UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
URI – CAMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA

LARIESSA OLKOSKI

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PROCESSOS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES CONTENDO FORMOL

ERECHIM, MARÇO DE 2019.

LARIESSA OLKOSKI

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PROCESSOS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES CONTENDO FORMOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ecologia (Área de Concentração: Gestão e Conservação Ambiental).

Linha de Pesquisa

Ambiente e Tecnologia

Orientador:

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago

ERECHIM, MARÇO DE 2019.

LARIESSA OLKOSKI

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PROCESSOS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES CONTENDO FORMOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ecologia. Área de Concentração: Gestão e Conservação Ambiental.

BANCA EXAMINADORA

_____

PROF. DR. ROGÉRIO MARCOS DALLAGO (Orientador)
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim

_____

PROFA. DR. NAIARA MIOTTO
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, Campus Sertão

_____

PROF. DR. LUIZ UBIRATAN HEPP
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim

Erechim, março de 2019.

O49a Olkoski, Lariessa

Avaliação de diferentes processos de tratamento para efluentes contendo formol / Lariessa Olkoski. - 2019.

57 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2019.

"Orientação: Dr. Rogério Marcos Dallago."

1. Formaldeído 2. Metabisulfito de sódio 3. Carga orgânica I. Título

C.D.U.: 661.727.1

Catalogação na fonte: bibliotecária Sandra Milbrath CRB 10/1278

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades e alcançar meus objetivos.

À minha família, e em especial aos meus pais Claudino e Claudia, e minha irmã Andressa, pela dedicação, educação e suporte durante toda minha vida, por me apoiarem e me ajudarem durante este período e não medir esforços para me ajudar, sem vocês eu jamais alcançaria meus sonhos.

Ao meu namorado Gian Carlos Nervis, primeiramente por me incentivar a buscar a realização dos meus sonhos, pelo apoio nos momentos difíceis e por estar sempre ao meu lado me dando conselhos, incentivo e força para seguir em frente, obrigada por tudo.

Ao meu orientador professor Rogério M. Dallago, por ter aceitado me orientador, pela paciência em me ensinar, e pela confiança depositada em mim.

A minha Professora e amiga Naiara Miotto, por todo incentivo, dedicação e apoio em todos esses anos de pesquisa desde a graduação até a pós-graduação, meu muito obrigada.

As minhas amigas Brenda e Letícia, que mesmo distantes sempre me incentivaram e me escrutaram nos momentos em que precisei, obrigada.

As meninas do Laboratório, Raquel, Andressa e Caroline, obrigada pela amizade e por todo auxilio prestado.

Agradeço ao PPG em Ecologia da URI, a coordenação do curso, as funcionárias da secretaria pela atenção e auxílio.

RESUMO

O Formaldeído, ou Aldeído Fórmico, é o composto carbonílico mais simples e de menor massa molecular. É um dos compostos mais utilizados mundialmente em diversas áreas, que vão desde a área da saúde até a produção de alguns materias. No entanto, 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 residuárias onde está presente, mesmo que em concentrações menores que 0,1 mg/L. Em termos de aplicações, destaca-se seu emprego na conservação de peças anatômicas. Desta forma este trabalho teve como objetivos i) avaliar de forma mais criteriosa o processo redutor baseado no emprego do metabisulfito de sódio, no tratamento deste efluente; ii) avaliar diferentes metodologias no tratamento do efluente resultante da solução de formol empregada na conservação de corpos em laboratórios anatômicos. Como resposta acompanhou-se a remoção de Carbono Orgânico Total (COT), Cor, turbidez, e teste qualitativo para identificação de grupos aldeído e carbonila. A metodologia proposta que é a baseada no processo redutor no emprego do metabisulfito de sódio, até se apresentou eficiente em termos de que a mesma transforma o formol presente em outro composto, porém não viabiliza o descarte deste resíduo, porque a metodologia não remove a carga orgânica do efluente, além do que demonstra que o que era passível de coagulação sem tratamento, com o tratamento proposto, reduz a eficiência da coagulação. Outros métodos de tratamento, empregando diferentes metodologias, para o tratamento do efluente contendo formaldeído também não se mostraram eficientes na remoção de carga orgânica do mesmo, não permitindo seu descarte. A metodologia que se mostrou mais viável para o tratamento foi a destilação, pois na mesma ocorreu a recuperação do formaldeído de uma forma limpa e passível de reutilização em novos processos, e o resíduo gerado é passível de coagulação, se tornando assim uma alternativa limpa e segura para a remoção de carga orgânica e reutilização do formaldeído.

Palavras-chave: Formaldeído, efluente, metabisulfito de sódio, carga orgânica.

ABSTRACT

Formaldehyde, or Formic Aldehyde, is the simplest and lowest molecular weight carbonyl compound. It is one of the compounds most used worldwide in several areas, ranging from the health area to the production of some materials. However, in recent years, greater attetion has been paid to the risk benefit of its applications to the environment and health, mainly due to its toxicological aspects and biological afflictions conferred to the wastwaters where it is present, even in concentrations less than 0,1mg/L. In terms of application, it stands out its use in the conservation o anatomical pieces. Thus, this study had as objective I) to evaluate more carefully the reduction process based on the use of sodium metabisulfite in the treatment of this effluent. II) evaluate different methodologies in the treatment of the effluent resulting from formalin solution used in the conservation of corpses in anatomical laboratories. As a response was observed the removal of Total Organic Carbon (TOC), color, turbidity, and qualitative test for identification of aldehyde and carbonyl groups. The proposed methodology, that is based on the reductive process in the use of sodium metabisulfite, showed to be efficient in terms of its transformation of the formaldehyde presente in another compound, but it does not allow the disposal of the residue because this methodology does not remove the organic load of the effluent, besides demonstrating that what could be coagulated without treatment with the proposed treatment reduces the efficiency of coagulation. The methods of treatment of different methodologies for the treatment of the effluent containing formaldehyde, also were not efficient in the removal of the organic load of the effluent, being unable to be discarded. The most viable methodology for the treatment was the destilation, because it was able to recovery the formaldehyde in a clean and reusable form for new processes, and the residue generated is liable to coagulation, thus becoming a clean and secure alternative for the removal of organic load and reuse of formaldehyde.

Key words: formaldehyde, effluent, sodium metabisulphite, organic load.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Compostos químicos usados no tratamento de efluentes líquidos. 12
Tabela 2: Padrões de lançamento de efluentes líquidos (CONAMA, 2011)..... 16
Tabela 3: Valores de lançamento de efluente (CONSEMA n°355/2017)..... 16
Tabela 4: Parâmetros de análise para a caracterização do efluente bruto. 18
Tabela 5: Quantidades de peroxido de hidrogênio (H_2O_2) e esponja de lã de aço (Fe^{2+}) usados. 1) efluente coagulado; 2) efluente coagulado; 3) efluente bruto. 22
Tabela 6: Resultados da caracterização do efluente bruto..... 24
Tabela 7: Condições avaliadas da coagulação Química Tradicional. 26
Tabela 8: Análise visual do teste qualitativo para aldeído e carbonila após repouso..... 30
Tabela 9: Análise visual do processo de Destilação Simples e Fracionada e do teste qualitativo para presença de formaldeído..... 36
Tabela 10: Análise de COT do resíduo oriundo de destilação Simples e Fracionada..... 37
Tabela 11: Resultados dos parâmetros de todos os tratamentos realizados. 38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula Estrutural do formaldeído. 5
Figura 2: Sistema de geração de Ozônio. 22
Figura 3: Sistema de Destilação Simples e Fracionada. 23
Figura 4: Evolução nos valores de COT no efluente tratado durante a ozonização..... 31
Figura 5: Analise visual da espuma gerada no efluente durante o tratamento por ozonização. 32
Figura 6. Evolução do teor de COT nos efluentes tratados através do processo Fenton. .. 33
Figura 7: Análise visual do efluente e do lodo gerado ao final do tratamento pelo processo Fenton. 34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **1**
2. OBJETIVOS **4**
3.1. Objetivo Geral **4**
3.2. Objetivos Específicos **4**
3. REVISÃO DA LITERATURA **5**
4.1. Formaldeído ou Formol **5**
4.2. Processos Oxidativos Avançados **7**
4.2.1. Processo Fenton **9**
4.2.2. Ozônio **10**
4.3. Processos de Coagulação **11**
4.4. Processo recomendado (Patente 55453366, USA) **12**
4.5. 13
Processo de Destilação **13**
4.6. Legislação **15**
5. MATERIAIS E MÉTODOS **18**
5.1. Caracterização do Efluente Bruto **18**
5.1.1 Análise de pH **18**
5.1.2 Demanda Química de Oxigênio **18**
5.1.3 Carbono Orgânico Total (COT) **19**
5.1.4 Cor Aparente **19**
5.1.5 Turbidez **19**
5.1.6 Nitrogênio Total (NT) **19**
5.2 Coagulação Química Tradicional **20**
5.3 AVALIAÇÃO DO PROCESSO RECOMENDADO NA INVENÇÃO PATENTEADA NOS ESTADOS UNIDOS SOB O NÚMERO 55453366 ..... **20**
5.3.1. Tratamento com Metabissulfito de Sódio ($Na_2 S_2 O_5$) 20
5.3.2. Efeito do pH sobre a Coagulação 20
5.3.3. Teste de determinação de Carbonila 21
5.3.4. 21

Teste de Determinação de aldeídos (Reação com base de SCHIFF) 21
5.4 Avaliação de diferentes processos oxidativos, baseados na formação de OH• 21
5.4.1. Processo Fenton 21
5.4.2 Tratamento por Ozônio 22
5.4.3 Tratamento de Destilação Simples e Fracionada 23
RESULTADOS E DISCUSSÕES 24
6. 24
6.1. Caracterização do efluente Bruto 24
6.2. Ensaios de Coagulação Química 25
6.3. AVALIAÇÃO DO PROCESSO RECOMENDADO NA INVENÇÃO PATENTEADA NOS ESTADOS UNIDOS SOB NÚMERO 55453366 26
6.4. 31
Avaliação de outras metodologias para o tratamento de efluente contendo formaldeído 31
6.4.1. Tratamento de oxidação através do ozônio 31
6.4.2. 33
Tratamento de oxidação através do processo Fenton 33
6.4.3. Tratamento por Destilação Simples e Fracionada 35
8. CONCLUSÃO 40
REFERÊNCIAS 41

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Efeitos do formol em humanos após exposições de curta duração..... 6
Quadro 2: Sistema de Processos Oxidativos Avançados. 8
Quadro 3: Caracterização do efluente bruto e tratado de acordo com metodologia descrita na patente e recomendada para formol. 27

1. INTRODUÇÃO

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. Sua exposição prolongada ou repetitiva pode causar efeitos pulmonares adversos, dermatites e conjuntivites (FARAH, 2007).

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

No entanto, 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 residuárias onde o formaldeído está presente, mesmo que em concentrações menores que 0,1 $mg.L^{-1}$ (FARAH, 2007; PEREIRA, 2007; PEREIRA & ZANITA, 2008; COELHO, 2009). Em termos de aplicações, destaca-se seu emprego na conservação de peças anatômicas. De acordo com Oliveira e Zait (2005), a solução mais empregada para este fim é de formaldeído diluído em água, resultando uma solução contendo 10 % de formol, a qual representa uma concentração de $\cong$ 41 $g.L^{-1}$, correspondendo a uma demanda química de oxigênio (DQO) de $\cong$ 62.000 $mg.L^{-1}$. Seu emprego na conservação e fixação de tecidos esta 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 que existem ali (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995).

