo deste trabalho. A metodologia consiste no emprego de 1.350 g de Na₂S₂O₅ para 7,5 litros de efluente em pH 11 por 15 minutos, seguido de redução a pH 7. Paralelamente foram avaliadas outras metodologias: coagulação química com FeCl₃ e Al₂(SO₄)₃, ozonização, fenton e destilação. O método proposto demonstrou eficiência na neutralização do formaldeído. Contudo, não removeu a carga orgânica (COT = 13.673 mg.L⁻¹), inviabilizando seu descarte após tratamento. O processo mostrou dependência com o pH e reversibilidade. A metodologia que se mostrou mais viável foi a destilação, pois permite a recuperação do formaldeído o qual é passível de ser reutilizado em novos processos, reduzindo custos e minimizando impactos ao meio ambiente.

Palavras-chave: Formol. Efluente. Processos de tratamento.

Abstract: Formaldehyde is one of the most widely used compounds in many areas, from health to synthesis of materials. In terms of application, it stands out in the conservation of anatomical parts where it is used in the form of a 10% (v/v) solution and must be periodically renewed, generating significant volumes of effluent



DOI: <https://doi.org/10.31512/vivencias.v16i31.186>

Recebido em: 16-01-2020

Aceito em: 08-04-2020



Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

with toxic characteristics and difficult to treat. In 2017, URI-Erechim replaces the formaldehyde employed in its anatomical laboratory, generating 5,000 liters of this effluent. In the search for a suitable destination, a study of its technical feasibility, the objective of this work, was conducted. The methodology consists of the use of 1,350 g of Na₂S₂O₅ for 7.5 liters of effluent at pH 11 for 15 minutes, followed by a reduction at pH 7. At the same time, other methodologies were evaluated: chemical coagulation with FeCl₃ and Al₂(SO₄)₃, ozone, fenton and distillation. The proposed method demonstrated efficiency in the formaldehyde neutralization, however it does not remove the organic load (TOC = 13,673 mg.L⁻¹), making its disposal after treatment unfeasible. The process showed dependence on pH and reversibility. The most viable methodology was distillation, as it allows the recovery of formaldehyde, which can be reused in new processes, reducing costs and minimizing impacts on the environment.

Keywords: Formaldehyde. Effluent. Treatment processes.

Introdução

A presença de vários tipos de contaminantes na água é uma ameaça significativa ao ecossistema e à saúde humana. Os compostos orgânicos voláteis como benzeno, tolueno, benzaldeído e formaldeído, são um dos grupos mais nocivos de poluentes da água que são originários principalmente de atividades industriais (MOHAMMADIFARD *et al.*, 2019).

O formaldeído, aldeído fórmico ou metanal, é o composto carbonílico mais simples e de menor massa molecular. Possui odor pungente e característico, irritante severo para olhos, pele e trato respiratório, além de ser considerado carcinógeno pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (HU *et al.*, 2015). Propriedades específicas do formaldeído para utilização em preservação, desinfecção e branqueamento, abriram caminho para a implementação desse composto orgânico em diferentes setores, incluindo revestimentos, cosméticos, alimentos e adesivos (ROVINA *et al.*, 2020).

Contudo, a exposição prolongada ou repetitiva ao formaldeído pode causar efeitos pulmonares adversos, dermatites e conjuntivites (FARAH, 2007). A remoção de formaldeído das águas ambientais e efluentes é crucial para manter a sustentabilidade do ecossistema e a saúde humana (MOHAMMADIFARD *et al.*, 2019).

É naturalmente formado pela combustão incompleta de muitas substâncias orgânicas. Está presente no carvão, na fumaça da madeira, em alguns vegetais e na atmosfera, especialmente sobre grandes cidades. É um dos compostos mais utilizados mundialmente em diversas áreas, que vão desde a área da saúde até a síntese de materiais. Seu emprego como matéria prima em várias indústrias deve-se principalmente à sua elevada reatividade, natureza incolor e baixo custo (FARAH, 2007).

Sua amplitude em termos de aplicações contribui para que o formaldeído apareça com frequência no meio ambiente, tornando-o um potencial poluidor do ar, água e também do solo

(KASZYCKI; KOLOCZEK, 2002). Quando considerados os impactos de destinação final e transporte, o formaldeído destaca-se entre os compostos químicos como o principal em termos de toxicidade, sendo o mesmo classificado como tóxico e perigoso (HU *et al.*, 2015).

Neste contexto, nos últimos anos, voltou-se uma maior atenção para o risco - benefício das suas aplicações para o meio ambiente e a saúde, devido principalmente aos seus aspectos toxicológicos e acometimentos biológicos conferidos as águas residuais onde o formaldeído está presente, mesmo que em concentrações menores que $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (FARAH, 2007; PEREIRA; ZAIAT, 2009; COELHO, 2009).

Em termos de aplicações, destaca-se seu emprego na conservação de peças anatômicas. Seu emprego na conservação e fixação de tecidos está relacionado a sua capacidade de impedir que ocorra a proliferação de microrganismos, e assim, a putrefação, além do rompimento das paredes dos lisossomos, proporcionando a autólise da célula pelas enzimas existentes (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995). De acordo com Oliveira e Zaiat (2005), a solução mais empregada para este fim é de formaldeído diluído em água, resultando uma solução contendo 10 % (v/v) de formol, a qual representa uma concentração de $\approx 41 \text{ g.L}^{-1}$ e deve ser renovado periodicamente (entre 2 e 4 anos), gerando volumes significativos de efluente com características tóxicas e de difícil tratamento.

