

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR PROCESSO FENTON

LIGIA CLEIA CASAS ROSENBROCK



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LIGIA CLEIA CASAS ROSENBROCK

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO
POR PROCESSO FENTON**

Florianópolis – SC

2016

LIGIA CLEIA CASAS ROSENBROCK

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO
POR PROCESSO FENTON**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientadora:

Prof. Dr^a. Cristiane Luisa Jost

Florianópolis – SC

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
Programa de Geração Automática
Biblioteca Universitária da UFSC.

Rosenbrock, Ligia Cleia Casas

Estudo da degradação de formaldeído por processo Fenton /
Ligia Cleia Casas Rosenbrock ; orientador, Cristiane Luisa
Jost - Florianópolis, SC, 2016.
100 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

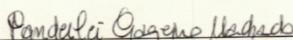
1. Química. 2. Reação Fenton. 3. Formaldeído. 4.
Tratamento de Resíduos. 5. POA. I. Jost, Cristiane Luisa.
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Química. III. Título.

LIGIA CLEIA CASAS ROSENBROCK

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR PROCESSO FENTON

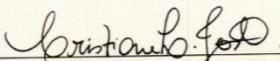
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 21 de março de 2016.

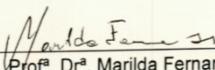


Vanderelei Gageiro Machado
(Coordenador do Programa)

Banca Examinadora



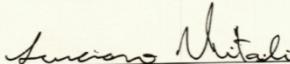
Prof.ª Dr.ª Cristiane Luisa Jost
(Orientadora)



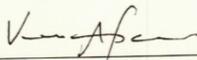
Prof.ª Dr.ª Marilda Fernandes



Prof. Dr. Nito Angelo Debacher



Prof. Dr. Luciano Vitali



Prof.ª Dr.ª Vera Lúcia Frescura Bascuñan

Este trabalho é dedicado:
Ao meu esposo Enio.
Aos meus pais Clarinda e Eulálio.

In memoriam:
Aos meus avós Maria e Hernandes.

AGRADECIMENTOS

Aos membros da Banca Examinadora principalmente ao Prof. Dr. Nito Angelo Debacher, por ser conselheiro e incentivador deste projeto e por sua dedicação constante na gestão e tratamento de resíduos químicos do Departamento de Química da UFSC,.

A Claudia Machado que, preocupada com os resíduos de formol gerados no laboratório LAPAD / UFSC onde trabalha, solicitou ao departamento de química a possibilidade de um tratamento para os referidos resíduos, razão do desenvolvimento deste trabalho.

A Prof. Dr^a. Cristiane Luisa Jost, minha orientadora.

A Prof. Ariane Laurenti e aos amigos Renata, Sara, Carlos, Bruno, Júlia, Bruna; do Projeto Gestão dos Resíduos Químicos e Especiais na UFSC, que me proporcionaram experiência importante para o planejamento e conclusão deste trabalho.

A Prof. Dr^a. Sonia de Oliveira (USP / RP), aos químicos Danilo e Adriano do LRQ / USP / RP, por terem disponibilizado informações técnicas e científicas na área de tratamento de resíduos de laboratório e por terem fornecido procedimentos e reagentes utilizados neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère, meu orientador no primeiro ano de mestrado.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química / UFSC, especialmente aos professores de Química Analítica e aos colegas técnicos de laboratório: Natália, Gelson, Salete; pela convivência, incentivo e bom relacionamento diário que torna o trabalho agradável e produtivo.

Nosso planeta, pulsando com incontáveis formas de vida, flutua precariamente num cosmo hostil. Somos preciosos por sermos raros (...) Nossa solidão cósmica deveria incitar o desejo de agirmos, e o quanto antes, para proteger o que temos. A vida na Terra continuará sem nós. Mas nós não podemos continuar sem a Terra (...) Basta olhar em torno, para a situação delicada em que se encontra o nosso planeta, para constatar que tempo é um luxo que não temos (...) A coexistência do nosso poder destrutivo com a fragilidade do nosso planeta é precária. A humanidade encontra-se numa encruzilhada. As decisões que tomaremos nas próximas décadas definirão o futuro da nossa espécie e o da nossa casa planetária. Apesar de a estrada ser longa, o primeiro passo é simples: entender que nada é mais importante do que a preservação da vida.

Marcelo Gleiser, “**A criação imperfeita**, cosmos, vida e o código oculto da natureza”, 2010.

RESUMO

A reação de oxidação de um composto orgânico utilizando íons Fe (II) e peróxido de hidrogênio em meio ácido, conhecida como reação Fenton, atualmente é utilizada como uma tecnologia para tratamento de efluentes por Processos Oxidativos Avançados (POA). Este trabalho descreve um estudo sobre a reação Fenton e sua aplicação na degradação de formaldeído (formol), apresentando resultados experimentais obtidos com soluções de formol e amostras de resíduos. Formol ou formalina é uma solução com 37% em massa de formaldeído, um agente reconhecidamente cancerígeno em humanos. Estudos sobre gerenciamento e tratamento de seus efluentes são de grande importância para a saúde humana. A quantificação de formaldeído por espectrometria de absorção molecular no visível foi testada por dois métodos disponíveis na literatura. As reações de formaldeído com dicromato de potássio em meio ácido e com iodo em meio alcalino também foram estudadas como alternativa de quantificação de formaldeído. Os testes quantitativos foram avaliados considerando as condições de facilidade operacional e o uso de reagentes de menor custo e de menor impacto ambiental. Com a aplicação da reação Fenton em amostras de solução de formol (concentração inicial de formaldeído $40,0 \text{ g.L}^{-1}$), obteve-se 42% de degradação para formaldeído usando 1,0 g de sulfato ferroso e 20 mL de peróxido de hidrogênio 15% a cada litro tratado. Com a aplicação da reação Fenton em amostra de resíduo (concentração inicial de formaldeído $34,4 \text{ g.L}^{-1}$), obteve-se 95,3% de degradação para formaldeído usando 4,3 g de sulfato ferroso e 60 mL de peróxido de hidrogênio 15% a cada litro tratado.

Palavras-Chave: Formaldeído, formol, reação Fenton, tratamento de resíduos, processos oxidativos avançados, degradação.

ABSTRACT

The oxidation reaction of an organic compound used Fe (II) ions and hydrogen peroxide in an acidic medium, known as Fenton reaction, is currently used as a technology for wastewater treatment by Advanced Oxidation Process (AOP). This work describes a study of the Fenton reaction and its application in degradation of formaldehyde (formalin), with experimental results obtained with formaldehyde solutions and waste samples. Formalin is a solution with 37% by weight of formaldehyde, a known human carcinogen. Studies on management and treatment of their effluents are of great importance to human health. The quantification of formaldehyde by molecular absorption spectroscopy was tested by two methods available in the literature. The reactions of formaldehyde with potassium dichromate in an acid medium and with iodine in alkaline medium were also studied as an alternative for the quantification of formaldehyde. Quantitative tests were evaluated considering the operational conditions and the use of lower cost reagents, with less environmental impact. With the application of the Fenton reaction in formaldehyde solution samples (initial concentration of formaldehyde 40.0 g.L^{-1} , volume: 1L), 42% degradation for formaldehyde was obtained by; using 1.0 g of ferrous sulfate and 20 ml of hydrogen peroxide (15%). With the application of the Fenton reaction in the residue sample (initial concentration of formaldehyde 34.4 g.L^{-1} , volume: 1L), 95.3% degradation for formaldehyde was obtained by; using 4.3 g of ferrous sulfate and 60 ml of hydrogen peroxide (15%).