A substituição do formaldeído por outros meios de conservação é dificultada, devido a excelente relação qualidade versus custos e praticidade operacional. No entanto, seu gerenciamento e descarte devem ser corretos para que não ocorram graves problemas ambientais (OLIVEIRA & ZAIT, 2005). Assim sendo, eles não devem ser descartados sem tratamento prévio, devido à toxicidade desta substância.

A concentração de Formaldeído em ambientes aquáticos não deve ultrapassar o valor de 1,6 $mg.L^{-1}$. Este resultado refere-se a um extenso estudo realizado por Hohreiter e Rigg (2001) sobre a toxicidade aguda e crônica do formaldeído, onde constatou-se seu efeito em pelo menos 1 espécie em 8 diferentes famílias taxonômicas. No entanto, na legislação Brasileira tal parâmetro não é referenciado.

Sua amplitude em termos de emprego contribui para que o formaldeído apareça com frequência no meio ambiente em altas concentrações, tornando-o um potencial poluidor do ar, água e também do solo (KASZYAKI & KOLOCZEK, 2002).

Em termos de tratamento de efluentes contendo formol, os processos biológicos que são descritos na literatura para este fim, não conseguem ser eficientes para concentrações acima de 3.000 $mg.L^{-1}$, ou seja, muito abaixo da concentração de formol presente na maioria dos banhos de conservação anatômica (FARAH,2007).

Os laboratórios de anatomia utilizam enormes quantidades de formaldeído, na forma de soluções contendo aproximadamente 10 %, para a conservação de cadáveres e de peças de anatomia. Esta solução é renovada periodicamente, gerando desta forma uma quantidade significativa de efluente com características tóxicas e de difícil tratamento.

Se o efluente que contem formol for descartado diretamente na rede de esgoto, sem o devido tratamento, irá afetar de forma negativa o sistema biológico dos corpos de água receptores, provocando a morte de microrganismos e da vida aquática.

No Laboratório de Anatomia da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim, o formol consumido é diluído a 10% e colocado nas cubas, nas quais estão às peças anatômicas ou cadáveres, a troca deste formol varia conforme a utilização das peças para estudo, dependendo da necessidade.

Recentemente, no ano de 2017, a Universidade optou por fazer a substituição dos banhos de conservação das peças anatômicas, resultando em um volume de efluente contendo formol de aproximadamente 5.000 litros.

Como alternativa para o descarte deste efluente, foi oferecido para a instituição, por empresa do setor de fornecimento de insumos químicos para este fim, uma metodologia baseada no emprego de metabissulfito de sódio, um poderoso agente redutor. A referida metodologia é baseada em uma patente americana sob nº 55453366, destinada a este propósito.

Com dúvidas sobre a eficiência do processo, o qual além de trabalhoso, demonstrava-se economicamente caro, nos foi solicitado a avaliação desta metodologia,

bem como a proposição de metodologias alternativas para o tratamento/descarte deste tipo de rejeito.

Tal preocupação com o descarte correto e do apropriado destino do efluente contendo formaldeído após seu uso nos laboratórios de anatomia é de âmbito geral, não exclusivamente de uma universidade ou estabelecimento que o utilize.

A metodologia proposta neste trabalho, pode auxiliar todos que utilizem tal produto, podendo assim ajudar no descarte correto deste efluente.

2. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

- Avaliar diferentes metodologias no tratamento do efluente resultante da solução de formol empregada na conservação de corpos em laboratórios anatômicos.

3.2. Objetivos Específicos

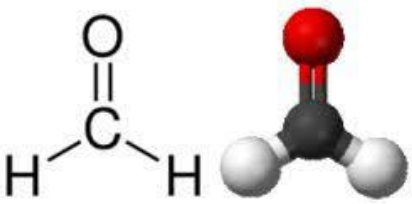
- Caracterizar o efluente bruto;
- Avaliar o processo de coagulação química na remoção da carga orgânica deste efluente;
- Avaliar o processo redutor (Patente nº 55453366, USA) baseado no emprego do metabisulfito, no tratamento deste efluente;
- Avaliar diferentes processos oxidativos, baseados na formação de OH• para remoção da carga orgânica do efluente;
- Avaliar a técnica de destilação para remoção da carga orgânica do efluente e reutilização do formaldeído;

3. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. Formaldeído ou Formol

O formaldeído, que também é chamado de metanal, aldeído fórmico, metaldeído, oxido de metileno, dentre outros, é o composto mais simples da família dos aldeídos. Possui peso molecular baixo (30,03 g/mol), é solúvel em água, álcool etílico, éter dietílico e pode ser misturado em acetona e benzeno. Possui fórmula química CH_2O e tem sua estrutura molecular como demonstra a figura abaixo (COELHO, 2009).

Figura 1: Fórmula Estrutural do formaldeído.



Fonte: Coelho, 2009

O formol ou formaldeido é uma solução que contém 37% em massa, com uma porcentagem de metanol para prevenir sua polimerização. Tal solução é volátil, incolor, possui odor irritante e pH em torno de 4,3 (ROSENBROCK, 2016).

É um composto mundialmente utilizado em diversas áreas, que vão desde a produção de materiais na indústria até a saúde, sendo o mesmo formado tanto na natureza, quanto no organismo humano, demandando maior atenção para os riscos de suas aplicações com o meio ambiente e a saúde (PEREIRA, 2007; COELHO, 2009).

Para a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, IARC (2006) só no ano de 2000 a produção mundial de formaldeído foi em torno de 21.547 milhões de toneladas, e o Brasil, junto com demais países da América Central e do Sul foram responsáveis pela produção de 638 mil toneladas, com os Estados Unidos, Europa ou China liderando o ranking mundial de produtores e consumidores de formaldeído.

De acordo com Rosenbrock (2016), o formaldeido é muito utilizado para a fixação e preservação de material biologico, (tecidos ou células, sendo elas vegetais, animais ou humanas), geralmente é diluido a 10%, em água, sendo o composto químico mais utilizado na conservação de cadáveres e peças anatômicas em laboratórios de anatomia.

O formaldeído age como o agente fixador que interage com aminoácidos como a lilina e arginina, ele não provoca precipitação das proteínas presentes nem preserva gorduras, no entanto fixa os lipídeos mais complexos, provocando assim uma leve precipitação dos outros componentes celulares. Todo o efluente produzido após o seu uso como conservante de peças anatômicas ou cadáveres, pode conter em torno de 10 % em volume de formol, o que significa uma concentração de cerca de 40,33 $g.L^{-1}$ de fomol neste efluente. Isto demosntra enorme preocupação ambiental para os locais que utilizam o formaldeído (LIMBERGER, 2011).

Avaliações que foram feitas pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer a IARC, da Organização Mundial de Saúde (OMS) sobre o formaldeído, as quais tiveram conclusão em 1987, classificaram o formaldeído no grupo 2A, (provável cancerígeno em humanos) e mantiveram tal classificação em 1995. Em 2003 foi montada uma equipe de cientistas da agência para reavaliarem os resultados, e os mesmos optaram por reclassificar o formaldeído, de acordo com o seu potencial cancerígeno. A contar de julho de 2004, a IARC passou a classificar tal composto como carcinogênico (grupo 1), tumorogênico e teratogênico, pôr o mesmo causar efeitos na reprodução em humanos e em algumas espécies de animais (INCA, 2005).

Devido a sua solubilidade em água, o formol é rapidamente absorvido no trato respiratório, e considerando que nos laboratórios existem cubas de conservação, tal inalação é mais recorrente, afetando assim a saúde dos trabalhadores e alunos que se encontram expostos em tal ambiente. De tal forma, o formol é toxico se ingerido, inalado ou se tiver em contato com a pele (WHO, 2001). No quadro 1 são mostrados os efeitos do formol na exposição de humanos.

Quadro 1: Efeitos do formol em humanos após exposições de curta duração.

Concentração	Tempo médio de Exposição	Efeitos à saúde população geral
0,8 - 1 ($mg.L^{-1}$)	Exposições repetidas	Percepção olfativa
Até 2 ($mg.L^{-1}$)	Única ou repetida exposição	Irritante aos olhos, nariz e garganta
3 – 5 ($mg.L^{-1}$)	30 minutos	Lacrimação e intolerância por algumas pessoas
10 – 20 ($mg.L^{-1}$)	Tempo não especificado	Dificuldade na respiração e forte lacrimação
25 – 50 ($mg.L^{-1}$)	Tempo não especificado	Edema pulmonar, pneumonia, perigo de vida
50 – 100 ($mg.L^{-1}$)	Tempo não especificado	Pode causar a morte

Muitos países, com o intuito de diminuir o impacto ambiental oriundo de substâncias químicas, utilizam um ranking que se baseia na massa de poluentes lançados por ano. O formaldeído se enquadra neste ranking, sendo a substância orgânica em 1º lugar em toxicidade (SILVA, 2015).

Um termos ambientais, um dos princpais pontos de poluição de uma universidade refere-se ao efluente oriundo dos laboratorios de Anatômia, principalmente devido ao seu pontencial poluidor e dificuldade em relação ao seu tratamento. O seu descarte incorreto pode ocasionar sérios danos ao meio aquático. O formaldeído possui uma semivida de 24 á 198 horas quando presente em águas superficiais e de 48 á 336 horas em meio subterrâneo, sendo assim, águas e efluentes que contém formaldeído tendem a ser descartados ao meio ambiente somente após feito um tratamento prévio ou ter sido diluido de forma que atinja o valor de concentração que não seja prejudicial, ou seja, menor que 1,6 $mg.L^{-1}$ (RAMOS, 2018).

Por ser um efluente considerado tóxico aos seres vivos e ao meio abiente, é fundamental a gestão desta solução para que se possa reduzir o volume e seja feita sua reutilização ou reciclagem (SILVA, 2015).

Devido a impossibilidade de se tratar empregando processos biológicos ou físico-químicos, baseados na coagulação química, metodologias alternativas devem ser reavaliadas para este tipo de efluente. Neste contexto, deve- se buscar novas alternativas de tratamentos que sejam limpos e eficientes e que venham a degradar o formaldeído presente nos efluentes.

4.2. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são baseados na formação de radicais hidroxila (HO•), agente altamente oxidante. De acordo com os valores de potencial de redução de oxidantes utilizados comumente no tratamento químico oxidativo de águas, como: F_2 = 3,0 eV; HO• = 2,8 eV; O_3 = 2,1 eV; H_2O_2= 1,8 eV; $KMnO_4$= 1,7eV;HClO = 1, 5eV; ClO_2 = 1,5 eV; Cl_2 = 1,4 eV; O_2 = 1,2 eV. Observa-se que o radical hidroxila é um dos oxidantes com maior potencial redox conhecido e somente inferior ao flúor, elemento do topo da série eletroquímica. Portanto devido à sua alta reatividade (E^o = 2,8 eV), radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua

total mineralização para compostos como CO_2 e água (JARDIM, 1996; BOKARE & CHOI, 2014).

Os principais sistemas de POA's são apresentados no quadro abaixo:

Quadro 2: Sistema de Processos Oxidativos Avançados.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	**COM IRRADIAÇÃO**
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US
	H_2O_2/US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O_3/H_2O_2
	O_3/OH^-
	H_2O_2/Fe^{2+} (FENTON)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	**COM IRRADIAÇÃO**
	TiO_2/O_2/UV
	TiO_2/H_2O_2/UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

Fonte: Teixeira & Jardim (2004)

Para Teixeira & Jardim (2004), outras vantagens dos POA's são:

- mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- podem ser usados para transformar compostos biodegradáveis;
- podem ser utilizados como etapas de outros processos (pré e pós-tratamento);
- tem forte poder oxidante e cinética de reação elevada;
- geralmente são tratamentos que consomem menos energia, com menor custo;
- possibilitam tratamento *in situ*.