Em termos de tratamento de efluentes contendo formol, diferentes métodos (biológicos e físico-químicos) são propostos pela literatura, com distintas eficiências e limitações. Os processos biológicos, baseados no emprego de lodo ativado, seja aeróbico ou anaeróbico, não conseguem ser eficientes para concentrações acima de $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ (FARAH, 2007; PEREIRA; ZAIAT, 2009). De acordo com Lu e Hegemann (1998) a presença de formaldeído em concentrações superiores a $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ inibe a atividade biológica de microrganismo em processos anaeróbicos.

Dentre os métodos físico-químicos destacam-se os baseados no emprego de agentes oxidantes (ARAUJO, 2013, GUIMARÃES *et al.*, 2012, MARTINEZ *et al.*, 2005), redutores (WHEELER; BRYAN, 1996), e destilação, a qual permite sua recuperação (LIMBERGER, 2011). Destes, alguns são empregados como referência por fornecedores de reagentes químicos destinados ao tratamento de efluentes de laboratórios anatômicos contendo formol, como o ocorrido com a Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões, Erechim, em 2017, onde uma empresa recomendou, com base na literatura (WHEELER; BRYAN, 1996), o emprego do metabisulfito de sódio para tratar o efluente gerado na substituição da solução de formol a 10% (v/v) empregada na preservação de peças anatômicas, segundo a qual após o tratamento o efluente estaria pronto para ser descartado sem preocupações ambientais.

Desconhecendo o efeito do processo e buscando dar o destino mais adequado foi desenvolvido este trabalho, o qual tem como objetivo avaliar a eficiência da metodologia proposta, a qual é baseada em uma patente americana (USA 5.545.336, WHEELER; BRYAN, 1996), para o tratamento deste efluente. Paralelamente foram avaliados outros métodos de tratamento baseados no emprego de coagulantes, agentes oxidantes e destilação.

Material e métodos

Caracterização do efluente Bruto

O efluente bruto (5.000 litros) corresponde à solução de formaldeído empregada na conservação de peças anatômicas e cadáveres do laboratório de anatomia da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim. Esta solução foi substituída em 2017 e buscando dar um destino mais adequado e menos oneroso para a Instituição, a qual realizava seu descarte por intermédio de uma empresa terceirizada, foi conduzido o presente estudo.

O mesmo foi caracterizado quantitativamente em relação ao pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), Cor Aparente, Turbidez, Nitrogênio Total (NT).

Cor aparente

A cor aparente é determinada na amostra original, sem a remoção de sólidos suspensos ou turbidez. A cor aparente foi medida segundo o método espectrofotométrico, utilizando um colorímetro (Hach DR870), em comprimento de onda de 455 nm. A curva de calibração foi obtida com soluções padrão de cloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6), cloreto de cobalto (II) hexaidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) e ácido clorídrico (HCl). Os resultados são expressos em “unidade Hazen” ou “uH”, que corresponde ao incremento de cor causado pela adição de 1 mgL^{-1} de Pt, como íon cloroplatinato, à solução aquosa padrão (APHA, 1992).

Turbidez

A turbidez engloba as partículas sólidas e coloidais de tamanho $<0,2 \text{ um}$. No efluente bruto, as partículas coloidais podem interagir de forma a dispersar-se espontaneamente no líquido, formando uma suspensão homogênea e estável, responsável pela turbidez. A turbidez foi medida pelo método absortométrico por leitura direta em colorímetro digital (Hach, DR870), calibrado com suspensões padrão de formazina.

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida da quantidade de oxigênio utilizado na oxidação química da matéria inorgânica e orgânica presentes nas águas residuais. O método padrão utilizado neste estudo foi o método colorimétrico em microescala (5220D, APHA, 1992), que emprega como reagentes as soluções padrão de ftalato ácido de potássio, solução ácida (Ag_2SO_4 em H_2SO_4 concentrado) e solução digestora (composta de $K_2Cr_2O_7$, $HgSO_4$ e H_2SO_4 diluídos em água). O método consiste na redução do cromo (Cr^{6+} a Cr^{3+}) e subsequente análise através da modificação da coloração, em um espectrofotômetro. A digestão

das amostras foi conduzida em um termorreator (DRY BLOCK MA 4004, MARCONI) a 150 °C, por 2 horas. Após resfriamento das amostras, as leituras foram realizadas em colorímetro digital (Hach, DR870) previamente calibrado com soluções padrão de ftalato ácido de potássio.

Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total

As medidas de COT foram realizadas seguindo-se a metodologia padrão (ISO-1987). Foi utilizado um equipamento analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, TOC-5000A). As determinações foram realizadas por oxidação catalítica a alta temperatura (680 °C). A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana (0,45 µm) e diluída a 25 mL com água destilada. O teor de COT foi determinado pela diferença entre as concentrações de carbono total e carbono inorgânico.

pH

As leituras de pH foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C), em pHmetro digital de bancada (pH LAB 827, Metrohm), previamente calibrado com padrões adequados.

A presença do formaldeído foi determinada de forma indireta, mediante testes qualitativos utilizados na identificação de grupos Carbonila (C=O).

Determinação de Grupos Carbonila

Em tubos de ensaio foram misturadas quatro gotas do efluente (bruto e tratado) com 1 mL do reagente 2, 4 dinitrofenilhidrazina. Após agitação vigorosa por 1 minuto a solução é deixada em repouso. A presença de grupos carbonila é indicado pelo aparecimento de um precipitado (2, 4 dinitrofenilhidrazona) de cor amarelada. O aspecto visual da solução foi acompanhado por uma semana.

Determinação de Grupos Aldeídos

A determinação da presença de grupo Aldeído baseia-se na reação com uma base de Schiff. Para tanto foram adicionados em tubos de ensaio quatro gotas do efluente (bruto e tratado) e três gotas do reagente de Schiff. Após agitação vigorosa por 1 minuto a solução é deixada em repouso. A presença de grupos aldeídos é indicada pelo aparecimento de uma coloração que varia do purpura ao violáceo. Uma coloração rósea indica teste negativo. O aspecto visual (coloração) da solução foi acompanhado por uma semana.