Keywords: formaldehyde, formalin, Fenton reaction, waste treatment, advanced oxidation processes, degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Propriedades físico-químicas do formaldeído	7
Figura 2.	Produção de Formaldeído	10
Figura 3.	A estratificação de um lago, espécies em cada camada	19
Figura 4.	Degradação de Formaldeído e Metanol	20
Figura 5.	Estrutura da amilose e do complexo amilose-iodo	25
Figura 6.	Degradação de amostras de resíduos de formol	38
Figura 7.	Sistema de foto degradação por irradiação solar	39
Figura 9.	Esquema de sistema de tratamento de efluente RAHLF	41
Figura 10.	Esquema para degradação de Agrotóxicos	43
Figura 11.	Detalhes construtivos da câmara UV	49
Figura 12.	Preparação da solução estoque de formaldeído	50
Figura 13.	Preparação da solução estoque de formol	51
Figura 14.	Preparação da solução padrão e das amostras	54
Figura 15.	Preparação das soluções de formol	58
Figura 16.	Preparação das amostras 1 a 8 (Exp. Fenton 01)	60
Figura 17.	Procedimento de neutralização (Exp. Fenton 01)	61
Figura 18.	Adição de reagentes Fenton nas amostras de formol	62
Figura 19.	Tratamento preliminar nas amostras de resíduos	63
Figura 20.	Procedimento de neutralização do processo Fenton	64
Figura 21.	Titulação com cromato de potássio	76
Figura 22.	Curva de calibração (método HANTZSCH)	77
Figura 23.	Curva de calibração (MÉTODO BAILEY & RANKIN)	78
Figura 24.	Absorbância para o complexo iodo-amido	79
Figura 25.	Curva de calibração (reação com iodo)	79
Figura 26.	Percentual de formaldeído degradado após a reação	81
Figura 27.	Concentração de formaldeído - exp. Fenton Resíduo 01	86
Figura 28.	Concentração de formaldeído - exp. Fenton Resíduo 02	88
Figura 29.	Atividades que complementam o trabalho	93

LISTA DE QUADROS

Quadro1.	Caracterização do líquido de preservação de cadáveres	7
Quadro 2.	Produção de formaldeído por Regiões (mil toneladas)	11
Quadro 3	Padrões de efluentes para compostos orgânicos RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011	14
Quadro 4.	Métodos de amostragem do formaldeído	16
Quadro 5.	Equipamentos de medição automática do formaldeído	16
Quadro 6.	Classificação de métodos para quantificação de formaldeído	17
Quadro 7.	Principais Agentes Oxidantes	22
Quadro 8.	Potencial padrão de redução dos principais agentes POA	27
Quadro 9.	Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (POA)	27
Quadro 10.	Possibilidade de oxidação por reagentes Fenton	34
Quadro 11.	Experimento Fenton 02: aplicação da reação Fenton em solução de formol 8,0 g.L ⁻¹ . Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento	66
Quadro 12.	Experimento Fenton 03: aplicação da reação Fenton em solução de formol 40,0 g.L ⁻¹ . Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento	67
Quadro 13.	Experimento Fenton resíduo 01: aplicação da reação Fenton em amostra de resíduo LAPAD. Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento	69
Quadro 14.	Experimento Fenton resíduo 02: aplicação da reação Fenton em amostra de resíduo LCM. Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento	72
Quadro 15.	Experimento Fenton resíduo 03: aplicação da reação Fenton em amostras de resíduos. Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento	75
Quadro 16.	Massa de formaldeído degradado - Exp. Fenton 02	83
Quadro 17.	Massa de formaldeído degradado - Exp. Fenton 03	84
Quadro 18.	Massa de formaldeído degradado – Exp. Fenton Resíduo 01 e Exp. Fenton Resíduo 02	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Reagentes Fenton	46
Tabela 2.	Outros reagentes utilizados	47
Tabela 3.	Instrumentos utilizados	48
Tabela 4.	Titulação de formaldeído com cromato de potássio	52
Tabela 5.	Titulação de formol com cromato de potássio	52
Tabela 6.	Curva de calibração e amostra (MÉTODO BAILEY & RANKIN)	55
Tabela 7.	Curva de calibração e amostra (MÉTODO HANTZSCH)	56
Tabela 8.	Preparação das amostras 1 a 8 (Exp. Fenton 01)	60
Tabela 9.	Experimento Fenton Resíduo 01, Amostra Resíduo LAPAD, Vol. 1000 mL	68
Tabela 10.	Experimento Fenton Resíduo 02, Amostra Resíduo LCM - Vol. 1000 mL	71
Tabela 11.	Experimento Fenton Resíduo 03, Amostras LAPAD e LCM	74
Tabela 12.	Resultados para a quantificação de formaldeído em formol	80
Tabela 13.	Resultados do Exp. Fenton 02 - Amostra: Formol Conc. $8,0 \text{ g.L}^{-1}$	83
Tabela 14.	Exp. Fenton 03 - Amostras: Formol $40,0 \text{ g.L}^{-1}$, V.400mL	84
Tabela 15.	Exp. Fenton Resíduo 01: Amostra Resíduo LAPAD Vol. 1000 mL	85
Tabela 16.	Exp. Fenton Resíduo 02: Amostra Resíduo LCM - Vol. 1000 mL	87
Tabela 17.	Experimento Fenton Resíduo 03: Amostras Resíduos LAPAD e LCM	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAS - *Chemical Abstracts Service*.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente.

COT – Carbono Orgânico Total.

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio.

DQO - – Demanda Química de Oxigênio.

FISPQ - Ficha de Segurança de Produto Químico.

IARC -*International Agency for Research on Cancer*.

INCA - Instituto Nacional do Câncer.

LAPAD – Lab. de Biologia e Cultivo de Peixes de Água Doce / UFSC.

LCM - Laboratório de Camarões Marinhos / UFSC.

LRQ - Laboratório de Resíduos Químicos.

POA - Processos Oxidativos Avançados.

RAHLF - Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo.

UV - Irradiação eletromagnética ultravioleta.

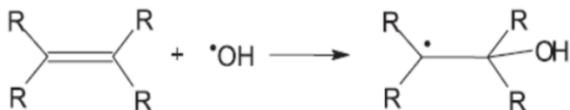
WHO - *World Health Organization*.