Entre os sistemas POA's (UV/TiO_2, UV/O_3, H_2O_2 /UV, Fe (II) /H_2O_2 ou Fe (III) /H_2O_2), diversos autores vem apontado o sistema Fenton como uma tecnologia para o tratamento de efluentes, visando sua oxidação parcial, de forma a gerar substâncias intermediárias mais biodegradáveis, ou completa, resultando em gás carbônico, água e alguns sais inorgânicos (OLIVEIRA & LEÃO, 2009).

De acordo como Teixeira & Jardim (2004) o reagente Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis, surfactantes, na

oxidação de resíduos de lixiviação de aterro e na degradação de corantes, onde se mostrou mais eficiente que o hipoclorito, ozônio e processos eletroquímicos.

Os radicais livres (•OH) formados atacam o composto orgânico levando à sua completa oxidação, produzindo CO_2 e H_2O, ou quando resulta em uma oxidação parcial geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes, e neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico (ARAUJO; COSSICH; TAVARES, 2009, LANGE et al., 2006).

4.2.1. Processo Fenton

A reação de Fenton ocorre entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o íon ferroso (Fe^{2+}), produzindo assim radical hidroxila (•HO) (Eq. 1).

Esse POA, tem uma forma muito simples de produzir o radical hidroxila (•HO), visto que o ferro é encontrado com facilidade e o H_2O_2 é simples de manusear e ambientalmente seguro (ANDREOZZI, CAPRIO, INSOLA et al, 1999, apud, FARAH, 2007).

Dentre os POA's, destacam-se os sistemas Fenton, fundamentados na reação com íons ferrosos (Fe^{2+}) suportados ou aquosos e o peróxido de hidrogênio. Os íons ferrosos catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando na geração de radicais hidroxila (equação 1), os quais reagem com os compostos orgânicos presentes no meio aquoso, conduzindo a sua completa mineralização (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; GUO, et al, 2010; RIBEIRO et al., 2015; WANG et al., 2016).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + OH- \qquad (1)$$

O pH da solução tem efeito significativo na degradação dos compostos orgânicos na reação de Fenton, condições ácidas da solução a ser estudada são necessárias para que se possa produzir uma máxima quantidade de radicais hidroxila (OH*), pela degradação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por ferro, em geral o valor de pH considerado ótimo para que a reação ocorra é entre 2,5 a 3,0 (GUO, et al, 2010).

Para US Peroxide (2004), quando o formol e o H_2O_2 entram em contato em meio ácido, ele pode ser oxidado a ácido fórmico e CO_2. No entanto, para a conversão ser

completa a CO_2, o meio tem que estar extremamente ácido (pH < 2,5), em temperatura elevada (40 a 60ºC) e na presença de Fe^{2+} (25 a 100 mgL^{-1}), e com doses de H_2O_2 elevadas.

Nos dias de hoje se sabe que a organização da molécula orgânica intervê na atuação dos radicais hidroxila, e que tais ataques podem vir a ser por abstração de átomos de hidrogênio, adição eletrofílica, ou transferência eletrônica (PEREIRA, 2018).

A partir da descoberta, do peróxido de hidrogênio como reagente, catalisado pelo ferro, tal reação tem-se chamado de reação de Fenton. Nos dias atuais, o Fenton é muito utilizado no tratamento de inúmeros poluentes que podem contaminar efluentes limpos (PAWAR & GAWANDE, 2015).

Para Barbusinski (2009) tal tipo de tratamento para efluentes contaminados, é capaz de destruir resíduos tóxicos, recalcitrantes e não biodegradáveis, assim os tornando mais apropriados para outros tratamentos futuros, como os biológicos.

Utilizar POA antes de um tratamento biológico é indicado quando o efluente é recalcitrante e não biodegradável, assim obtém-se um aumento de sua biodegrabilidade, para que em seguida ocorra a remoção da carga orgânica. Já quando o efluente for biodegradável, o uso de POA deve ser posterior ao tratamento biológico, para que o que não for degradado, seja removido na próxima etapa (PEREIRA, 2007).

4.2.2. Ozônio

O ozônio (O_3) é um gás incolor de odor pungente e possui elevado poder oxidante (E^o = 2,08 eV), é a forma triatômica do oxigênio, e se decompõe rapidamente em fase aquosa a oxigênio molecular e suas espécies radicalares (KUNZ et al., 2002). Tem sido bastante usado para o tratamento de efluentes industriais e também para águas potáveis, além de conseguir eliminar moléculas que são contaminantes, tem alto poder de desinfecção, tornando-se capaz de eliminar microrganismos como vírus e bactérias (SILVEIRA, 2017).

Para Silva (2007), tal técnica pode ser usada tanto em fase líquida ou gasosa, conforme as condições do meio, e é decomposto por via catalítica, produzindo o radical hidroxila (•HO). Em alguns casos, pode-se combinar peróxido de hidrogênio com o O_3 para melhor desempenho dessa técnica, gerando ainda mais radicais hidroxila.

As reações envolvendo o ozônio, podem ser divididas em dois tipos: *i) a direta*, que é quando a molécula de ozônio reage diretamente com as outras moléculas orgânicas ou inorgânicas, por meio da adição eletrofílica, e *ii) a reação indireta*, que é por meio das reações radicalares, essencialmente pelo radical hidroxila (•HO), o qual pode ser gerado por diferentes mecanismos, de acordo com o elemento presente no seu sistema reacional (UV, H_2O_2 ou o OH^-) (JARDIM & TEIXEIRA, 2004).

4.3. Processos de Coagulação

O processo de coagulação/floculação consiste na aglutinação de partículas presentes na água a ser tratada (água bruta ou efluente líquido) em pequenas massas, denominados flocos, que dependendo de sua densidade em relação à água podem decantar ou flotar, sendo estes efeitos determinados, principalmente, pelos mecanismos físicos envolvidos no processo (NUMES, 1996).

O processo ocorre em duas etapas distintas: a coagulação e a floculação. Estas dependem intimamente de fatores físicos e químicos para que ocorram de forma satisfatória. A coagulação/floculação, no tratamento de água e efluentes, visa à remoção da turbidez (orgânica e inorgânica), cor (aparente e verdadeira), microrganismos, algas, plânctons, substâncias responsáveis pelo odor e sabor, precipitados químicos e nutrientes (GARCIA, 2012).

Para Richter & Azevedo Netto (1991) o coagulante mais utilizado no tratamento de água e de efluentes é o sulfato de alumínio, que forma um produto insolúvel (hidróxido de alumínio, na forma de floco gelatinoso) em 1 (um) a 7 (sete) segundos, sendo que o tempo para formação do floco é de 30 (trinta) minutos. A coagulação das partículas em suspensão ocorre através da desestabilização das partículas. Quando isto ocorre, a remoção das partículas se processa por meio de arraste promovido pelos flocos gelatinosos de hidróxido de alumínio, que as incorpora à sua massa, que pode resultar em boa clarificação da água, no entanto, com menor eficiência operacional em função do maior consumo de coagulante e do maior tempo de detenção necessário para que ocorra de forma satisfatória.

Os principais fatores químicos a serem considerados no processo de coagulação/floculação são o pH, a alcalinidade e a adição de produtos auxiliares,

destinados a melhorar as características desejáveis no processo, além das características do próprio coagulante escolhido e sua concentração para aplicação (DI BERNARDO, 2003).

Conforme Franco (2009), os coagulantes mais utilizados nos tratamentos de efluentes são o sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico, sulfato ferroso e a cal para controle do pH. A Tabela 1 apresenta os compostos químicos geralmente utilizados no tratamento de efluentes líquidos.

Tabela 1: Compostos químicos usados no tratamento de efluentes líquidos.

Composto	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)
Sulfato de alumínio	$Al_2(SO_4)_3$	666,4
Cloreto Férrico	$FeCl_3$	162,1
Sulfato Férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	399,9
Sulfato Ferroso	$FeSO_4$	278,0
Cal	CaO	56,1

Fonte: Adaptado de Franco (2009).

4.4. Processo recomendado (Patente 55453366, USA)

Diversos métodos foram utilizados para tratar resíduos aquosos que contem aldeídos de maneira a neutralizar os aldeídos para que os resíduos aquosos possam vir a ser eliminados sem perigo ao meio ambiente. Sendo um dos aldeídos que é encontrado com facilidade em efluentes é o formaldeído.

Um método convencional para a neutralização de águas residuais que contêm formaldeído é apresentado na U.S. Pat No. 3.909.408. O agente de tratamento utilizado é uma mistura de sulfito de sódio e bissulfito de sódio. O processo da patente emprega uma mistura destes dois produtos por ter supostamente um resultado melhor, no entanto, tal mistura pode variar, isso vai depender do pH da água residual a ser tratada e exige cuidado com os detalhes para que funcione.

Porém o processo de tal patente possui alguns problemas, um deles é que o bissulfito de sódio empregado produz uma substância perigosa, dióxido de enxofre, sendo o processo um pouco difícil de realiza-lo com sucesso. O processo recomenda que o pH da água residual seja inicialmente ajustado, de preferência até cerca de pH 11, para que se evite a emissão de gases perigosos.

Já o método aplicado na Patente 55453366, USA, indica que é capaz de neutralizar completamente os aldeídos em águas residuais dentro de 15 minutos, e assim produzir uma

água residual não tóxica, e que a mesma logo em seguida pode tranquilamente ser eliminada sem medo de contaminação.

O método é realizado com uma quantidade suficiente de pirosulfito de sódio para neutralizar completamente os aldeídos nos resíduos dentro de 15 minutos para substancias não toxicas. O início da neutralização do efluente contendo formaldeído é indicado sem ajustar o pH das águas a serem tratadas, para assegurar a neutralização completa de todas as suas partes. O pirossulfito de sódio utilizado não gera gases tóxicos, o mesmo é um pó cristalino branco facilmente armazenado, de fácil manipulação, pesado e usado sem perigo nenhum. O pirussulfito de sódio não gera gases venenosos, em contraste com o bissulfito de sódio, que libera dióxido de enxofre quando em contato com um ambiente ácido. A água residual tratada no presente método tem um pH de cerca de 7 e está pronta para o descarte sem preocupação.

O pirosulfito de sódio é adicionado como um pó cristalino branco e seco a água residual que contem aldeído, basicamente adiciona-se 1.350 g de pirosulfito de sódio em 7,5 L de água residual contento formaldeído. Após a adição do pirosulfito de sódio a água residual é agitada por cerca de 10 a 15 segundos, até o pó se dissolver completamente, logo após o recipiente pode ser fechado e deixado em repouso por cerca de 15 minutos. A temperatura para a realização do teste pode estar a qualquer temperatura adequada, de preferência a temperatura ambiente, ou seja, entre 16 ºC a 27 ºC.

No final deste processo as águas residuais encontram-se completamente neutralizadas e estão com o pH entre 6 e 9, são brancas claras e monofásicas sem sólidos precipitados. O resíduo tratado apresenta um teor de aldeído inferior a cerca de 100 partes por milhão ($mg.L^{-1}$) e pode ser descartado com segurança, sem ajustar o pH ou fazer qualquer precaução especial.