Processos de Tratamento Avaliados

Coagulação Química Tradicional

Os ensaios de coagulação química tradicional foram realizados baseados em ensaios preliminares para determinação das quantidades dos coagulantes sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$)

a 5 % (m/v) e Cloreto Férrico (FeCl_3) a 10% (v/v) de cada reagente utilizado. Para 100 mL do efluente bruto, em um Becker de 200 mL e sob agitação magnética, foram utilizados de forma independente 6 mL de cada coagulante, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 . Após 5 minutos de agitação o sistema foi deixado em repouso por 30 minutos para decantação. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Considerando que o teor carbono orgânico Total (COT) reflete diretamente na DQO e DBO de um efluente, em função da facilidade de sua análise, o mesmo foi empregado como referência para avaliar a eficiência do processo de tratamento, além da análise visual, observando a formação dos flocos e separação das fases por decantação e/ou flotação.

Método recomendado, baseado na patente Americana (USA nº 5.545.336)

O método recomendado foi avaliado com o efluente bruto empregando dois pHs: livre e ajustado a 11. Os ensaios foram conduzidos empregando 300 mL de efluente e 54 g de metabissulfito de sódio, mantendo a proporção recomendada pela patente (1.350 g para 7,5 litros, USA 5.545.336, WHEELER and BRYAN, 1996). O sistema foi mantido por agitação mecânica por 15 minutos e submetido a análise quanto a eficiência.

Após caracterização do efluente tratado em diferentes pH, o mesmo foi submetido a um tratamento físico-químico empregando sulfato de alumínio a 5% como coagulante.

Em ambos os processos de tratamento, a resposta avaliada foi a remoção de carbono e a presença de grupos carbonila e aldeído.

Avaliação de processos oxidativos baseados na formação de OH^\bullet

Processo Fenton

Os ensaios oxidativos empregando processo Fenton, foram realizados com 250 mL do efluente previamente tratado mediante coagulação química com sulfato de alumínio e com o efluente bruto. Inicialmente o pH da solução foi corrigido de 7 para 4 com ácido sulfúrico (1 mol.L^{-1}).

As quantidades de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e esponja de lã de aço empregada como precursor de ferro, empregadas foram determinadas em ensaios preliminares e encontram-se apresentadas na Tabela 1.

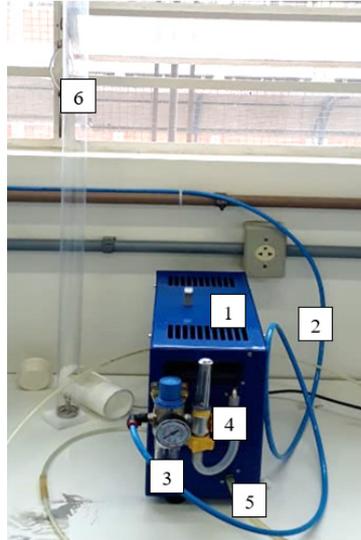
Tabela 1 - Quantidades de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e esponja de lã de aço utilizadas nos ensaios

Ensaio	H_2O_2 50% (mL)	Lã de aço (g)
1 (Coagulado)	25	3,08
2 (Coagulado)	50	3,07
3 (Efluente Bruto)	50	3,07

Tratamento com Ozônio

A Figura 1 descreve o aparato experimental empregado nos ensaios, o qual é composto por: (1) ozonizador, (2) entrada do ar comprimido, (3) manômetro, (4) indicador de vazão, (5) saída do ar ozonizado, (6) reator de ozonização.

Figura 1 - Aparato experimental da unidade de ozonização.



Fonte: Os autores, 2020.

Os ensaios foram conduzidos empregando 1 L de efluente previamente coagulado, em pH 4,3. Após ser acondicionado no recipiente cilíndrico foi introduzido um borbulhador de gás. Em seguida, a válvula do ar comprimido foi aberta e ajustada para uma vazão de 1,5 L/min, a qual gera uma quantidade de ozônio de 1,5 mg.min.⁻¹. Neste momento foi ligado o ozonizador, sendo o experimento monitorado por 6 dias, mediante retirada periódica de alíquotas (1 mL) as quais após diluição com água deionizada foram analisadas em relação ao COT.

O teor de ozônio na corrente de ozonização foi quantificado de forma indireta mediante determinação volumétrica do iodo gerado pelo ozônio presente na corrente de ozonização quando esta é borbulhada em um 1 L de uma solução de KI a 2% por um volume conhecido (Vazão x tempo) (EATON *et al.*, 2005) (Eq. 1):



Após a ozonização a solução contendo iodo e acidificada com 10 mL de H₂SO₄ 0,5M e titulada com uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 M empregando goma de amido como indicador. (Eq. 2)



O teor de ozônio foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$\text{Produção ozônio} \left(\frac{\text{gO}_3}{\text{h}} \right) = \frac{V_{\text{S}_2\text{O}_3} \times [\text{S}_2\text{O}_3] \times 48 \times 60}{t \times 500} \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo: $V_{S_2O_3}$ = Volume de tiosulfato de sódio gasta na titulação, em mL; $[S_2O_3]$ = Concentração do tiosulfato de sódio empregado na titulação, em mol.L⁻¹; t = Tempo de ozonização, neste caso foi 2 minutos; 48 = Peso Molecular do ozônio, em g/mol; 60 = Tempo de 1 h em minutos e 500 = Fator de conversão.

Destilação simples e fracionada

Ambas as destilações (simples e fracionada) foram realizadas com o efluente bruto e com o efluente após coagulação química. Os ensaios foram conduzidos empregando 250 mL dos efluentes em um balão de fundo redondo de 500 mL. A destilação foi conduzida até recuperação de 85% do volume total, com o destilado sendo recolhido em um erlenmeyer. A faixa de temperatura empregada nos estudos foi entre 90 e 100 °C. A presença de formol nas frações destilada e residual foi determinada qualitativamente mediante teste de Schiff.