LISTA DE EQUAÇÕES

(1)	$2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{Pt}]{\Delta} 2\text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	10
(2)		18
(3)	$2 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) \xrightarrow{\text{bactérias}} \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	19
(4)	$\text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	20
(5)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1,77 \text{ V}$	22
(6)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad E^0 = -0,15 \text{ V}$	22
(7)	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	23
(8)	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	23
(9)	$2\text{HCO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOONa} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	23
(10)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1,51 \text{ V}$	23
(11)	$5\text{H}_2\text{CO} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{HCOOH} + 3\text{H}_2\text{O}$	23
(12)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1,33 \text{ V}$	23
(13)	$3\text{H}_2\text{CO} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{HCOOH} + 5\text{H}_2\text{O}$	24
(14)	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^- \quad E^0 = 0,53 \text{ V}$	24
(15)	$\text{HCHO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{HCOOH} + 2\text{HI}$	25
(16)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	28
(17)	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	29
(18)	$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{poluentes oxidados}$	29
(19)	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	29
(20)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeOOH}^{2+} + \text{H}^+$	29
(21)	$\text{FeOOH}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot$	29
(22)	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	29
(23)	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	29

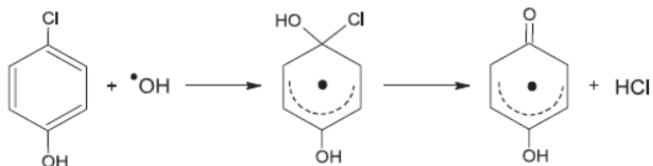


(27)



30

(28)



31



SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2.	OBJETIVOS	5
2.1	OBJETIVO GERAL	5
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	FORMALDEÍDO E FORMOL	6
3.2	PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO FORMALDEÍDO	9
3.2.1	PROCESSO INDUSTRIAL	12
3.3	TRATAMENTO DE EFLUENTES	10
3.3.1	TRATAMENTO BIOLÓGICO	12
3.3.2	TRATAMENTO EM ESCALA DE BANCADA	14
3.4	MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO	15
3.4.1	MÉTODO MERCKOQUANT	17
3.4.2	MÉTODO HANTZSCH (NASH, 1953)	18
3.4.3	MÉTODO BAILEY & RANKIN (1971)	18
3.5	PROCESSOS DE OXIDAÇÃO	19
3.5.1	REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS	19
3.5.2	OXIDAÇÃO DE METANOL E FORMALDEÍDO	20
3.5.3	OXIDAÇÃO QUÍMICA APLICADA AO TRATAMENTO DE EFLUENTES	20
3.5.4	AGENTES OXIDANTES	21
3.5.4.1	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	22
3.5.4.2	PERMANGANATO DE POTÁSSIO	23
3.5.4.3	CROMATO DE POTÁSSIO	23
3.5.4.3	iodo	24
3.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	26
3.6.1	O PROCESSO FENTON	28
3.6.2	USOS DO PROCESSO FENTON	32
3.6.3	LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE FENTON	33
3.6.4	OUTRAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO FENTON	35
3.6.5	DEGRADAÇÃO DE FORMOL POR PROCESSO FENTON	38
3.6.6	DEGRADAÇÃO DE FORMOL POR PROCESSO BIOLÓGICO	40
3.6.7	DEGRADAÇÃO DE OUTROS COMPOSTOS POR FENTON	42

4.	PARTE EXPERIMENTAL	45
4.1	REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS	45
4.2	MATERIAIS E VIDRARIAS	48
4.3	INSTRUMENTAÇÃO	48
4.4	METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DE FORMALDEÍDO	50
4.4.1	TITULAÇÃO COM CROMATO DE POTÁSSIO	50
4.4.2	QUANTIFICAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO VISÍVEL	53
4.4.3	MÉTODO BAILEY & RANKIN (1971)	54
4.4.4	MÉTODO HANTZSCH (NASH, 1953)	56
4.4.5	REAÇÃO DE FORMALDEÍDO COM IODO	57
4.5	METODOLOGIA DE APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON	58
4.5.1	EXPERIMENTO FENTON 01: ESTUDO DOS AGENTES OXIDANTES	59
4.5.2	EXPERIMENTO FENTON 02: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM SOLUÇÃO DE FORMOL 8,0 g.L ⁻¹	65
4.5.3	EXPERIMENTO FENTON 03: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM SOLUÇÃO DE FORMOL 40,0 g.L ⁻¹	65
4.5.4	EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 01: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRA DE RESÍDUO LAPAD	68
4.5.5	EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 02: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRA DE RESÍDUO LCM	71
4.5.6	EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 03: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRAS DE RESÍDUOS	74

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1	DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR TITULAÇÃO COM CROMATO DE POTÁSSIO	76
5.2	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO VISÍVEL	77
5.2.1	MÉTODO HANTZSCH	77
5.2.2	MÉTODO BAILEY & RANKIN (1971)	78
5.2.3	REAÇÃO DE FORMALDEÍDO COM IODO EM MEIO ALCALINO	79
5.2.4	QUANTIFICAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM FORMOL	80
5.3	APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON	81
5.3.1	EXPERIMENTO FENTON 01: ESTUDO DOS AGENTES OXIDANTES	81
5.3.2	EXPERIMENTO FENTON 02: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM SOLUÇÃO DE FORMOL 8,0 g.L ⁻¹	82
5.3.3	EXPERIMENTO FENTON 03: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM SOLUÇÃO DE FORMOL 40,0 g.L ⁻¹	83
5.3.4	EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 01: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRA DE RESÍDUO LAPAD	85
5.3.5	EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 02: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRA DE RESÍDUO LCM	87
5.3.6	EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 03: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRAS DE RESÍDUOS	90
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
7.	TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS NESTE TRABALHO	92
8.	PERSPECTIVAS FUTURAS	93
9.	REFERÊNCIAS	94
	ANEXO	100

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Estudos relacionados a formaldeído são de grande importância para a saúde humana. Desde 1969, a *International Agency for Research on Cancer* (IARC), desenvolve um programa sobre a avaliação do risco carcinogênico dos produtos químicos para os seres humanos, envolvendo a produção de monografias para avaliação crítica e uma classificação de produtos químicos; no Grupo 1 desta classificação estão listados 118 agentes considerados carcinogênicos para humanos. Em julho de 2004, a IARC classificou formaldeído como carcinogênico (Grupo 1), portanto o formaldeído é um agente reconhecidamente cancerígeno em humanos, e em relação ao câncer, não há níveis seguros de exposição (INCA, 2016).

O formol ou formalina é uma solução contendo 37% em massa de formaldeído e 1% de metanol. Formol diluído em água é tradicionalmente usado nos laboratórios de ensino, pesquisa e serviços de saúde para fixação e preservação de amostras de material biológico (tecidos ou células, vegetais, animais ou humanas). Esta atividade consome considerável quantidade de formaldeído, que após determinado tempo de uso precisará ser descartado como efluente nocivo.