4.5. Processo de Destilação

A destilação é uma atividade unitária onde o causador de compartimentação é o calor, tendo em vista que a separação de misturas líquidas ocorre em seus compostos mais próximos da pureza, por meio da evaporação e condensação dos compostos presentes na mistura (ROITMAN, 2002; ALMEIDA, 2005).

Quando há duas ou mais substancias que formam uma mistura líquida, o processo de destilação é o método adequado para poder purificá-las, bastando que ambas tenham volatilidades distintas entre si (LEVADA, 2008).

Em laboratórios, os métodos de destilação mais utilizados são a destilação simples e a fracionada, sendo a coluna utilizada na fracionada a principal diferença entre ambas, por apresentar obstáculos ao longo do seu comprimento (COLETTI, 2016).

A destilação simples se compõe em uma etapa apenas, de vaporização e condensação, que se dá através do aquecimento do líquido até a produção do vapor do composto que é mais volátil. Esse vapor gerado no balão de destilação é rapidamente resfriado pelo condensador, e o líquido que é condensado é armazenado no recipiente coletor (REINHAROT, LEONARD & ASHBROOK, 2000).

Já a destilação fracionada, proporciona uma boa separação, mesmo que os compostos tenham pontos de ebulição semelhantes, isso ocorre porque realiza constantes vaporizações e condensações decorrentes dos obstáculos presentes na coluna fracionada. Tais obstáculos atraem o contato de vapor ascendente com o líquido condensado, representando assim diversas destilações simples. Se a área do contato do líquido e do vapor no interior da coluna for maior, a separação e a purificação do destilado será mais completa (LEVADA, 2008).

Sobre o processo de destilação da solução que contem formaldeído, em meio aquoso, se observa que tal solução também possui metanol, que é utilizado como um estabilizador para impedir a precipitação sólida do formol devido a sua polimerização. Soluções de formaldeído técnico geralmente contém 0,35-0,45 $g.g^{-1}$ de formaldeído e 0,22 $g.g^{-1}$ de metanol (OTT et al., 2003).

Para Limberger (2011), em tais soluções o formaldeído é praticamente ligado a solventes em glicol de metileno ($HOCH_2OH$, MG), poli(oximetileno), glicóis ($H(OCH_2)_nOH$, MG_n, n>1), hemiformal ($HOCH_2OCH_3$, HF), e poli(oximetileno) hemiformal ($H(OCH_2)_nOCH_3$, HF_n, n>1), os quais são formados pelas reações descritas:

$$4\ NH_3 + 6\ CH_2O \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O \quad (2)$$

$$CH_2O + H_2O \rightarrow HO\ (CH_2O)\ H \quad (3)$$

$$HO\ (CH_2O)_{n-1}\ H + HO\ (CH_2O)\ H \rightarrow HO\ (CH_2O)_n\ H + H_2O\ (n \geq 2) \quad (4)$$

$$CH_2O + CH_3\ OH \rightarrow CH_3O\ (CH_2O)\ H \quad (5)$$

Para misturas que contém formaldeído, por serem sempre reativas devido as reações descritas acima {(2), (3), (4) e (5)} a destilação é a operação mais importante, (OTT et al., 2003). O processo de destilação pode recuperar de 80 à 90% do formol, e conforme o êxito, produzir formol 100% puro (LIMBERGER, 2011).

4.6. Legislação

Apesar de no Brasil não haver limite para a concentração de formaldeído presente em efluentes líquidos, de maneira indireta, as resoluções CONAMA n° 357/2005 e 430/2011 fornecem diretrizes necessárias para o descarte de tal poluente (SILVA, 2015).

Deve-se respeitar a resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões dos efluentes lançados no meio ambiente:

> Art. 1o Esta Resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução no 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA.
>
> Parágrafo único. 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.
>
> Art. 2o A disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos nesta Resolução, não podendo, todavia, causar poluição ou contaminação das águas superficiais e subterrâneas.
>
> Art. 3o Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.
>
> Parágrafo único. O órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento, mediante fundamentação técnica:
>
> I - Acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições do corpo receptor; ou II - exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor (BRASIL, 2011).

A Tabela 2 abaixo apresenta alguns valores padrão para o lançamento de efluentes líquidos.

Tabela 2: Padrões de lançamento de efluentes líquidos (CONAMA, 2011).

Parâmetro	**VALOR MÁXIMO**
DBO5 dias	Remoção mínima de 60 %
DQO	180 mg L^{-1}
Óleos e graxas	Minerais: 20 mg L^{-1} Vegetais e animais: 50 mg L^{-1}
Sólidos em suspensão	100 mg L^{-1}
pH	Entre 5,0 a 9,0
Compostos Fenólicos	0,5 mg L^{-1}
Cor Verdadeira	75 uC
Temperatura	< 40 ºC
Turbidez	100 UNT

Fonte: Adaptado, resolução CONAMA 357/2005 e 430/2011.

Já em âmbito Estadual, temos a Resolução CONSEMA nº 355 de 2017 (BRASIL, 2017). O Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA) através de tal resolução dispõe os critérios e padrões de emissão tanto de efluentes sanitário quanto industriais para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul (Tabela 3).

Tabela 3: Valores de lançamento de efluente (CONSEMA n°355/2017).

Parâmetro	**VALOR MÁXIMO**	**Faixa de vazão do efluente (m^3/d)**
DBO	120 mg L^{-1}	Q < 100
DQO	330 mg L^{-1}	Q < 100
Sólidos em suspensão	140 mg L^{-1}	Q < 100
pH	Entre 6 a 9	-
Cor Verdadeira	Sem alteração (cor verdadeira)	-
Temperatura	40 ºC	-

Fonte: Adaptado de BRASIL (2017)

Assim sendo, os responsáveis pelas universidades, laboratórios, indústrias, dentre outros, que fazem uso do formaldeído, ficam responsáveis em manter o controle e monitoramento dos focos de poluição, para que sejam realizados testes e ensaios pertinentes para verificar a concentração de formol nestes efluentes, para que o mesmo não polua ou agrida o meio ambiente em que será descartado.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Caracterização do Efluente Bruto

O efluente bruto, oriundo do laboratório de anatomia da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim, corresponde a uma solução de formaldeído que foi trocada das peças anatômicas e cadáveres do local. A caracterização foi realizada considerando os parâmetros apresentados na Tabela 4. Todas as análises foram feitas em triplicata no Laboratório de Tecnologia Ambiental e Tratamento de Resíduos da URI- Erechim.

Tabela 4: Parâmetros de análise para a caracterização do efluente bruto.

Parâmetro	Equipamento
pH	pHmetro digital
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Colorímetro HACH, DR 870. Programa 7
Carbono Orgânico Total (COT)	Shimadzu, TOC-TOC-VCSH
Cor Aparente	Colorímetro HACH, Modelo DR 870/Programa 19
Turbidez	Colorímetro HACH, Modelo DR 870/Programa 95
NT	Shimadzu, TOC-TOC-VCSH

5.1.1 Análise de pH

O pH da solução foi determinado através da leitura realizada diretamente em pHmetro digital de bancada (pH LAB 827, Metroem). O mesmo foi calibrado com tampões de pH 4,0 e 7,0 e após a leitura do efluente foi realizada, em temperatura ambiente, diretamente na amostra coletada.

5.1.2 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) trata-se de uma medida da quantidade de oxigênio que é utilizada durante a oxidação química da matéria inorgânica e orgânica que estão presentes na águas residuárias. O método utilizado emprega como reagentes uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e uma solução digestora de dicromato de potássio

($K_2Cr_2O_7$). As digestões das amostras foram conduzidas em termorreator (DRY Block MA 4004, Marcon) a 150ºC por duas horas. Após o resfriamento das amostras, foram realizadas as leituras em colorímetro digital (HACH, DR 870).

5.1.3 Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de COT, determinam o carbono orgânico presente na amostra. As amostras foram preparadas a partir de uma alíquota de efluente de 1mL que foi acondicionada em um balão volumétrico de 100 mL, tendo seu volume completado com água destilada. Após, foram analisadas instrumentalmente (SHIMADZU, TOC-TOC-VCSH).

As determinações de COT foram realizadas por oxidação catalítica a alta temperatura. O teor de COT foi determinado pela diferença entre as concentrações de carbono total e carbono inorgânico. Os resultados foram expressos em $mg.L^{-1}$.

5.1.4 Cor Aparente

A cor aparente é uma consequência de substancias dissolvidas que estão presentes na amostra. Para determinar a cor aparente da amostra uma alíquota de 2 mL do efluente bruto foi acondicionada em um balão volumétrico de 50 mL e completada com água destilada. Após a leitura foi realizada utilizando um colorímetro da marca HACH, Modelo (DR870, Programa 19), onde o resultado gerado é apresentado em Pt $mg.L^{-1}$.

5.1.5 Turbidez

Para realizar a determinação da Turbidez foi retirada uma alíquota de 2 mL do efluente bruto e diluído à 50 mL com agua destilada em um balão volumétrico de 50 mL. O aparelho utilizado foi um colorimetro da marca HACH Modelo (DR870, Programa 95), onde o resultado é expresso em UNT- Unidade de Turbidez Nefelomérica.

5.1.6 Nitrogênio Total (NT)

Para realizar a análise de Nitrogênio Total, as amostras de efluente bruto (1 mL) foram diluídas em um balão volumétrico de 100 mL com água destilada. Após a diluição as mesmas foram analisadas instrumentalmente (SHIMADZU, TOC-TOC-VCSH). Os resultados de Nitrogênio total foram expressos em $mg.L^{-1}$.

5.2 Coagulação Química Tradicional

Os ensaios de Coagulação química tradicional foram realizados baseados num ensaio preliminar para determinação da concentração de cada reagente utilizado, chegando-se assim a seguinte conclusão. Empregamos 100 mL do efluente bruto em um Becker de 200 mL e sob agitação magnética. Os testes foram realizados utilizando 6 mL de sulfato de alumínio (Al_2 $(SO_4)_3$) e 6 mL de Cloreto Férrico ($FeCl_3$) usados como agentes coagulantes. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para o critério de avaliação, utilizou-se a análise visual, observando a formação dos flocos e separação das fases por decantação e/ou flotação, além disso foi feito a avaliação da eficiência do tratamento por meio da análise de COT do efluente líquido após filtração.

5.3 AVALIAÇÃO DO PROCESSO RECOMENDADO NA INVENÇÃO PATENTEADA NOS ESTADOS UNIDOS SOB O NÚMERO 55453366

Para se estabelecer as condições de tratamento, alguns ensaios preliminares foram realizados, considerando resultados e rotinas obtidas através da Patente Americana sob nº 55453366, conforme descritos a seguir.

5.3.1. Tratamento com Metabissulfito de Sódio (Na_2 S_2 O_5)

Os ensaios foram conduzidos empregando 300 mL de efluente bruto, acondicionados em um Becker de 500 mL. Respeitando a proporcionalidade recomendada pela patente (1.350 g de metabissulfito de sódio para 7,5 litros), foram adicionados 54 g de metabissulfito de sódio vagarosamente e sob agitação com um bastão de vidro para que o metabissulfito fosse dissolvido completamente. Depois de realizar tal processo o efluente ficou em repouso por quinze minutos como recomenda a patente sob nº 55453366. A análise deste tratamento se deu visualmente e pela remoção de COT.