Resultados e discussão

Caracterização do efluente bruto

A Tabela 2 apresenta os resultados referentes a caracterização do efluente bruto, bem como os padrões recomendados pela Legislação (CONAMA, 2011, CONSEMA, 2017).

Tabela 2 - Resultados da caracterização do efluente bruto

Parâmetro	Unidade	Valores	CONAMA*	CONSEMA**
pH		4,3 ± 0,2	5,0 a 9,0	6,0 a 9,0
DQO	mg/L	91.775,0 ± 1.032,0	-	330,0
COT	mg/L	13.900,0 ± 981,2	-	
Cor aparente	Pt mg/L	5.025,4 ± 251,2		Não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor
Turbidez	NTU	550,2 ± 27,5	-	-
NT	mg/L	9.762,3 ± 488,1	20,0	20,0
Grupos Aldeídos		Positivo	-	-
Grupos Carbonila		Positivo	-	-

*Resolução CONAMA 357/2005 e 430/2011, ** Resolução CONSEMA nº 355/2017

Coerente com sua composição química, o efluente apresentou teste positivo para os grupos carbonila e aldeído, indicadores da presença de formol. O valor do pH foi de 4,3 e encontra-se fora dos parâmetros estabelecidos pela legislação.

O valor de Carbono Orgânico Total (COT) no efluente bruto foi de 13.900 mg/L e reflete a elevada DQO, de 91.775,0 mg/L, observada, a qual encontra-se muito acima dos 330 mg/L recomendado pela legislação vigente para o estado do RS (CONSEMA, 2017). De acordo com a literatura, efluentes de laboratórios anatômicos e de indústrias de tintas tendem

a apresentar valores de COT entre 2.600 e 3.5600 mg/L (GUIMARÃES *et al.*, 2012) e valores de DQO que podem variar de 7.700 mg/L (LIMBERGER, 2011) a 50.783 mg/L (OLIVEIRA; ZAIAR, 2005). Os elevados valores de COT e DQO observados em relação a literatura foram vinculados a presença de outros compostos orgânicos, como gorduras e tecidos, oriundos das peças anatômicas que estavam acondicionadas nesta solução de formol.

O teor de nitrogênio total (NT), foi de 9.762 mg/L, ou seja, muito elevado se comparado com os valores encontrados por Limberger (2011), de 0,0075 mg/L, e por Farah (2007), 92 mg/L para este mesmo tipo de efluente e encontra-se acima do 20,0 mg/L recomendado em legislação (Tabela 2). O elevado teor de nitrogênio foi vinculado a proteínas lixiviadas das peças anatômicas armazenadas no mesmo para conservação, e corrobora com hipótese da presença de outros compostos oriundos da degradação/lixiviação das peças anatômicas proposta para justificar os elevados valores de COT e DQO observados para este efluente. Em relação ao nitrogênio, sua remoção dos efluentes líquidos é essencial para a redução do impacto eutrofizante que o mesmo causa aos cursos hídricos e a biota aquática, além de a amônia apresentar relativa toxicidade (HENRIQUE *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2013).

Os elevados valores de turbidez, de 550 NTU, e cor, de 5.025 mgPt/L, observados indicam que este efluente, se lançado irá interferir na cor verdadeira do corpo receptor e sugerem a existência, tanto de materiais em suspensão, responsável pela turbidez, quanto de resíduos orgânicos e inorgânicos dissolvidos no efluente, os quais são responsáveis pela cor (BRASIL, 2014).

Mesmo o formol não sendo um parâmetro avaliativo da qualidade do efluente para descarte, cabe destacar que dos parâmetros avaliados que fazem parte da legislação (DQO, NT, pH, Cor e Turbidez), todos encontram-se acima dos valores estipulados pela legislação, indicando a necessidade de o mesmo ser submetido a uma etapa de tratamento.

Coagulação Química

A caracterização química quanto ao pH, teor de carbono (COT) e presença de grupos reativos carbonila e aldeído, do efluente bruto e tratado com os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio encontram-se apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de pH, COT e aspecto visual do efluente bruto a após tratamento por coagulação Química

Coagulante utilizado	pH		COT (mg/L)		Ensaio Qualitativo	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Carbonila	Aldeído
Cloreto Férrico 10%	4,32	3,97	13.900 ± 981	11.173 ± 131	Positivo	Positivo
Sulfato de Alumínio 5%	4,32	3,81	13.900 ± 981	10.983 ± 815	Positivo	Positivo

Ambos os coagulantes apresentaram uma boa coagulação, com a formação de flocos homogêneos e rápida decantação (em torno de 5 minutos). No entanto, entre os coagulantes o que apresentou o melhor desempenho para a remoção de COT, com um valor de 10.983 mg/L, foi o sulfato de alumínio, correspondendo a uma remoção de COT de 3.000 mg/L, ou seja,

25% em relação ao efluente bruto. Além disto este coagulante conduziu a uma fase líquida mais clara e límpida.

A baixa remoção por coagulação está vinculada às características do formol, principal constituinte do efluente, o qual devido à sua elevada polaridade e solubilidade em água (OLIVEIRA; ZAIAT, 2005), dificulta sua coagulação e, conseqüentemente, sua remoção do meio.

Em relação à carga orgânica removida a mesma foi atribuída, prioritariamente, a compostos orgânicos, como gorduras e proteínas lixiviadas das peças anatômicas, compostos estes de fácil coagulação, o que lhes permite sua remoção por este processo físico-químico do meio.