Segundo OLIVEIRA e ZAIAT (2005) em escolas com cursos na área de saúde, o formaldeído é utilizado nos laboratórios ligados às áreas de anatomia e patologia. Grande parte dos laboratórios utiliza solução de formol a 10% em água de torneira (41 g.L^{-1} de formaldeído), resultando em Demanda Química de Oxigênio de cerca de 62 g.L^{-1} . Essa solução é descartada no esgoto de maneira diluída durante o processo de lavagem das peças para aulas de anatomia, e concentrada durante o escoamento dos tanques e recipientes para a troca do líquido na manutenção e limpeza.

Como desinfetante, uma solução de formol 0,5% inativa todas as espécies de microrganismos com tempo de contato variando entre 6 a 12 h. Devido às suas características tóxicas aos seres vivos e ao meio ambiente em geral, é necessário que seja realizado o gerenciamento de resíduos contendo formol, aplicando-se as três metas básicas da gestão de resíduos, “redução, reutilização e reciclagem”, para alcançar uma otimização de uso adequado. A redução pode ser conseguida pelo controle de qualidade da solução ou da redistribuição de peças nos tanques, fazendo monitoramentos constantes do pH e do teor de formaldeído (OLIVEIRA e ZAIAT, 2005).

O controle e monitoramento de pH são atividades operacionais simples, que podem ser facilmente realizadas com a utilização de um sistema tampão e com uso de eletrodo ou papel indicador de pH. Entretanto, o monitoramento da concentração de formaldeído apresenta dificuldades operacionais. Começando pelo fato de que a maioria dos métodos para determinação de formaldeído disponíveis são direcionados para detectar formaldeído gasoso disperso no ar, apresentando resultado insatisfatório para determinação de formaldeído em solução aquosa. Na literatura encontra-se um conjunto de métodos espectrofotométricos para determinar formaldeído em solução aquosa, que utiliza reagentes específicos e devem ser adaptados para cada caso em estudo, necessitando trabalho técnico especializado.

O método mais utilizado atualmente para a indicação de que a solução de formol não está mais com a concentração ideal de formaldeído é o aparecimento de fungos na superfície do líquido. Embora seja uma maneira indireta de indicação, é o único meio usado nos laboratórios para se concluir que a solução não está mais adequada e deve ser descartada, ocasionando também a possibilidade de perda das peças atacadas por fungos, que também devem ser descartadas por perderem a qualidade. A reutilização e a reciclagem

são práticas pouco difundidas, seriam possíveis com a recuperação de solução de escoamento com posterior filtração, clarificação, análise para determinação de formaldeído e ajuste da concentração (OLIVEIRA e ZAIAT, 2005).

Não havendo possibilidade de reutilizar a solução de formol, o que deve ser feito com este efluente nocivo?

A Secretaria da Saúde/SP e a *WORLD HEALTH ORGANIZATION* (WHO) recomendam desativar o formaldeído através de incineração, em fornos destinados para este tipo de operação, equipados com câmaras de lavagem de gases efluentes e aprovados por órgão competente. Considerando que os efluentes de formaldeído são soluções aquosas, para que possam ser incinerados é necessário que sejam dissolvidos ou misturados em solventes combustíveis em proporção adequada para atender as condições da operação do forno. Este procedimento não é coerente considerando o fato que “misturar resíduos” é uma operação de alto risco.

Optando-se por não enviar para incineração, quais seriam as alternativas de tratamento de efluentes contendo formaldeído?

Uma opção viável é o tratamento biológico. Para tornar possível o tratamento biológico, a concentração máxima de formaldeído recomendada é de aproximadamente $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, sendo necessário então fazer uma diluição do resíduo que geralmente apresenta concentração de 30 a 40 g.L^{-1} (OLIVEIRA e ZAIAT, 2005).

Outra possibilidade de tratamento de efluentes contendo formaldeído é a degradação por processo de oxidação. Estudar esta possibilidade é justamente a proposta deste trabalho aplicando o processo Fenton para obter oxidação química de formaldeído.

Na literatura o processo Fenton destaca-se como uma opção interessante, principalmente como etapa anterior ao processo biológico, para obter a degradação de concentração inicial de 30 a 40 g.L⁻¹ para concentração final de 1,5 g.L⁻¹.

Este trabalho abrange ações investigativas, educativas, e participativas sobre um problema relevante do cotidiano das atividades de laboratório, que expressa a ideia da educação como um processo de conscientização. Favorecendo obtenção de conhecimento, desenvolvimento de percepção crítica e mudança de atitude dos indivíduos. Considera-se que o desenvolvimento de uma consciência ambiental resultante da ação efetiva técnica do tratamento de resíduo realizado é ainda mais importante para a universidade como ação de educação ambiental, explorando seu potencial socioambiental no processo de formação do educando.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a reação química de formaldeído com sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, através de experimentos que possam contribuir para o desenvolvimento dos estudos do processo Fenton, como alternativa para tratamento de efluentes contendo formaldeído.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

(1) Estudar métodos para quantificação de formaldeído, considerando as melhores condições de facilidade operacional e o uso de reagentes de menor custo e de menor impacto ambiental.

(2) Estudar a reação Fenton em soluções de formaldeído para obter o melhor rendimento possível com menor consumo de reagentes.

(3) Aplicar o estudo da reação Fenton em resíduos contendo formol gerados no Laboratório de Biologia e Cultivo de Peixes de Água Doce - LAPAD - UFSC.

(4) Aplicar o estudo da reação Fenton em resíduos contendo formol gerados no Laboratório de Camarões Marinhos - LCM - UFSC.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FORMALDEÍDO E FORMOL

O formaldeído, também conhecido por aldeído fórmico, metanal, metilaldeído, óxido de metileno, oxometano e oximetileno; número CAS 50-00-0, fórmula CH_2O , é o composto mais simples da família dos aldeídos, tem massa molar $30,03 \text{ g.mol}^{-1}$, e é solúvel em água. Formaldeído é gasoso à temperatura ambiente, incolor, irritante com odor sufocante, pungente e característico (detectável mesmo em baixas concentrações); é inflamável reativo e polimeriza facilmente em condições normais de temperatura e pressão ambiente. É um composto utilizado mundialmente nas mais diversas áreas desde a saúde até a produção de materiais, principalmente resinas.

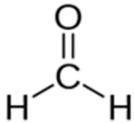
O formol ou formalina é uma solução contendo 37% em massa de formaldeído com um percentual de metanol para prevenir a polimerização. Esta solução apresenta-se como um líquido volátil, incolor, de odor irritante, de pH 4,3; caracteriza-se por ser um forte agente redutor. O formol é amplamente utilizado para fixação e preservação de amostras de material biológico (tecidos ou células, vegetais, animais ou humanas). Formol diluído de 8 a 10%, em água de torneira, é o líquido mais utilizado para a conservação de cadáveres e peças em laboratórios de anatomia. OLIVEIRA e ZAIAT (2005) publicaram um artigo sobre gerenciamento de soluções de formol e fizeram a determinação dos parâmetros para caracterização de formol (Quadro 1), coletado na Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto. A Figura 1 apresenta um resumo das características e propriedades do formaldeído.