5.3.2. Efeito do pH sobre a Coagulação

Os ensaios de Coagulação foram realizados primeiramente utilizando três amostras de 100 mL do efluente tratado em pH livre, ou seja, 3,89, todas acondicionadas em becker de 200 mL. Outras três amostras de 100 mL de efluente, também tratadas com metabissulfito de sódio, foram avaliadas, porém com o pH aumentado para 11 com

Hidróxido de Sódio (NaOH 1,0 mol.L^{-1}) e após diminuído para 7 com ácido sulfúrico (H_2SO_4), como determina a patente americana.

Os testes foram feitos em temperatura ambiente, sob agitação constante por 5 minutos. Como agente coagulante foi utilizado o Sulfato de Alumínio ($Al_2(SO_4)_3$). Para o critério de avaliação, utilizou-se a análise visual, observando a separação das fases por floculação e/ou flotação, além disso foi feito avaliação da eficiência do tratamento por meio da análise de COT do efluente líquido após filtração.

5.3.3. Teste de determinação de Carbonila

Em tubos de ensaio foram misturadas quatro gotas do efluente (bruto e tratado com metabissulfito de sódio) com 1 mL do reagente 2,4 – denitrofelinidrazina. Após foi agitado vigorosamente e deixadas em repouso. A presença de grupos carbonila é indicado pelo aparecimento de um precipitado 2,4 – denitrofelinidrazona, de cor amarelada. O aspecto visual da solução foi acompanhado por uma semana.

5.3.4. Teste de Determinação de aldeídos (Reação com base de SCHIFF)

Em tubos de ensaio foram misturadas quatro gotas do efluente (bruto e tratado com metabissulfito de sódio) e três gotas do reagente de Schiff. Após foi agitado vigorosamente e deixadas 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.

5.4 Avaliação de diferentes processos oxidativos, baseados na formação de OH•

A seguir encontram-se descritas as metodologias utilizadas para os tratamentos com diferentes processos oxidativos avançados, bem como os tratamentos de destilação simples e fracionada, ambos para auxiliar na remoção da carga orgânica total do efluente.

5.4.1. 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}).

A quantidade empregada de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e esponja de lã de aço (Fe^{2+}), como condutor de ferro, encontram-se apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Quantidades de peroxido de hidrogênio (H_2O_2) e esponja de lã de aço (Fe^{2+}) usados. 1) efluente coagulado; 2) efluente coagulado; 3) efluente bruto.

Ensaios	H_2O_2 50% (mL)	Fe^{2+} (g)
1 (Coagulado)	25	3,08
2 (Coagulado)	50	3,07
3 (Efluente Bruto)	50	3,07

Os experimentos foram conduzidos dentro de uma capela. Após a adição dos reagentes sobre o béquer foi adicionado um vidro relógio para minimizar perdas por volatilização. O mesmo somente era removido para a coleta da amostra para a análise referente ao COT.

5.4.2 Tratamento por Ozônio

Para o tratamento por ozônio, foi utilizado um sistema de ozonização, como apresentado na Figura 2. Na etapa de geração de ozônio foi utilizado ar comprimido em uma vazão de 1,5 L/min.

Figura 2: Sistema de geração de Ozônio.

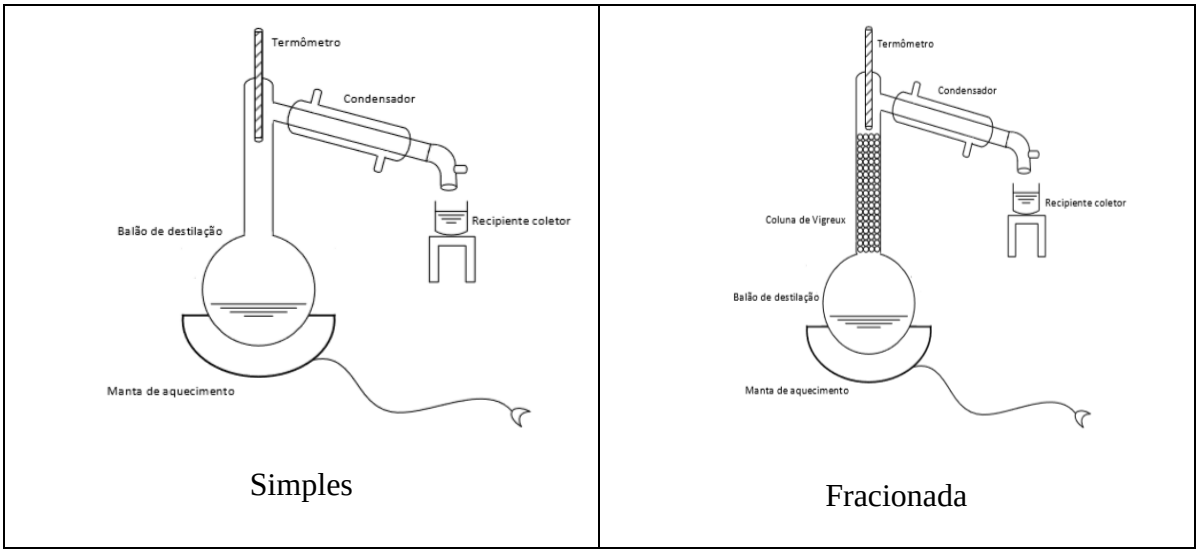
Os ensaios foram conduzidos empregando 1 L de efluente previamente coagulado, em pH 4,31. Após ser acondicionado no recipiente foi introduzido um borbulhador de gás. Em seguida, a válvula do ar comprimido foi aberta e ajustada para uma vazão de 1,5 L/min, neste momento foi ligado o ozonizador, sendo o experimento monitorado por 6 dias, mediante retirada periódica de alíquotas (1 mL) as quais após diluição com água deionizada foram analisadas instrumentalmente em relação ao COT.

Devido a elevada produção de espuma nos ensaios, conduzindo a perda de amostra, os ensaios passaram a ser conduzidos em um béquer de 5 L com diâmetro bem maior que o do frasco empregado nos ensaios preliminares.

5.4.3 Tratamento de 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 secura total, com o destilado sendo recolhido em um erlenmeyer (Figura 3).

Figura 3: Sistema de Destilação Simples e Fracionada.



Fonte: Adaptado de Levada (2008)

A presença de formol na fração destilada e no resíduo seco foi determinada qualitativamente mediante teste de SCHIFF. Para a fração seca, a mesma foi previamente diluída a 250 mL (volume de efluente empregado nos ensaios). O teor de carbono também foi realizado. A faixa de temperatura empregada nos estudos foi entre 90 e 100 Cº.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Caracterização do efluente Bruto

A Tabela 6 apresenta os resultados dos parâmetros que foram avaliados na caracterização do efluente bruto.

Tabela 6: Resultados da caracterização do efluente bruto.

Parâmetro	Unidade	Valores
pH		4,32 ± 0,2
DQO	mg/L	91.775 ± 1.03
COT	mg/L	13.900 ± 981
Cor aparente	Pt mg/L	5.025 ± 251,2
Turbidez	NTU	550 ± 27,5
NT	mg/L	9.762 ± 488,1

Segundo Baker (1969), apud por Zait & Oliveira (2005), a solução que contem formaldeído não pode ser ácida para que não deixe um precipitado parado nos tecidos, principalmente quando são acondicionados por um período longo de tempo. No efluente estudado o pH variou de 3,81 a 4,32, indicando que seria necessário realizar um tamponamento na solução para que atinja a neutralidade. Tal autor sugere que se utilize uma solução tampão com 4,0 g de monohidratado de fosfato ácido de sódico e 6,5 g de fosfato dissódico anidro por litro.

O valor de Carbono Orgânico Total (COT) encontrado no efluente bruto foi de 13.900 mg/L, se comparado com Silva (2015), que encontrou 89.550 mg/L, o valor se apresenta baixo. Porém efluentes de laboratório de anatomia e industrias que fabricam tintas que já foram estudados, costumam apresentar valores de COT na faixa de 2.600 a 3.523 mg/L (GUIMARÃES et al., 2012). Provavelmente esteja contribuindo no valor de COT, a presença de outras substâncias presentes no efluente estudado, oriundas das peças anatômicas.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) encontrada foi de 91.775 mg/L, superior a valores encontrados por Oliveira e Zait (2005), por exemplo, que encontraram uma DQO de 50.783 mg/L ou Limberger (2011), que chegou ao valor de 7.700 mg/L. O valor elevado de DQO identificado no efluente analisado, nos sugere que existe além do formaldeído ali

presente, outros compostos orgânicos, como a presença de gordura e tecidos oriundos das peças anatômicas

Os resultados da turbidez, apresentaram o valor de 550 NTU no efluente bruto, um valor elevado se comparado com Jordão et al., (2016) que encontrou um valor de 55,2 NTU em seu estudo. Valores elevados de turbidez indicam a existência de materiais em suspensão, prejudicando a eficiência do tratamento.

O valor da cor aparente encontrado foi de 5.025 mgPt/L. Não foram encontrados referencias na literatura para valores de cor em efluentes contendo formaldeído. A cor aparente é causada principalmente por resíduos orgânicos e inorgânicos dissolvidos no efluente (BRASIL,2014).

Para a análise de nitrogênio total, o valor médio encontrado foi de 9.762 mg/L, um valor bem elevado se comparado com o valor encontrado por Limberger (2011), que foi de 0,0075 mg/L, e por Farah (2007), que encontrou 92 mg/L. Tal valor elevado foi devido a tecidos, gorduras e outros matérias suspensos presentes no efluente estudado.

Henrique et al (2010) e Hu et al., (2013), dizem que a remoção do nitrogênio presente nos efluentes líquidos é essencial na redução do impacto eutrofizante que o mesmo causa aos cursos hídricos e a biota aquática, além de a amônia apresentar relativa toxicidade.

6.2. Ensaios de Coagulação Química

A eficiência dos ensaios de Coagulação Química Tradicional (CQT) foram acompanhados através da remoção de COT. Foram realizados testes de coagulação com Sulfato de Alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e também com Cloreto Férrico ($FeCl_3$). Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

A condição que apresentou de forma visual uma melhor separação, associada a uma maior limpeza do efluente tratado, foi a conduzida com 6 ml de uma solução de sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) a 5%.

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. Além disto este coagulante conduziu a uma fase líquida mais clara e límpida.

Tabela 7: Condições avaliadas da coagulação Química Tradicional.

Coagulante Utilizado	pH		COT (mg/L)		Foto
	Inicial	Final	Inicial	Final	
Cloreto Férrico ($FeCl_3$)	4,32	3,97	13.900 ± 129	11.173 ± 131	
Sulfato de Alumínio ($Al_2(SO_4)_3$)	4,32	3,81	13.900 ± 981	10.983 ± 815	

A remoção de COT com sulfato de alumínio foi de aproximadamente 3.000 mg/L, ou seja, ≅ 25% em relação ao efluente bruto.

A baixa remoção por coagulação está vincula as características do formol, o qual devido a sua elevada polaridade e solubilidade em água (OLIVEIRA, 2001), dificultam sua coagulação e, consequentemente, sua remoção do meio.

Em relação a 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.

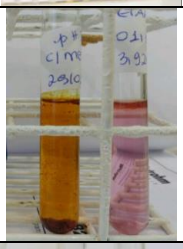
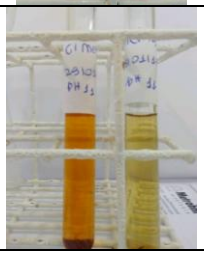
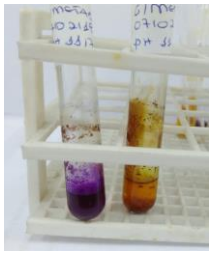
De acordo Geromel & Matsumoto (2013), baixas remoções de DQO após a adição de coagulantes indicam que a maior parte do material orgânico presente neste efluente corresponde aos sólidos dissolvidos no fluido, visto que parte dos sólidos suspensos foi removida pelo processo de Coagulação/Floculação/Sedimentação.