Corroborando com esta hipótese as constatações de Geromel & Matsumoto (2013), cujas baixas remoções de DQO após a adição de coagulantes indicam que a maior parte do material orgânico presente neste efluente corresponde aos sólidos dissolvidos no fluido, visto que parte dos sólidos suspensos foi removida pelo processo de Coagulação/Floculação/Sedimentação.

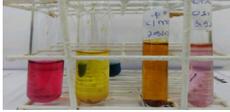
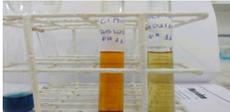
Em relação ao pH, observa-se uma leve diminuição do mesmo, de 4,3 para 3,9, efeito este característico dos coagulantes adicionados, os quais tendem a reduzir o pH do meio. No que se refere à legislação o processo de tratamento não foi eficiente.

Método recomendado, baseado na patente Americana (USA nº 5.545.336)

Os valores de COT e dos ensaios qualitativos para identificação de carbonila e aldeído para o efluente bruto após ser submetido ao tratamento com metabissulfito em diferentes pHs, sem e com tratamento adicional por coagulação com sulfato de alumínio a 5%, encontram-se apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização do efluente bruto e tratado de acordo com metodologia descrita na patente e recomendada para formol

ENSAIO	COT (mg/L)		Teste Qualitativo p/ Carbonila e Aldeídos
	INICIAL	FINAL	
Efluente bruto	13.900 ± 981,8		
Efluente bruto coagulado pH 4,32	13.900 ±	10.983 ±	
	981,8	815,0	

Efluente bruto tratado com metabissulfito de sódio (pH 3,92)	13.900 ± 981,8	13.473 ± 255,7	
Efluente Bruto tratado com Metabissulfito de sódio (pH 11/7)*	13.900 ± 981,8	13.673 ± 172,4	
Efluente bruto tratado com Metabissulfito de Sódio (pH 3,81) / Coagulação	13.900 ± 981,8	12.046 ± 329,2	
Efluente Bruto tratado com Metabissulfito de Sódio (pH 11/7)* / Coagulação	13.900 ± 981,8	13.316 ± 326,5	

*pH 11 empregado para o tratamento, seguido de redução a pH 7

Em relação ao COT, os ensaios conduzidos com metabissulfito apresentaram valores muito similares aos observados para o efluente bruto, indicando que o mesmo não é eficiente para a remoção de carga orgânica. Os ensaios de coagulação com as amostras tratadas com metabissulfito apresentaram uma remoção de COT entre 600 e 1800 mg/L, ou seja, bem inferior aos 3.000 mg/L observados para o ensaio de coagulação conduzido como o efluente bruto. Esta perda de eficiência do processo físico-químico observado para as amostras tratadas em relação ao efluente bruto sugere que o tratamento com metabissulfito, de caráter redutor, está conduzindo a alterações estruturais, não somente no formol, mas também nos demais constituintes orgânicos oriundos das peças anatômicas, presentes no efluente, e que estas alterações estão atuando negativamente sobre o processo físico-químico, provavelmente pelo aumento da polaridade

destes compostos, tornando-os mais solúveis em água e, conseqüentemente prejudicando sua agregação na forma de flocos.

Ceni (2017), observou efeito similar para uma amostra de efluente de laticínios. A amostra tratada previamente com peróxido apresentou menor remoção de matéria orgânica por coagulação em relação ao ensaio conduzido com o efluente bruto. A perda de eficiência foi vinculada a ação oxidante do peróxido, o qual ao tornar os compostos mais polares e solúveis em água influenciava negativamente no processo de coagulação.

Em relação aos testes qualitativos empregados para indicar a presença de grupos aldeídos e carbonilas, as amostras tratadas com metabissulfito apresentaram uma redução significativa na intensidade da coloração lilás e formação de precipitado em relação as amostras bruta e tratada físico-quimicamente, indicando uma diminuição de compostos com grupos aldeído e carbonila, respectivamente, no meio reacional, os quais estão vinculados diretamente ao formol presente no efluente.

Cabe destacar que o ensaio conduzido em pH 11 e depois reduzido a 7 (11/7), o qual é recomendado pela patente, deu resposta negativo para grupos aldeídos, indicando que o formol foi reduzido eficientemente a outros compostos, os quais, de acordo com os valores de COT, continuam contribuindo com a carga orgânica no efluente, e conseqüentemente, com a DQO do mesmo.

Estes resultados sugerem que a metodologia proposta pode ser eficiente para a transformação do formol presente no efluente em outros compostos, mas não permite que o mesmo seja descartado após seu tratamento, visto que a mesma não conduz a remoção de carga orgânica, ou seja, da DQO, como sugere o fornecedor de produtos químicos.

Além disto, o tratamento físico-químico com sulfato de alumínio realizado no efluente tratado conduziu a um efluente que voltou a apresentar resposta positivo para os grupos aldeído (Tabela 4, coluna 4, linha 7), sugerindo que os mesmos foram restabelecidos no efluente, ou seja reversível.

Esta tendência foi vinculada, principalmente, a alteração no pH proporcionada pelo emprego do coagulante ($Al_2(SO_4)_3$), que sendo um sal ácido, conduz a uma diminuição no valor do pH, de 7 para pH 3-4. Corrobora com esta hipótese os resultados, apesar de menos intensos, positivos observados para os ensaios qualitativos, que indicam a presença de grupos carbonila e aldeído, conduzidos com o efluente tratado com o metabissulfito em pH 3,92 (Tabela 4, coluna 4, linha 4). Para o ensaio conduzido em pH 11 seguido de diminuição a 7, as respostas foram negativas (Tabela 4, coluna 4, linha 5).