Quadro 1. Caracterização do líquido de preservação de cadáveres.

Parâmetro	Unidade	Valor
Formaldeído	mg/L	32.362,6
DQO Bruta	mg/L	50.783,0
DQO Filtrada	mg/L	48.400,0
pH	mg/L	5,1
Sólidos Totais	mg/L	11.220,0
Sólidos Voláteis Totais	mg/L	7840,0
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	57,2
Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L	45,2

Fonte: OLIVEIRA e ZAIAT (2005)

Figura 1. Propriedades físico-químicas do formaldeído.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	
Formaldeído (metanal)	Ponto de fusão: -92 °C;
	Ponto de ebulição: 96 – 111 °C;
Fórmula molecular CH ₂ O	Pressão de vapor: 17,2mmHg a 20 °C;
Massa Molar 30,03g.mol ⁻¹	Densidade: 1,100 a 1,150 a 20 °C;
Chem. Abstr. Name:	pKa = 13,3 (25 °C); CAS 50-00-0
Formaldehyde	Synonyms:
IUPAC Systematic Name:	Formaldehyde, gas; formic aldehyde;
Methanal	methaldehyde; methyl aldehyde; methylene oxide; oxomethane; oxymethylene.

Fonte: FISPQ, IARC (2006).

O formaldeído atua como fixador interagindo com os aminoácidos lisina e arginina, não provoca precipitação de proteínas, não preserva gorduras livres, porém fixa lipídeos complexos, e provoca leve precipitação de outros constituintes celulares. O efluente gerado a partir de seu uso como conservantes pode conter até 10% em volume de formol, o que representa uma concentração de $40,33 \text{ g.L}^{-1}$ de formol. Este efluente representa grande preocupação ambiental para os centros de pesquisa das universidades (LIMBERGER, 2011).

Formol deve ser armazenado em temperatura não inferior a 15°C , de preferência em temperatura ambiente, protegido da luz e hermeticamente fechado. Estes cuidados devem ser tomados, pois quando exposto por longos períodos de temperaturas baixas, formol torna-se turvo devido a formação de polímero precipitado branco chamado de paraformol que, por aquecimento, volta a formaldeído. Este polímero comporta-se quimicamente como um hidrato polimérico e também pode ser comercializado (MINGOIA, 1967).

Em escolas com cursos na área de saúde, superiores e técnicos, o formaldeído é utilizado nos laboratórios de anatomia e patologia. Mesmo com inúmeras pesquisas quanto sua toxicidade (CASTEEL et al., 1987; GRAFSTROM et al., 1985) e muitos estudos para se desenvolver novos fluidos para conservação de cadáveres com baixa concentração de formaldeído (COLEMAN & KOGAN, 1998), formaldeído continua sendo a substância mais utilizada na fixação de cadáveres e peças anatômicas (OLIVEIRA, 2001).

3.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO FORMALDEÍDO

O início da produção de formaldeído deu-se a partir da síntese técnica por desidratação de metanol realizada em 1867 pelo químico alemão Wilhelm von Hofmann. Tem sido produzido comercialmente desde 1889 através da oxidação catalítica de metanol. Entre 1900 e 1930 desenvolveram-se muitos adesivos e compositos de madeira com base em resinas de formaldeído, que tornaram-se produtos importantes durante a Segunda Guerra Mundial, na Alemanha (TUNGA *et al.*, 2010).

Em escala industrial, a armazenagem de formaldeído deve ser realizada sempre em tanques de aço inox 304 ou fibras de vidro com resina poliéster, ou para manuseio, em embalagens plásticas escuras. Concentrações de 44% e 50% exigem que o produto seja mantido em temperatura de 60 °C de preferência com agitação (para minimizar a formação de paraformol). Os tanques de armazenagem devem estar em local seco e ventilado protegido de cargas estáticas e faíscas, com equipamentos elétricos aterrados (ELEKEIROZ, 2008).

Formaldeído é muito utilizado em resinas sintéticas, fenólicas, uréicas e melamínicas nas indústrias de madeiras, papel e celulose; em abrasivos, plásticos, esmaltes sintéticos, tintas e vernizes; na indústria têxtil e de fundição; em adesivos, isolantes elétricos, lonas de freio, etc. Fontes comuns de exposição inclui ainda o que é liberado pelos veículos, a fumaça do cigarro, o uso de desinfetantes, conservantes e produção e uso de fungicidas e germicidas (IARC, 2006).

3.2.1 PROCESSO INDUSTRIAL

Industrialmente, o formaldeído é obtido a partir da oxidação catalítica do metanol e ar, com utilização de catalisadores metálicos de prata ou óxidos (COELHO, 2009).

A Equação 1 mostra a reação que representa o processo. E a Figura 2 representa um esquema simplificado do processo

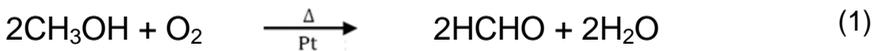
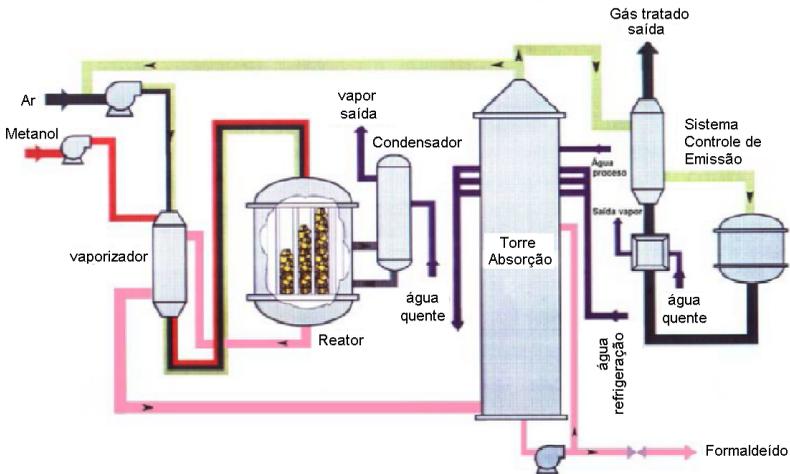


Figura 2. Produção de Formaldeído.



Fonte: Adaptado ELEKEIROZ (2008).

Metanol é vaporizado na corrente do gás de processo e oxidado em um reator catalítico (acima de 300 °C) obtendo-se formaldeído em fase gasosa, que sai do reator e sofre uma série de processos de purificação. Na torre de absorção, a corrente gasosa é direcionada para uma coluna onde o formaldeído será absorvido em água obtendo-se soluções de formol nas concentrações de 37%, 44% e 50%. Os gases que sobram do processo deverão passar por um incinerador

catalítico para posterior descarte na atmosfera, e as águas residuárias também devem ser tratadas, para atender aos níveis aceitáveis pela Legislação Ambiental (ELEKEIROZ, 2008; COELHO, 2009).