6.3. AVALIAÇÃO DO PROCESSO RECOMENDADO NA INVENÇÃO PATENTEADA NOS ESTADOS UNIDOS SOB NÚMERO 55453366

A amostra bruta foi tratada com metabissulfito, de acordo com as recomendações da patente, e alterando o pH da solução. Após o tratamento com metabissulfito parte da amostra foi submetida a um tratamento físico-químico com sulfato de alumínio.

Os valores de COT e dos ensaios qualitativos para identificação de carbonila e aldeído são apresentados no quadro 3.

Quadro 3: 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 ± 981,8	10.983 ± 815	
Efluente tratado com Metabissulfito de sódio pH 3,92	13.900 ± 981,8	13.473 ± 255,7	
Efluente tratado com Metabissulfito de sódio pH 11/7	13.900 ± 981,8	13.673 ± 172,4	
Efluente Tratado C/ Metabissulfito de Sódio pH 3,81 (Coagulado)	13.900 ± 981,8	12.046 ± 329,2	
Efluente Tratado C/ Metabissulfito de Sódio pH 7/11 (Coagulado)	13.900 ± 981,8	13.316 ± 326,5	

Em relação ao COT, os ensaios conduzidos com metabissulfito apresentaram valores de COT 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 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-química 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, consequentemente 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 consequentemente, 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.

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 carbonila e aldeído com o tempo, sugerindo que os mesmos foram restabelecidos no efluente, ou seja reversível.

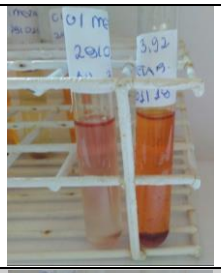
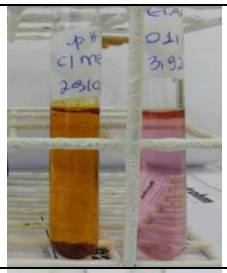
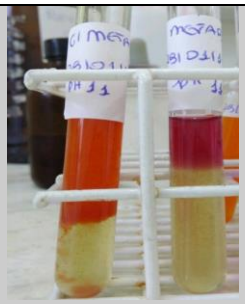
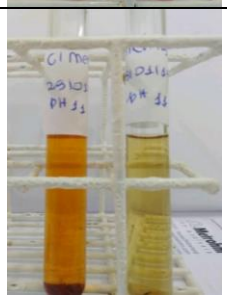
Esta tendência foi vinculada, principalmente, a alteração no pH proporcionada pelo emprego do coagulante ($FeCl_3$), que sendo um sal ácido, conduz a uma diminuição no valor do pH, de 7 para pH 3-4. Corrobora com esta hipótese os resultados, apesar de menos intensos, positivos observados para os ensaios qualitativos, que indicam a presença de grupos carbonila e aldeído, conduzidos com o efluente tratado com o metabissulfito em pH 3,92. Para o ensaio conduzido em pH 11 seguido de diminuição a 7, as respostas foram negativas.

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 os grupos aldeídos e carbonilas no mesmo.

Após os testes qualitativos as amostras tratadas com metabisulfito de sódio em pH 11 e pH 3,9 foram armazenadas por um mês (Tabela 8).

Tabela 8: Análise visual do teste qualitativo para aldeído e carbonila após repouso.

Teste analisado	**Dias de realização do teste**		
	Realização do teste	**Após 1 semana de repouso**	**Após 1 mês de repouso**
Teste qualitativo de determinação de aldeídos e carbonílas, após o efluente tratado, pH 3,92**.**			
Teste qualitativo de determinação de aldeídos e carbonílas, após o efluente tratado pH 11/7.			

Em relação as duas amostras foram observadas tendências distintas que corroboram com a hipótese descrita anteriormente. A amostra tratada com metabissulfito em pH 11/7 não apresentou alteração na coloração. No entanto a tratada em pH 3,92 apresentou alteração no aspecto visual das respostas, como formação de precipitado e mudança de coloração, após uma semana, que indicavam a reversibilidade da reação de redução provocada pelo metabissulfito, indicando ser o pH um parâmetro importante no processo.

Neste contexto, a metodologia baseada no emprego do metabissulfito recomendada para o tratamento de formol, além de ser reversível, principalmente quando o meio é acidificado, não proporciona remoção de carga orgânica, ou seja, de DQO, impedindo o descarte deste efluente após seu tratamento.

Sendo assim surge 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.

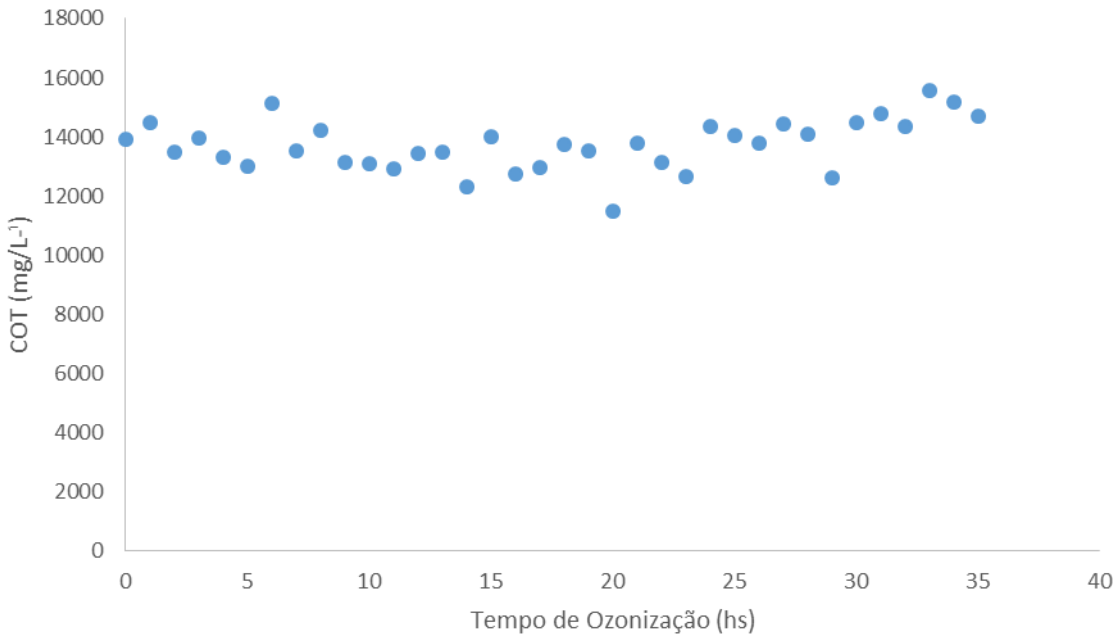
6.4. Avaliação de outras metodologias para o tratamento de efluente contendo formaldeído

6.4.1. Tratamento de oxidação através do ozônio

O ozônio é um poderoso agente oxidante e pode conduzir a mineralização de diversos poluentes, proporcionando além de remoção de COT e consequentemente a diminuição da DQO.

Para os ensaios de ozonização, 1 litro de efluente foi submetido a ozonização (1,5 Litros/min.) por 35 horas, com o pH livre. Como resposta acompanhou-se a remoção de carbono orgânico do efluente neste período (Figura 4).

Figura 4: 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 antes do tratamento, indicando que no período avaliado o ozônio não proporcionou efeito no que se refere a remoção de COT.

Observando os valores obtidos por Silva (2015), que em seu estudo acompanhou a remoção do formaldeído através da ozonização, nota-se que também não houve redução na concentração do formaldeído. Inicialmente o valor era de 2.093 mg/L e após 3 dias de tratamento com ozônio, em pH livre, o mesmo foi para 2.204 mg/L. Para Moussavi,

Yazdanbakhsh e Heidarizad (2009) a presença de outros contaminantes no efluente, certamente 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 5), a qual tinha que ser retirada constantemente durante o processo com ozônio para evitar que a mesma transbordasse do recipiente. A formação da espuma foi vinculada a presença de gordura, tecidos e materiais insolúveis, oriundos das peças anatômica, presente no efluente contendo formaldeído.

Figura 5: Analise visual da espuma gerada no efluente durante o tratamento por ozonização.

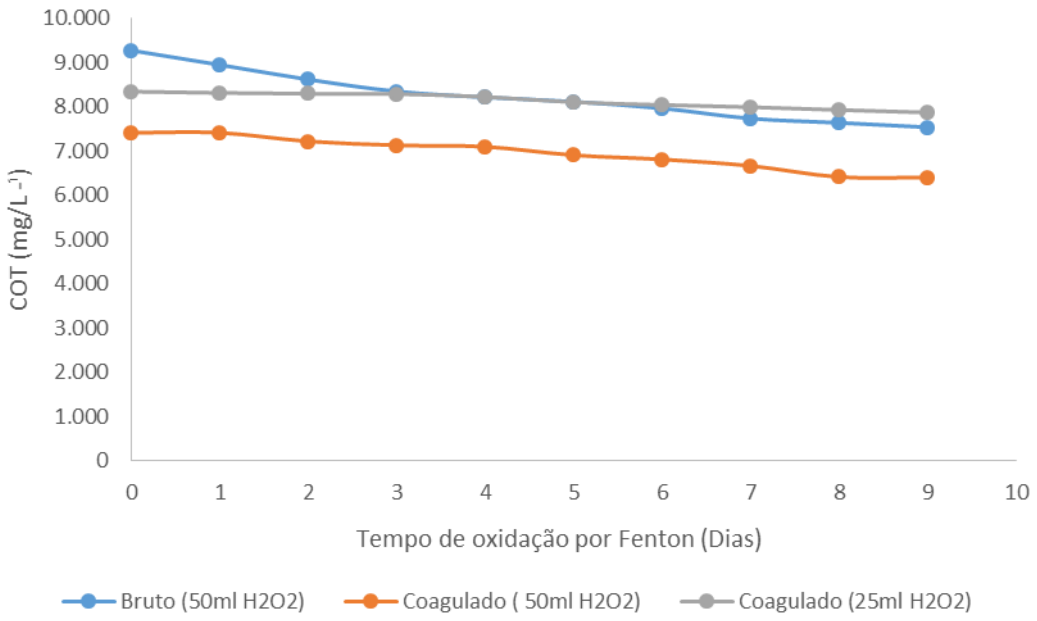
Fonte: O autor, 2019**.**

A espuma produzida foi acondicionada em um balde e no final do dia era devolvida ao recipiente inicial, pois a mesma voltava a sua forma líquida.

6.4.2. Tratamento de oxidação através do processo Fenton

O processo Fenton foi conduzido com 250 mL de efluente bruto e após tratamento físico-químico, em pH 3, e 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 6.

Figura 6. Evolução do teor de COT nos efluentes tratados através do processo Fenton.



O ensaio conduzido com a amostra bruta apresentou um teor de COT de partida superior ao observado para os ensaios conduzidos com as amostras previamente tratadas físico-quimicamente, os quais estão coerentes com os fatores de diluição proporcionados pela adição de peróxido de hidrogênio e com os valores de partida. As adições de 25 e 50 mL de peróxido de hidrogênio proporcionam, em 250 mL de amostra, diluições de aproximadamente 10 e 17%, respectivamente.