O ressurgimento de grupos carbonila e aldeídos no efluente é coerente com o princípio REDOX da metodologia proposta, a qual baseia-se no emprego de um agente redutor, o metabissulfito de sódio, responsável pela redução do formol a outros compostos. Sendo as reações REDOX, na maioria das vezes reversíveis, principalmente quando a reação inversa é de oxidação, a tendência observada é compreensível e aceitável, e sugere que os compostos gerados na etapa de redução, quando na presença de um ambiente favorável a oxidação, tenderam a se oxidar, restabelecendo assim os grupos carbonila e aldeídos nos compostos presentes no efluente.

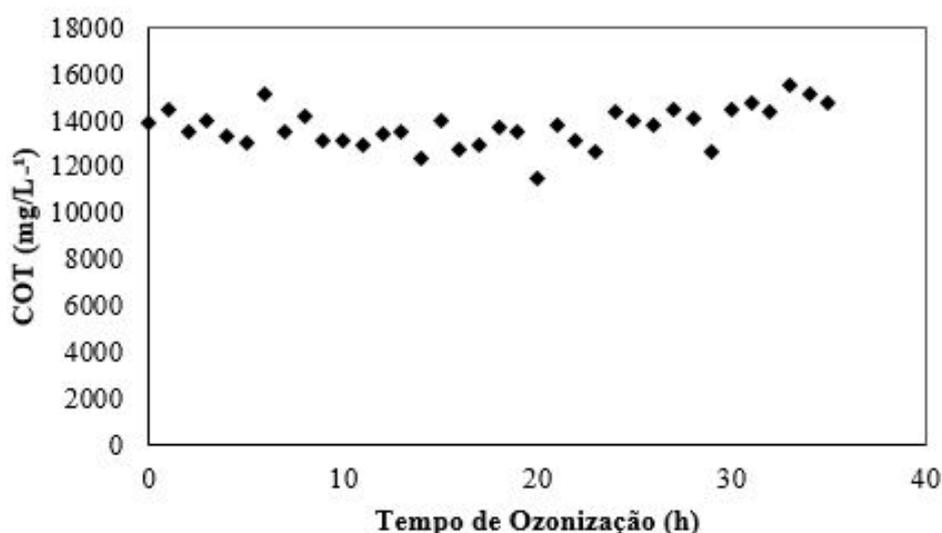
Neste sentido, o descarte deste efluente em um corpo de água receptor, a qual além de diluir o efluente, minimizando o efeito redutor do metabisulfito, proporcionará ao mesmo um ambiente oxidante devido ao oxigênio dissolvido presente, potencializando assim a reversão do processo redutor aplicada no tratamento do efluente, restabelecendo assim os grupos aldeídos e carbonilas no mesmo.

Sendo assim, constatou-se a necessidade de novas tecnologias que busquem a total mineralização do formaldeído, para que o mesmo possa ser descartado de forma que não contamine os corpos de água.

Tratamento de oxidação através do Ozônio

O ozônio é um poderoso agente oxidante e pode conduzir a mineralização de diversos poluentes, proporcionando remoção de COT e, conseqüentemente, a diminuição da DQO. O teor de ozônio gerado foi de $4,3 \text{ g.h}^{-1}$. A variação do teor de COT em função do tempo de ozonização até 35 h encontra-se apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Evolução nos valores de COT no efluente tratado durante a ozonização



Os valores de COT no efluente apresentaram uma pequena oscilação durante as 35 hs de ozonização a que foi submetido o efluente, apresentando em média valores similares ao do efluente bruto, indicando que no período avaliado o ozônio não proporcionou efeito no que se refere a remoção de COT. Tendência similar foi observada por Silva (2015), para a remoção do formaldeído mediante ozonização, cuja concentração de 2.093 mg/L , após 3 dias de tratamento em pH livre, passou para 2.204 mg/L . Para Moussavi, Yazdanbakhsh e Heidarizad (2009) a presença de outros contaminantes no efluente, dificulta a cinética de reação de oxidação.

Outra característica observada no processo foi a formação de uma grande quantidade de espuma de coloração esbranquiçada (Figura 3), a qual tinha que ser retirada constantemente durante o processo com ozônio para evitar que a mesma transbordasse do reator. A formação da espuma foi vinculada a presença de gordura, tecidos e materiais insolúveis, oriundos das peças anatômica, presente no efluente contendo formaldeído.

Figura 3 - Espuma gerada durante ozonização

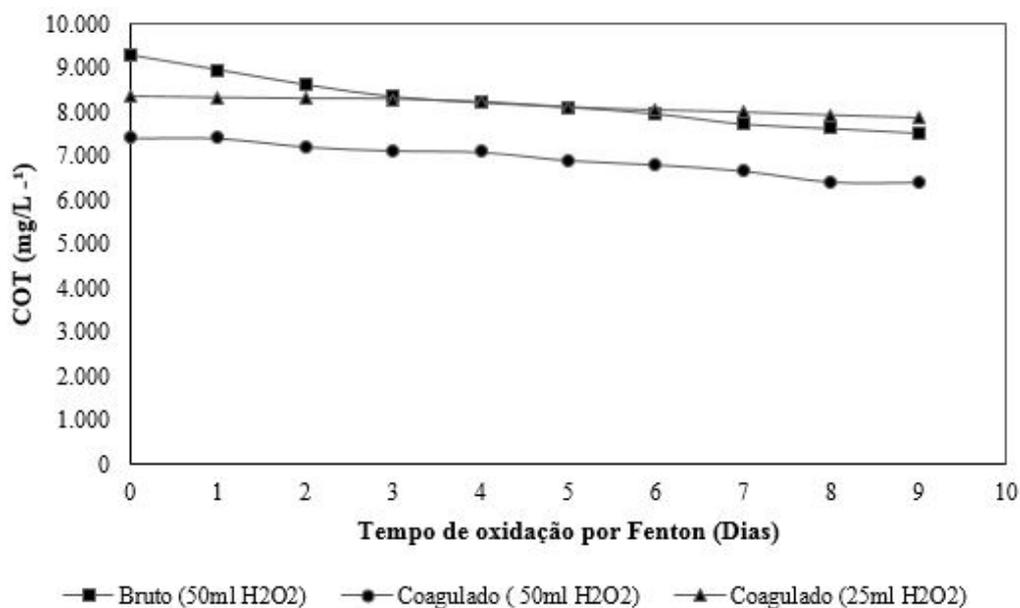


Fonte: Os autores, 2020.