Comparado a outros países, o Brasil é um médio produtor de formaldeído. Em 1994 a produção brasileira foi de 322 mil toneladas; e a estimativa para 2005 era de 862 mil toneladas, dados da Abraf (Associação Brasileira dos Produtores de Formol e Derivados). Destaca-se a produção dos Estados Unidos, que excedeu 2.000 toneladas nos quatro períodos analisados e a produção do Japão, que excedeu 1.000 toneladas a partir de 1983, como pode ser observado no Quadro 2 (IARC, 2006).

Quadro 2. Produção de formaldeído por Regiões (mil toneladas).

Country or region	1983	1985	1990	1995	2000
North America					
Canada	256	288	288	521	675
Mexico	79	106	118	139	136
USA	2520 ^a	2663	3402	3946	4650
Western Europe ^b	3757	3991	4899	5596	6846 ^c
Japan	1089	1202	1444	1351	1396

^a Dados de 1980.

^b Inclui: Austria, Belgium, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Ireland, Italy, the Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland and the United Kingdom

^c Dados de 1999.

Fonte: Adaptado de IARC (2006).

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

A *WORLD HEALTH ORGANIZATION* (WHO) recomenda a incineração de efluentes contendo formaldeído, sendo estes dissolvidos ou misturados em solventes combustíveis e incinerados com pós-queimador e lavador de gases.

OLIVEIRA e ZAIAT (2005) sugerem que, aplicando-se inicialmente a redução, reutilização e reciclagem, pode-se alcançar otimização do emprego de formaldeído. Os autores sugerem um gerenciamento onde a redução pode ser conseguida pelo controle de qualidade da solução dos tanques; a reutilização e a reciclagem são possíveis, com a recuperação de solução de escoamento, com posterior filtração, clarificação, análise para quantificação de formaldeído e ajuste da concentração. As soluções consideradas impróprias para a reutilização poderão ser tratadas, trazendo economia de recursos financeiros e contribuições para a preservação do meio ambiente.

3.3.1 TRATAMENTO BIOLÓGICO

FOCO *et al.*, (2015), estudaram diversos trabalhos sobre o tratamento biológico de formaldeído sob variadas formas: anaeróbia, aeróbia, e sistemas combinados de tratamento. De acordo com os autores foram obtidas boas taxas de degradação de formaldeído, utilizando esgoto sintético como substrato na degradação.

A biodegradação anaeróbia do formaldeído é uma alternativa ao tratamento de águas residuárias contendo elevada carga orgânica, pois, segundo PEREIRA e ZAIAT (2009), o aumento na concentração afluente de formaldeído causa um acúmulo de matéria orgânica, que pode atingir valores superiores a 500 mg.L^{-1} , ao variar a concentração do composto de 111,3 a $1.104,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

Oliveira *et al.* (2004) relataram as eficiências de degradação de formaldeído e demanda química de oxigênio em um reator anaeróbio de fluxo horizontal e biomassa imobilizada de 99,7 e 92%, respectivamente, aplicando concentrações de formaldeído variando de 26,2 a 1.158,6 mg.L⁻¹.

Ainda não se tem um consenso sobre a concentração de formaldeído ideal para sistemas de tratamento aeróbios e anaeróbios, para que estas águas residuárias com elevado poder bactericida possam entrar em um sistema de tratamento biológico sem comprometer a biomassa. Tanto para tratamentos por processos aeróbios ou anaeróbios, em nenhum estudo foi obtido sucesso com concentrações superiores a 3,0 g.L⁻¹. Na maioria dos casos, os sistemas toleraram concentrações inferiores a 1 g.L⁻¹. Pode-se concluir que será necessária uma diluição de cerca de 50 vezes, no caso de escoamento de tanques com concentração em torno de 10% (OLIVEIRA e ZAIAT, 2005).

Nos estudos de OLIVEIRA (2001), resíduos de formol, com concentrações iniciais de 1500 mg.L⁻¹ de formaldeído, após passarem por degradação biológica anaeróbica em reator horizontal de leito fixo, em escala de laboratório, tiveram eficiência de remoção de formaldeído de 92%.

3.3.2 TRATAMENTO EM ESCALA DE BANCADA

O Laboratório de Resíduos Químicos da USP/Ribeirão Preto divulga informações sobre resíduos contendo formaldeído, em seu manual de “**Gerenciamento de resíduos químicos normas e procedimentos gerais**”, indicando que para grandes quantidades, deve-se encaminhar para reciclagem ou eliminação por incineração. Para pequenas quantidades, divulga um método para tratamento de resíduos, orientando para usar luvas de borracha butílica em capela.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011

Na Seção II esta resolução (que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes) apresenta os limites de concentração permitidos para alguns compostos orgânicos (Quadro 3).

Quadro 3. Padrões de efluentes para compostos orgânicos.

Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroeteno (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroeteno	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

Fonte: Resolução 430/2011, CONAMA.

A resolução Conama não estabelece limite de concentração permitido especificamente para formaldeído como pode ser observado no Quadro 3, formol não está incluído nos parâmetros orgânicos. Entretanto, deve-se observar alguns artigos que estabelecem critérios

regulamentando o lançamento de efluentes nocivos e tóxicos, exemplificado no Art.18:

Art. 18. O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 1o Os critérios de ecotoxicidade previstos no *caput* deste artigo devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental,

§ 2o Cabe ao órgão ambiental competente a especificação das vazões de referência d efluente e do corpo receptor a serem consideradas no cálculo da Concentração do Efluente no Corpo Receptor.

3.4 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO

ALVES e ACIOLE (2012) estudaram os métodos para determinação de formaldeído e descrevem que estes métodos são semelhantes no que diz respeito à necessidade de equipamentos, meios de coleta e restrições de fluxo. As diferenças, porém, estão no limite de detecção, na duração da amostragem, nos métodos de análise laboratorial e possíveis interferências.

O formaldeído pode ser medido através de monitores portáteis de leitura direta, por tubos colorimétricos, ou por amostragem com tubos ativos ou passivos com material adsorvente, seguida de análise em laboratório. A maioria dos métodos de amostragem captura o formaldeído em fase gasosa. Um conjunto de métodos de amostragem e equipamentos comerciais que permitem a medição de formaldeído está representado nos Quadros 4 e 5 (ALVES e ACIOLE, 2012).

Quadro 4. Métodos de amostragem do formaldeído.