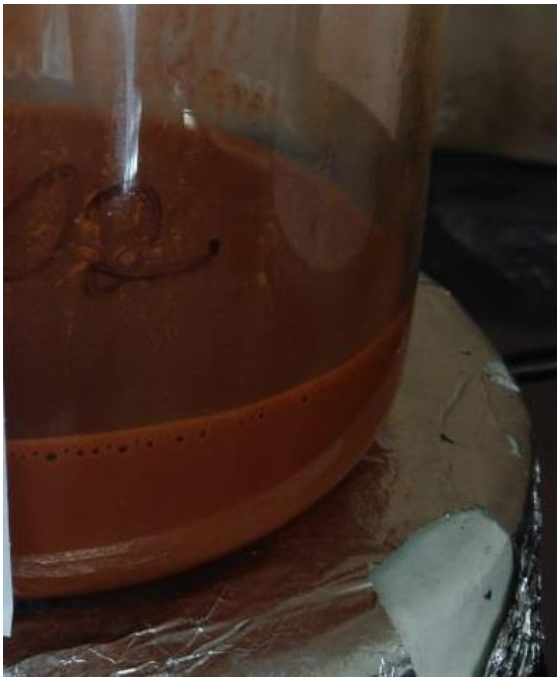
Para os três ensaios observa-se uma diminuição na carga orgânica com tempo, a qual foi vinculada a mineralização proporcionada pelo radical hidroxila gerado no processo Fenton.

Dentre os três ensaios, os conduzidos com 50 mL de peróxido 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.

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 um lodo no béquer ao final do processo (Figura 7), vinculado a formação de hidróxido de ferro (III), o qual também deve ser removido do efluente.

Figura 7: Análise visual do efluente e do lodo gerado ao final do tratamento pelo processo Fenton.



Fonte: O autor, 2019.

O aumento excessivo dos íons Fe^{2+} no sistema também interfere na remoção da turbidez, uma vez que os íons Fe^{2+} sofrem oxidação a Fe^{3+}. Neste caso, há formação de

hidróxidos de ferro, que podem aumentar a turbidez do meio (CAMPOS & BRITO 2014; MORAIS & BRITO, 2016; PEREIRA et al., 2017).

6.4.3. Tratamento por Destilação Simples e Fracionada

O processo de destilação, seja ela simples ou fracionada, foi conduzido empregando 250 mL dos efluentes bruto e após tratamento físico-químico, ambos os testes em pH normal. A destilação apresentou-se como uma alternativa promissora por permitiria o reaproveitamento do formol.

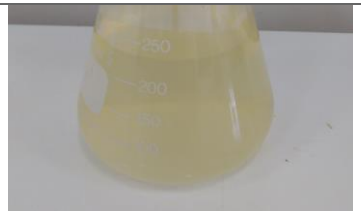
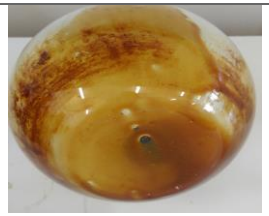
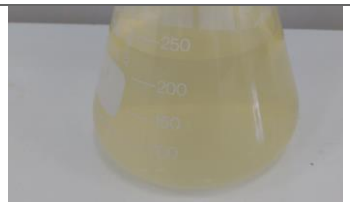
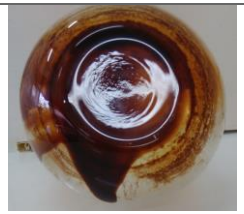
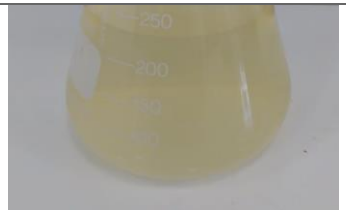
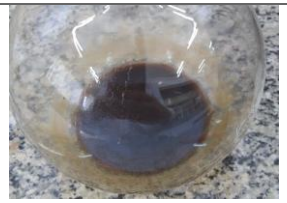
A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos referente aos ensaios qualitativos com as amostras tratadas por destilação simples e fracionada.

Os resultados obtidos tanto para a destilação simples quanto para a destilação fracionada se deram de forma visual e através de teste qualitativo, sendo que ambos se mostraram satisfatórios. A quantidade de efluente recuperado para cada destilação teve pequena variação, sendo recuperado quase que totalmente o seu volume inicial (cerca de 90%), ficando assim retido no balão somente a carga orgânica presente no efluente a ser destilado. Os testes qualitativos deram positivo para os destilados, indicando que o formol foi recuperado.

Análises quantitativas não foram realizadas devido ao Cromatografo líquido da instituição, o qual seria empregado para este fim, estar danificado e sem previsão de concerto.

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.

Tabela 9: Análise visual do processo de Destilação Simples e Fracionada e do teste qualitativo para presença de formaldeído.

Efluente	Volume utilizado		Foto	Teste Qualitativo positivo para aldeído e carbonila	Resíduo do Balão após a destilação
	Volume Inicial	Volume Destilado (Final)	Efluente recuperado		
Efluente Bruto Destilação Simples	250 ml	240 ml			
Efluente Coagulado Destilação Simples	250 ml	230 ml			
Efluente Bruto Destilação Fracionada	250 ml	210 ml			
Efluente Coagulado Destilação Fracionada	250 ml	206 ml			

Os resíduos que foram provenientes da destilação também foram analisados, os mesmos foram diluídos a 100 mL com água destilada e analisados em relação a carga orgânica presente (COT), Tabela 10.

Tabela 10: Análise de COT do resíduo oriundo de destilação Simples e Fracionada.

Resíduos	COT (mg/L)
Efluente Bruto Destilação Simples	35.030
Efluente Coagulado Destilação Simples	27.740
Efluente Bruto Destilação Fracionada	25.070
Efluente Coagulado Destilação Fracionada	22.020

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.

Segundo Silva et al. (2014), mantendo-se a temperatura de destilação na faixa de 100 a 110º C, é possível evaporar apenas o formol. No entanto, quando aquecido e em contato com oxigênio, este tende a se decompor a ácido fórmico, um gás altamente corrosivo. No estudo em questão a faixa de temperatura empregada foi entre 90 e 100 ºC.

Apesar da destilação se mostrar um processo um pouco demorado, ela se mostra uma das alternativas mais viáveis para o tratamento deste tipo de efluente, uma vez que permite a recuperação do formol presente no mesmo e, consequentemente, sua reutilização como conservante.

Além do mais como relata Limberger (2011), o efluente gerado após a destilação torna-se novamente uma opção para novas utilizações em conservação de peças anatômicas, não sendo descartado incorretamente.

Já o resíduo gerado ao final da destilação, a matéria orgânica que fica retida ao final do processo, esta deve ter também seu destino correto, para que a mesma não venha a prejudicar o meio ambiente após o seu descarte, visto que é basicamente composta por tecidos, fibras e gorduras de origem humana. Assim sendo, deve-se buscar na legislação vigente a maneira correta para seu descarte.

Deste modo, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) nº306 (2004) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº358 (2005), todos os resíduos que são oriundos do serviço de saúde são classificados de acordo com grupos de risco, e cada um destes grupos exige cuidados específicos. Deste modo o lodo gerado após a destilação, a matéria orgânica retida no balão de destilação, a qual é oriunda das peças anatômicas e cadáveres acondicionados no formaldeído, que são basicamente restos de pele, tecidos dentre outros, é classificada no grupo A, que são todos os resíduos que possam ter a presença de agentes biológicos, e por isso apresentar risco de infecção. E dentro do grupo A, o resíduo gerado ao final do processo de destilação se enquadra em um A5, sendo assim seu destino é sempre a incineração, conforme a ANVISA 305 (2002).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quando analisamos o efluente contendo formaldeído, oriundo do laboratório de anatomia da Uri Erechim, fica nítido a necessidade de um melhor gerenciamento do mesmo, pois além de ser descartado para uma empresa especializada para o seu tratamento o mesmo pode ser reutilizado ou tratado na própria universidade.

Com os resultados obtidos nos ensaios realizados, tanto antes ou após o seu tratamento com diferentes métodos, foi possível verificar que a grande maioria dos tratamentos propostos não trataram eficientemente o efluente contendo formaldeído, os tratamentos apenas reduziram os valores de alguns parâmetros, nada que tenha sido muito significante para que o efluente seja descartado sem agredir o meio ambiente, então nenhum dos métodos se mostrou satisfatoriamente eficiente.

Em sua grande maioria, os resultados obtidos foram muito pequenos, quando comparamos os resultados do efluente bruto e do efluente após o tratamento proposto, como podemos observar na tabela abaixo.

Tabela 11: Resultados dos parâmetros de todos os tratamentos realizados.

PARÂMETRO	UNIDADE	INICIAL	FINAL
pH Bruto	-	4,32	4,32
pH tratado	-	4,32	3,92
Demanda Química de Oxigênio	mg/L	91.775	-
Cor	Pt mg/L	5.025	-

Turbidez	NTU	550	-
Carbono Orgânico Total Bruto (pH 4,32)	mg/L	13.900	13.900
COT Tratado com Metabissulfito de sódio (pH 3,92)	mg/L	13.900	13.473
COTotal Tratado c/ Metabissulfito de sódio (pH 11/7)	mg/L	13.900	13.673
COT Tratado c/ Metabissulfito de sódio (pH 3,81) coagulado	mg/L	13.900	12.046
Nitrogênio Total	mg/L	9.762	-
COTotal Tratado c/ Metabissulfito de Sódio (pH 11/7) coagulado	mg/L	13.900	13.316
Carbono Orgânico Total Coagulado ($FeCl_3$)	mg/L	13.900	11.173
Carbono Orgânico Total Coagulado ($Al_2(SO_4)_3$)	mg/L	13.900	10.983
Processo Fenton com Ozônio	mg/L	-	11.467
Processo Fenton com Ferro	mg/L	-	6.408
Resíduo Destilação Simples Efluente Bruto	mg/L	-	35.030
Resíduo Destilação Simples Efluente Coagulado	mg/L	-	27.740
Resíduo Destilação Fracionada Efluente Bruto	mg/L	-	25.070
Resíduo Destilação Fracionada Efluente Coagulado	mg/L	-	22.020

Notamos em alguns valores de Carbono Orgânico Total, que houve uma redução no valor do mesmo em alguns tratamentos, porém mesmo acontecendo tal redução o efluente não se encontra apto a ser descartado, porque o valor para descarte sem agredir o meio ao qual for descartado é abaixo de 3.000 mg/L.

8. CONCLUSÃO

Perante a grande diversidade de produtos químicos presentes no mundo, é necessário sempre buscar alternativas e novas tecnologia para um tratamento correto, limpo e sua recuperação e reciclagem ocorra.

Para tanto a metodologia proposta pela invenção patenteada, a qual se apresenta como uma solução para o tratamento de efluentes que contem formaldeído mostrou-se eficiente em termos de que a mesma transforma o formol presente em outro composto, porém não viabiliza o descarte deste resíduo, porque a metodologia não remove a carga orgânica do efluente, além do mais demonstra que o que era passível de coagulação sem algum tipo de tratamento, com o tratamento proposto, reduz a eficiência da coagulação. Quando se descarta tal resíduo num corpo receptor, nada impede que o processo seja revertido, porque a maioria dos processos redox são reversíveis. Como o corpo receptor geralmente é um rio, o mesmo possui pH em torno de 6,4 podendo variar, e existe a presença de oxigênio em abundancia, sendo ssim a probabilidade de que o composto que o metabissulfito de sódio gerou seja transformado novamente mediante oxidação, voltando a forma de formaldeído, é grande.