Tratamento de oxidação através do processo Fenton

O processo Fenton foi conduzido com 250 mL dos efluentes bruto e tratado físico-quimicamente, em pH 3, empregando 3,0 g de esponja de aço como precursor de ferro metálico. Foram avaliados dois volumes (25 e 50 mL) de peróxido de hidrogênio 50% (v/v). A evolução do teor de carbono orgânico total durante o período ensaiado encontra-se apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Evolução do teor de COT nos efluentes tratados através do processo Fenton



A amostra bruta apresentou um teor de COT de partida superior ao observado para os ensaios conduzidos com as amostras tratadas físico-quimicamente, estando os valores coerentes com os fatores de diluição proporcionados pela adição dos volumes (25 e 50 mL) de peróxido de hidrogênio, os quais, em 250 mL de amostra, correspondem a diluições de aproximadamente 10 e 17%, respectivamente.

Para os três ensaios observa-se uma diminuição na carga orgânica com tempo, a qual foi vinculada a mineralização proporcionada pelos radicais hidroxila gerados no processo Fenton. Dentre os três ensaios, os conduzidos com 50 mL foram os que apresentaram as remoções mais significativas, de aproximadamente 1.000 mg.L⁻¹, a qual corresponde entre 10 e 15% de remoção.

Pereira (2018), demonstrou que o aumento das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio, e a diminuição do valor de pH favorecem a reação de Fenton, conduzindo a uma maior remoção de DQO. O pH inicial da solução tem um grande papel na geração de OH•, na formação e manutenção de íons Fe²⁺ iônico livre em solução e na estabilidade do H₂O₂ no processo de Fenton. De acordo com a literatura, o processo de Fenton é geralmente conduzido sob condições ácidas (BEHROUZEH *et al.*, 2020).

No entanto a carga orgânica do efluente permaneceu elevada, com valores de COT em torno de 6.000 mg.L⁻¹, ou seja, o efluente não atingiu o nível de tratabilidade necessário para seu descarte. Além disto, a baixa eficiência na remoção de carga orgânica, associada aos elevados consumos de insumo inviabilizam a aplicação do processo em escala maior. Outra característica observada foi a formação de lodo ao final do processo, vinculado a formação de hidróxido de ferro (III), o qual tende a aumentar a cor e turbidez do meio (CAMPOS; BRITO, 2014).

Tratamento por destilação Simples e Fracionada

O processo de destilação, simples ou fracionada, foi conduzido empregando 250 mL dos efluentes bruto e após tratamento físico-químico. Os ensaios foram conduzidos entre 90 e 100 °C, uma vez que em temperaturas superiores a 110 °C e na presença de oxigênio o formol tende a se decompor a ácido fórmico, um gás altamente corrosivo (SILVA *et al.*, 2014). As recuperações obtidas foram entre 82 e 96% do volume de partida (Tabela 5), estando coerente com a literatura. Limberger (2011), em seu estudo para recuperação e reuso de efluentes contendo formol, na etapa de destilação, obteve cerca de 93 a 97% de líquido contendo formaldeído recuperado.

O líquido recuperado foi analisado qualitativamente em relação aos grupos carbonila e aldeído, apresentando resultados positivos para ambos os grupos. Os resíduos provenientes da destilação, após diluição a 100 mL com água foram analisados em relação a carga orgânica (COT) presente e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Volume recuperado e análise de COT do resíduo pelos processos de destilação simples e fracionada

	Volume Inicial (mL)	Volume Destilado (Final) (mL)	% de recuperação	COT (mg/L)
Efluente Bruto Destilação Simples	250	240	96,00	35,03
Efluente Coagulado Destilação Simples	250	230	92,00	27,74
Efluente Bruto Destilação Fracionada	250	210	84,00	25,07
Efluente Coagulado Destilação Fracionada	250	206	82,40	22,02

Observa-se que o valor de COT se manteve elevado em todos os resíduos analisados, indicando que parte da carga orgânica presente no efluente, a qual provavelmente tem origem das peças anatômicas ficou retida no resíduo da destilação, permitindo assim a separação/recuperação do formol presente no líquido de armazenamento das peças anatômicas.

Apesar da destilação se mostrar um processo lento, ela se apresenta como uma das alternativas mais viáveis para o tratamento deste tipo de efluente, uma vez que permite a recuperação do formol presente no mesmo e, conseqüentemente, sua reutilização como conservante, não sendo descartado incorretamente (LIMBERGER, 2011).

Além disto, o processo enquadra-se na política nacional de resíduos Lei Federal nº 12.305/2010, que traz consigo diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos, mostrando que antes da disposição final de um resíduo, deve-se pensar primeiramente em processos de reciclagem deste, e somente ao final do seu ciclo, tratar este resíduo, já sem aproveitamento, como um rejeito, para posterior destinação final. Deve ser observada a seguinte ordem de prioridade na gestão e no gerenciamento destes resíduos: a não geração, a redução, a reutilização, a reciclagem, tratamento dos resíduos e destinação final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010).

Considerações finais

Dos processos avaliados a metodologia que se mostrou mais viável para o tratamento foi a destilação, pois a mesma permite a recuperação do formaldeído o qual é passível de ser reutilizado em novos processos, e desta maneira reduz custos e minimiza impactos ao meio ambiente.