Método de amostragem	Meio de coleta	Método analítico
Amostrador ativo de DNPH NIOSH 2016 / EPA TO – 11A	Tubo adsorvente de sílica gel tratada com DNPH	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV
Amostrador ativo de 2-(hidroximetil)piperidina NIOSH 2541 / OSHA 52	Tubo adsorvente com XAD-2 tratado com 2-(hidroximetil)piperidina	Cromatografia gasosa com detector FID ou seletivo de nitrogênio
Amostrador passivo de DNPH EPA IP-6C / ISO 16000-4	Tubo adsorvente ou filtro de papel com sílica gel tratada com DNPH	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV
	Tubo com rede de aço inoxidável preenchida com adsorvente (Florisil®) revestido com DNPH	
Colorimétrico com ácido cromotrópico NIOSH 3500	Filtro de PTFE + 2 frascos borbulhadores com bissulfito de sódio. Adição de ácido cromotrópico e sulfúrico à solução de bissulfito após amostragem	Espectrometria de absorção no visível

DMPH: 2,4 dinitrofenilhidrazina - PTFE: Politetrafluoretileno.

Quadro 5. Equipamentos de medição automática do formaldeído.

Marca e modelo	Método	Faixa de concentração
Formaldehyde Monitor Z-300	Eletroquímico	0 a 30 ppm
Hal Tech HAL-HFX205	Eletroquímico	0 a 5 ppm
PPM Technology Formaldemeter htV	Eletroquímico	0 a 10 ppm
Interscan Gas Analyzer Model 4160-2	Eletroquímico	0 a 19,99 ppm
CEA Instruments Inc. TG-1900KA	Eletroquímico	0 a 2 ppm
RKI FP-40 Formaldehyde Monitor	Fotometria	0 a 0,06 ppb
Gray Wolf FM-801	Fotometria	<20 a 1000 ppb
SHINYEI Formaldehyde Monitor FMM-MD	Fotometria	20 a 1000 ppb

Fonte: Adaptado de ALVES e ACIOLE (2012).

BOLOGNESI (2010) apresenta uma classificação de métodos para quantificação de formaldeído representado no Quadro 6.

Quadro 6: Classificação de métodos para quantificação de formaldeído.

Método	Descrição
Métodos eletroanalíticos	Empregando técnicas voltamétricas, amperométricas, potenciométricas, polarográficas, ou
Métodos baseados na técnica de cromatografia em fase gasosa ou cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC)	Utilizando processo de derivatização pré e pós-coluna, derivatização com acetilacetona, derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), seguida por separação com acoplada à detectores na região do UV.
Métodos enzimáticos	Em combinação com técnica de espectrofotometria de absorção molecular.
Métodos de espectroscopia de fluorescência molecular	Utilizando reações do formaldeído: com hidralazina, ou Fluoral P (ácido acético, acetilacetona e acetato de amônio)
Métodos por espectrofotometria de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível*	utilizando acetilacetona, ácido cromotrópico. Reação catalítica com bromato-azul cresol brilhante; Reação catalítica com bromato-verde janus Reação de inibição de sulfito-verde malaquita;

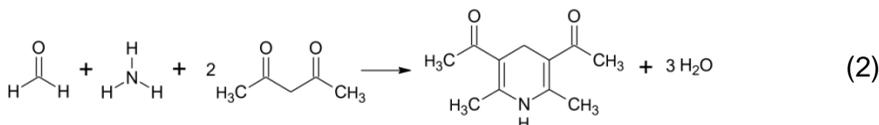
Fonte: Adaptado BOLOGNESI (2010).

3.4.1 MÉTODO MERCKOQUANT

O método Merckoquant é fornecido pela empresa Merck, a um custo de R\$ 10,00 para cada teste. É um teste de fita, que imerso na solução apresenta uma cor, que será comparada com uma escala padrão de cores. LIMBERGER (2011), testou o método Merckoquant, e comentou que, a aplicação do kit mostrou-se problemática, pois devido aos inúmeros interferentes que pode haver, o método teve que ser testado várias vezes e adaptado para o caso em questão. Por ser uma reação rápida e continuada, a leitura deve ser padronizada. Porém, os resultados observados mostraram-se indicativos e aproximados, não precisos.

3.4.2 MÉTODO HANTZSCH (NASH, 1953)

O método fundamenta-se na reação de Hantzsch (NASH, 1953). A reação de Hantzsch é descrita na Equação 2, na qual o formaldeído reage com amônia e com acetilacetona formando 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL).



O tempo de reação é de cerca de uma hora e quinze minutos, podendo ser diminuído com aumento da temperatura. A espécie formada é determinada por absorção molecular no comprimento de onda de 410 nm, sendo o método específico para formaldeído (BOLOGNESI, 2010).

3.4.3 MÉTODO BAILEY & RANKIN (1971)

O método descrito por BAILEY e RANKIN (1971) baseia-se na reação entre formaldeído e dicloreto de *p*-fenilenodiamina, ativado pela adição de H₂O₂. O comprimento de onda indicado para leitura de absorbância é 480 nm.

p-Fenilenodiamina é um composto orgânico com a fórmula C₆H₄(NH₂)₂. É derivado da anilina, sólido branco, que facilmente torna-se escuro devido à oxidação ao ar. Para utilizar *p*-fenilenodiamina é necessário fazer um processo de recristalização (OLIVEIRA, 2001).

3.5 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO

3.5.1 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

A degradação ou decomposição de compostos orgânicos é um processo natural e espontâneo através de reações de oxidação-redução que ocorrem no ar, no solo e na água. Na água a matéria orgânica dissolvida será decomposta de acordo com as condições aeróbias ou anaeróbias do meio, como pode ser visto na Figura 3. Um mesmo lago pode apresentar estratificação estável e formar duas diferentes camadas, principalmente no verão quando a superfície do lago pode ficar aquecida pela absorção da luz solar. O equilíbrio de cada uma das camadas permite a estabilidade de diferentes espécies químicas e a ocorrência de diferentes reações de oxidação-redução (BAIRD, 2011).

Figura 3. A estratificação de um lago no verão, mostrando as espécies químicas presentes em cada camada

Atmosfera			
Condições aeróbicas	CO ₂	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Fe(OH) ₃ (s)

Condições anaeróbicas	CH ₄	H ₂ S	NH ₃
	NH ₄ ⁺	Fe ²⁺ (aq)	

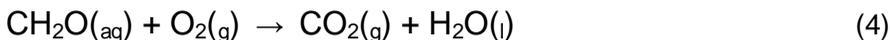
Fonte: Adaptado de BAIRD, (2002).

Em condições anaeróbias ocorre a ação de bactérias que transformam matéria orgânica (representada como carboidrato de fórmula química aproximada CH₂O) em metano e gás carbônico, como pode ser visto na Equação 3.



Em condições aeróbias ocorre a ação do agente oxidante mais importante da natureza, o oxigênio molecular. Reagindo com o

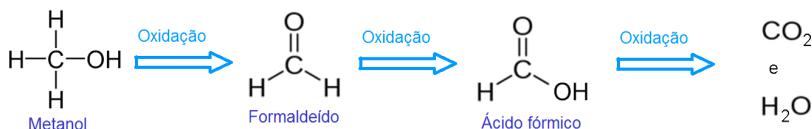
oxigênio molecular, a matéria orgânica é decomposta em gás carbônico e água, como mostra a Equação 4.