Os métodos de tratamento de Processos Oxidativos Avançados propostos pelo trabalho como uma alternativa de tratamento também não se mostraram eficientes na remoção de carga orgânica do efluente, não permitindo o descarte deste efluente em corpos hídricos.

O tratamento com ozônio não se mostrou eficiente para a remoção da carga orgânica ou transferência do formaldeído presente no efluente. O processo Fenton proporcionou a remoção da carga orgânica, porém a sua redução foi muito pequena e demandaria uma quantidade maior de peróxido de hidrogênio para o tratamento, se tornando uma alternativa cara e de pouca eficiência.

A metodologia que se mostrou mais viável para o tratamento foi a destilação, pois na mesma ocorreu a recuperação do formaldeído de uma forma limpa e passível de reutilização em novos processos, se tornando assim uma alternativa limpa e segura que promove a reutilização do formaldeído, e evita o descarte, minimizando impactos ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. O. **Recuperação de compostos orgânicos voláteis (covs) emitidos no processo de produção de tubos fotorreceptores orgânicos.** 2005. 160 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/21608/1/dis_alberto_o_de_almeida.pdf>. Acesso em: 11/12/2018.

ANDREOZZI, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis Today, [s.l.], v. 53, n. 1, p.51-59, 15 out. 1999. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00102-9.

ANVISA – **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada da ANVISA** – RDC 50, 2002. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2002/50_02rdc.pdf> Acesso em: 22/08/2019.

ARAUJO, A. L. P.; COSSICH, E.. S.; TAVARES, C. R. G.. **Remoção de DQO de Efluente de Indústria de Celulose e Papel empregando Reagente Fenton.** Scientia Plena, Sergipe, v. 5, n. 7, p.1-9, 30 jul. 2009.

BARBUSINSKI, K. **Fenton Reaction - Controversy Concerning the Chemistry**. Ecological Chemistry and Engineering S, v. 16, n. 3, 2009.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n°430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n°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 09/08/2017.

BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS / Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde.** – Brasília: Funasa, 2014. Disponível em: < http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manualcont_quali_agua_tecnicos_trab_emetas.pdf> Acesso em: 19/09/2017.

BOKARE, A.D.; CHOI, W. **Review of iron-free Fenton-like systems for activating H2O2 in advanced oxidation processes.** Journal of Hazardous Materials, v. 275, p. 121–135, 2014.

CAMPOS, V. M.; BRITO, N. N. Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando Coagulação/Floculação e Fenton. Revista de Química Industrial, v. 82, n. 743, 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, Erechim, 2017.

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: 25/06/2017.

COLETTI, G. F. **Recuperação de solventes orgânicos no CENA/USP:** diagnóstico, avanços e eficiência ambiental. 2016. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química na Agricultura e no Ambiente, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016. Disponível em: <file:///C:/Users/Gian%20N/Downloads/GuilhermeFurlanColetti_Revisada.pdf>. Acesso em: 10/12/2018.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 358, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35805.pdf> Acesso em: 22/05/2019.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, RiMa, 498 p., 2003.

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. 168 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Campinas - Sp, 2007.

FRANCO, E. S. **Avaliação da Influência dos Coagulantes Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico na Remoção de Turbidez e Cor da água Bruta e sua Relação com sólidos na geração de lodo em estações de tratamento de água.** 2009. 207 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - Mg, 2009. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2201>. Acesso em: 25/06/2017.

GARCIA, A. **Estudo de tratabilidade de efluentes líquidos gerados das análises de espectrometria de absorção atômica.** 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul Centro de Ciências Exatas e Tecnologia Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Campo Grande - MS, 2012. Disponível em: <http://200.129.202.51:8080/jspui/bitstream/123456789/1678/1/Aline Garcia.pdf>. Acesso em: 09/08/2017.

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, 1: 1-2, 2013. Disponível em:

GUIMARÃES, J. R. et al. **Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes.** Journal Of Environmental Management, [s.l.], v. 107, p.96-101, set. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.024.

GUO, J. S.; ABBAS, A. A.; CHEN, Y.P.; LIU, Z. P.; FANG, F.; CHEN, P., Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. Journal of Hazardous Materials. v.178, p.699-705, 2010.

HENRIQUE, I. N. et al. **Remoção biológica de fósforo em reatores em bateladas sequenciais com diferentes tempos de retenção de sólidos**. Engenharia Sanitária Ambiental, Campina Grande, v. 15, n. 2, p.197-204, jun. 2010.

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

HU, Z.; LOTTI, T.; KREUK, M.; KLEERBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M; KRUIT, J.; JETTEN, M. S. M.; KARTAL, B. **Nitrogen removal by a nitritation-anammox bioreactor at low temperature.** Applied and Environmental Microbiology, v. 79, n. 8, p. 2807-2812, 2013.

IARC, Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2006). **Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans,** 88, 1.

INCA – INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER – **Formol ou Formaldeído**. 2018. Disponível em: < http://www1.inca.gov.br/impressao.asp?op=cv&id=795>. Acesso em: 17/01/2018.

JARDIM, W.F., **Fotocatálise: aplicações ambientais,** Instituto de Química, UNICAMP, 1996.

JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. *Histologia básica.* 8. ed. 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 yeastbioaugmented activated sludge**. Biodegradation, v. 13, p. 91-99, 2002.

KUNZ, A. et al. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, Campinas, v. 25, n. 1, p.78-82, jun. 2002.

LANGE, L. C. et al. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de fenton**. Engenharia Sanitária Ambiental, Minas Gerais, v. 11, n. 2, p.175-183, jun. 2006.

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: 15/07/2018.

LEVADA, J. **Gestão e gerenciamento de resíduos químicos e aplicações da tecnologia de destilação na recuperação de solventes orgânicos:** estudo de caso da reciclagem do xileno. 2008. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de QuÍmica, Universidade de SÃo Paulo, SÃo Carlos, 2008. Disponível em: <file:///C:/Users/Gian%20N/Downloads/JulianaLevada.pdf>. Acesso em: 09/02/2019.

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

MORAIS, W. de O.; BRITO, N. N. de. **Tratamento de efluente de indústria cosmética via reagente de fenton.** Revista de Química Industrial, Goiânia, v. 84, n. 11, p.52-68, nov. 2016.

MOUSSAVI, G.; YAZDANBAKHSH, 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, [s.l.], v. 171, n. 1-3, p.907-913, nov. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.090.

NUMES, J.A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais** – 2ª ed. – Aracaju – ed. J. Andrade – 1996.

OLIVEIRA, D. M.; LEÃO, M. M. D. **Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de fenton.** Química Nova**,** Belo Horizonte, v. 32, n. 9, p.282-286, 10 nov. 2009.

OLIVEIRA, S.; ZAITA, M. **Gerenciamento de solução de formol em laboratórios de anatomia.** Rev. Bras. De Ciências Ambientais, São Paulo, 2005.

OLIVEIRA, S. V. W. B. de. **Avaliação da degradação e toxicidade de formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo.** 2001. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-29032007-104904/pt-br.php>. Acesso em: 05/02/2019.

OTT, M.; SCHOENMAKERS, H.; HASSE, H. **Distillation of formaldehyde containing mixtures:** laboratory experiments, equilibrium stage modeling and simulation. Chemical Engineering And Processing: Process Intensification, [s.l.], v. 44, n. 6, p.687-694, jun. 2005. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2003.09.011.

PAWAR, V.; GAWANDE, S**. An overview of the Fenton process for industrial wastewater.** IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering, p. 127-136. 2015.

PEREIRA, M. C.; MIRANDA, C. A.; SOUZA, P. S.; BRITO, N. N. **Reagente de Fenton para remediação de resíduos líquidos contendo mistura de corantes têxteis e condicionadores capilares**. Química Têxtil, v. 41, p. 16-33, 2017.

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: 19/02/2019.

PEREIRA, N. S. **Degradação anaeróbica de formaldeído em reator operado em bateladas sequências contendo biomassa imobilizada**. Tese de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2007.

PEREIRA, N.S.; ZAITA, M. **Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor**. Journal of Hazardous Materials, 2008.

RAMOS, M. L. **Avaliação de diferentes fixadores na qualidade histológica de tecidos previamente plastinados.** 2018. 59 f. Tese (Doutorado) - Curso de Medicina Veterinária, Veterinária, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018. Disponível em: <http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/22382/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28/01/2019

REINHARDT, P.A.; LEONARD, K.L; ASHBROOK, P.C **Pollution prevention and waste minimization in laboratories.** Florida: CRC Press, Inc, 2000, 465p.

RIBEIRO, A.R.; NUNES, O.C.; PEREIRA, M.F.R.; SILVA, A.M.T. **An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU**. Environment International,v. 75, p. 33–51, 2015.

RICHTER, C.A. e AZEVEDO NETTO, J.M.. **Tratamento de Água**. Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1991.

ROITMAN, V. **Curso de formação de operadores de refinaria:** Operações Unitárias. Curitiba: PETROBRAS: UnicenP, 2002. 50 p. Disponível em: <https:>//www.dequi.eel.usp.br/ ~felix/OU_Petrobras.pdf>. Acesso em: 11/11/2018.

ROSENBROCK, L. C. C. **Estudo da degradação de formaldeído por processo fenton.** 2016. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Qímica, Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Sc, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/167682>. Acesso em: 14 jul. 2017.

SILVA, N. G. da et al. **Estudo de alternativas para o tratamento do resíduo de glicerina e formol proveniente de processos de conservação morfológica.** In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 2014, Belo Horizonte/MG. Ibeas – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2014. p. 1 - 6. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/I-014.pdf>. Acesso em: 22/02/2019.

SILVA, M. G. da., **Tratamneto de Efliuentes 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/bitstream/handle/UNISINOS/4950/Michele+Goulart+da+Silva_.pdf;jsessionid=8586CA8C74EBC09516D78A4E82C7310F?sequence=1>. Acesso em: 20/06/2018.

SILVA, P. **Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. 2007. Dissertação de Doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, 2007. Disponível em: < https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/9811> Acesso em: 15/01/2018.

SILVEIRA, J. G. **Avaliação de processos oxidativos avançados (poas) no tratamento de efluentes contendo biodiesel gerados no laboratório de pesquisa do nucbio/fequi.** 2017. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia QuÍmica, Universidade Federal de UberlÂndia, Uberlândia, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/20882/3/Avaliac%CC%A7a%CC%83oProcessosOxidativos.pdf>. Acesso em: 25/11/2018.

TEIXEIRA, C. P., B., A.; JARDIM, W., F., **Processos oxidativos avançados.** Caderno temático. v. 3. Instituto de Química UNICAMP, Campinas, 2004.

US PEROXIDE. **Formaldehyde oxidation**. Disponível em: < http://www.h2o2.com/industrial/applications.aspx?pid=109&name=Formaldehyde-Oxidation >. Acesso em: 26/01/2019.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. **A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment.** Environmental Chemical Engineering, v.4, p. 762–787, 2016.

Wheeler, S. P.; Bryan, T. R. **Method of neutralizing Aldehyde-Containing Waste Waters and The Like**. EUA nº 55453366, 10 mar. 1995, 13 ago. 1996. Disponível em: < https://patentimages.storage.googleapis.com/fd/87/81/4eb322751e5441/US5545336.pdf> Acesso em: 19/09/2017.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION – **Formaldehyde. Copenhagen**: Regional Office for Europe. Copenhagen, Denmark, 2001. Disponível em: < https://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad40.pdf>. Acesso em: 09/02/2018.