O método proposto pela empresa demonstrou eficiência na neutralização do formaldeído, no entanto não remove a carga orgânica, inviabilizando seu descarte após tratamento. Além disto demonstrou-se dependente do pH e que o processo é reversível, podendo vir a reestabelecer o formaldeído após lançamento ou quando submetido subsequentemente a processos de tratamento, especialmente de coagulação, mostrando assim a necessidade de avaliação antes da aquisição de processos desconhecidos sugeridos por empresas comerciais.

Agradecimentos

Os autores agradecem a URI-Erechim, CNPq, FAPERGS e CAPES pela infraestrutura e suporte financeiro. OZ Engenharia.

Referências

- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. New York: American Public, 1992.
- ARAÚJO, M. B. **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. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/90055/000913766.pdf?sequence=1>. Acesso em: out. 2019.
- BRASIL. Resolução nº 430. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 de maio de 2011.
- BRASIL. Lei nº 12305. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2 agosto de 2010.
- BRASIL. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. Brasília: Funasa, 2014.
- BEHROUZEH, M. *et al.* Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103-597, 2020.
- CAMPOS, V. M.; BRITO, N. N. Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando Coagulação/Floculação e Fenton. **Revista de Química Industrial**, v. 82, p. 11-17, 2014.
- CENI, G. Estudo da eletrocoagulação aplicada associativamente com peróxido de hidrogênio no tratamento de efluentes líquidos de laticínios. 2017. 84 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões URI, Erechim, 2017. Disponível em: http://www.uricer.edu.br/cursos/arq_trabalhos_usuario/3429.pdf. Acesso em: nov. 2019.
- COELHO, M. C. S. D. M. **O formaldeído em ambiente laboral: determinação do ácido fórmico em urina de trabalhadores de uma fábrica produtora de formaldeído**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Farmácia, Universidade do Porto, Porto/Portugal, 2009. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/20807/2/DISSERTA%C3%83O.pdf>. Acesso em: nov. 2019.
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; FRANSON, M. A. H.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington: American Public Health Association, 2005.

FARAH, C. R. T. **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. 168 f. Tese (Doutorado) Curso de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Campinas - SP, 2007. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/258600>. Acesso em: out. 2019.

GEROMEL, C.G.A.; MATSUMOTO, T. Analysis of tannery wastewater solids removal after coagulation, oxidation, microfiltration and ultrafiltration process. *In: 7th IWA Specialized Membrane Technology Conference and Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reused.* **IWA**, v 1: p. 1-2, 2013.

GUIMARÃES, J. R. *et al.* Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 107, p. 96-101, 2012.

HENRIQUE, I. N. *et al.* Remoção biológica de fósforo em reatores em bateladas sequenciais com diferentes tempos de retenção de sólidos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 15, n. 2, p. 197-204, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522010000200012>. Acesso em: out. 2019.

HU, P. *et al.* Surface-confined atomic silver centers catalyzing formaldehyde oxidation. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 2384-2390, 2015. <https://doi.org/10.1021/es504570n>. Acesso em: out. 2019.

HU, Z. *et al.* Nitrogen removal by a nitrification-anammox bioreactor at low temperature. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 8, p. 2807-2812, 2013. <https://doi.org/10.1128/AEM.03987-12>. Acesso em: nov. 2019.

JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. **Histologia básica.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1995.

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. <https://doi.org/10.1023/A:1020423517235>. Acesso em: nov. 2019.

LIMBERGER, D. C. H. Processo de recuperação, reuso e destinação do formol em Laboratório de anatomia. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/7948/LIMBERGER%2C%20DANIELA%20CRISTINA%20HAAS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: out. 2019.

LU, Z., HEGEMANN, W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures. **Water Research**, v. 32, n. 1, p. 209-215, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00181-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00181-4). Acesso em: out. 2019.

- MARTINEZ, M. S. *et al.* Estudo da ação do fenton no tratamento de resíduos contendo formol. In: **Saneamento ambiental brasileiro: Utopia ou realidade?** Rio de Janeiro: ABES, 2005.
- MOHAMMADIFARD, Z. *et al.* Heterogeneous photo-Fenton degradation of formaldehyde using MIL-100(Fe) under visible light irradiation. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 783-791, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.143>. Acesso em: out. 2019.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.090>. Acesso em: out. 2019.
- OLIVEIRA, S. V. B.; ZAIAT, M. Gerenciamento de solução de formol em laboratórios de anatomia. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 1, p. 18-25, 2005. Disponível em: http://rbciamb.com.br/index.php/Publicacoes_RBCIAMB/article/view/492. Acesso em: 5 out. 2019.
- PEREIRA, N. S.; ZAIAT, M. Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 777-782, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.028>. Acesso em: out. 2019.
- PEREIRA, L. M. G. Tratamento de efluente da indústria de cosméticos via reagente de fenton e adsorção. 2018. 116 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2018. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/8452>. Acesso em: out. 2019.
- ROVINA, K. *et al.* Development of biodegradable hybrid polymer film for detection of formaldehyde in seafood products. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 27, p. 1-7, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2019.100310>. Acesso em: mar. 2020.
- SILVA, N. G. *et al.* Estudo de alternativas para o tratamento do resíduo de glicerina e formol proveniente de processos de conservação morfológica. **V Congresso de Gestão Ambiental**, Belo horizonte, p. 1-6, 2014.
- SILVA, M. G. da., Tratamento de Efluentes de Laboratórios contendo Formaldeído utilizando Peróxido de Hidrogênio, Ozônio e Peróxido de Hidrogênio + Ozônio. 2015. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2015. Disponível em: <http://www.repositorio.jesuita.org.br/handle/UNISINOS/4950>. Acesso em: out. 2019.
- WHEELER, S. P.; BRYAN, T. R. **Method of neutralizing aldehyde-containing waste waters and the like**. Patent Number: 5,545,336. Depósito: 3 Out. 1995. Concessão em: ago. 1996.