3.5.2 OXIDAÇÃO DE METANOL E FORMALDEÍDO

Metanol e Formaldeído sofrem degradação por oxidação gerando ácido fórmico que pode também ser degradado, como representado na Figura 4 (FELTRE, 2004).

Figura 4. Degradação de Formaldeído e Metanol



Fonte: Adaptado (DE ROBERTIS, 1985; FELTRE, 2004).

3.5.3 OXIDAÇÃO QUÍMICA APLICADA AO TRATAMENTO DE EFLUENTES

A oxidação química aplicada para degradação de compostos orgânicos consiste em utilizar agentes oxidantes que podem acelerar o processo natural de degradação, com maior rendimento e menor custo possível, com objetivo de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em outras moléculas menos tóxicas, para que estas possam ser assimiladas de modo mais harmonioso nos ciclos da natureza. A oxidação pode ser completa ou parcial. Algumas vezes, quando a oxidação se dá de modo incompleto, nem sempre se pode garantir que o subproduto (ou subprodutos) formado será menos tóxico que o composto de partida. No entanto, a oxidação total (também chamada de mineralização) de um composto orgânico gera como

produto final dióxido de carbono, água e íons inorgânicos caso haja algum heteroátomo na molécula. Assim, quando num tema ambiental se fala em oxidação, a meta almejada é sempre a mineralização, muito embora nem sempre isto seja factível (CANELA e JARDIM, 2004).

A oxidação da matéria orgânica mediada biologicamente vem sendo explorada pelo homem desde os primórdios da civilização, e hoje a humanidade dispõe de uma série de processos aeróbios de tratamento de efluentes que usam a combinação de um receptor de elétrons barato e abundante, o oxigênio atmosférico, para oxidar moléculas orgânicas presentes em águas residuárias. Muito embora a oxidação da matéria orgânica mediada por microrganismos seja a maneira mais barata e harmoniosa de diminuir o impacto destes compostos no ambiente, nem sempre o uso desta tecnologia é possível. Primeiro porque há inúmeras moléculas que não são biodegradáveis, ou seja, não são assimiladas biologicamente. Segundo, porque um efluente pode conter uma série de substâncias tóxicas aos microrganismos, o que inviabiliza este tratamento (CANELA e JARDIM, 2004).

3.5.4 AGENTES OXIDANTES

Inúmeros oxidantes químicos são frequentemente usados em tratamento de águas (como agentes de desinfecção e remoção de odor) e efluentes. Os mais comuns incluem: Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), Ozônio (O_3), Cloro (Cl_2), Dióxido de cloro (ClO_2) e Permanganato ($KMnO_4^-$) (CANELA e JARDIM, 2004).

Os agentes oxidantes utilizados neste trabalho são peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, cromato de potássio, e iodo. As características principais destes agentes oxidantes estão representadas no Quadro 7; e as propriedades e reações de cada um

deles foram relacionados de acordo com as informações obtidas na literatura.

Quadro 7. Principais Agentes Oxidantes.

Reagente e Fórmula	Produto da Redução	Potencial Padrão, V E^0 *	Padronizado com	Indicador	Estabilidade
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	O_2, H^+ , H_2O	1,7	$KMnO_4$	MnO_4^-	relativamente instável, requer padronização freqüente
Permanganato de potássio, $KMnO_4$	Mn^{2+}	1,5	$Na_2C_2O_4, Fe,$ As_2O_3	MnO_4^-	moderadamente estável, requer padronização periódica
Dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$	Cr^{3+}	1,3	$K_2Cr_2O_7, Fe,$	ácido difenilamino sulfônico	Estável indefinidamente
Iodo, I_2	I^-	0,5	$BaSO_3 \cdot H_2O,$ $Na_2S_2O_3$	amido	relativamente instável, requer padronização freqüente

* E^0 em H_2SO_4 1 mol L^{-1}

Fonte: Adaptado (SKOOG *et al.*, 2006).

3.5.4.1 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio, de fórmula química H_2O_2 , massa molar 34,01 $g \cdot mol^{-1}$, é um dos oxidantes mais versáteis que existe, com potencial de oxidação maior que cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio (Equação 5).



O peróxido de hidrogênio pode também ser empregado como agente redutor (Equação 6).

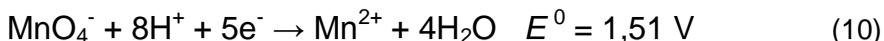


Peróxido de hidrogênio pode ser utilizado para oxidar formaldeído tanto em meio ácido quanto em meio alcalino como representado nas Equações 7, 8 e 9.

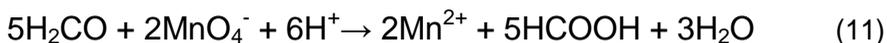


3.5.4.2 PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Permanganato de potássio tem fórmula química KMnO_4 e massa molar $158,034 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, uma solução de íons permanganato é um oxidante forte. A semi-reação mostrada na Equação 10 para os íons permanganato ocorre somente em soluções de ácidos fortes de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou maior. Em meio menos ácido do produto pode ser o Mn(III) , Mn(IV) ou Mn(VI) , dependendo das condições (SKOOG, et al., 2006).

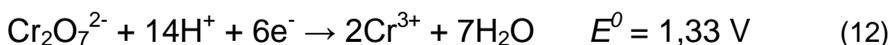


A solução de permanganato de potássio apresenta cor púrpura intensa, que é suficiente para servir de indicador para a maioria das titulações. A reação de permanganato de potássio com formaldeído em meio ácido está representada na Equação 11 (VOGEL, 1981).



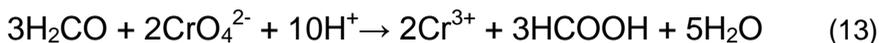
3.5.4.3 CROMATO DE POTÁSSIO

Cromato de potássio tem fórmula química K_2CrO_4 e massa molar $194,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, em meio ácido íons cromato são convertidos em dicromato, usados em aplicações analíticas, os íons dicromato são reduzidos para íons verde cromo (III) de acordo com a Equação 12:



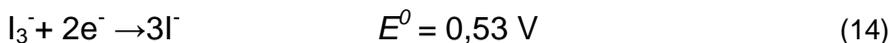
As titulações empregando o dicromato são realizadas em soluções de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹. Nesses meios, o potencial formal para a semi-reação varia entre 1,0 e 1,1 V. As soluções de dicromato de potássio são estáveis indefinidamente, podem ser fervidas sem decomposição e não reagem com o ácido clorídrico. Além disso, o reagente padrão primário está disponível comercialmente e a um preço acessível. As desvantagens do dicromato de potássio, quando comparado ao íon permanganato, a lentidão de sua reação com certos agentes redutores, e o fato de apresentar maior toxicidade exigindo um tratamento de resíduo adequado para precipitar o cromo (SKOOG, *et al.*, 2006).

A reação de cromato de potássio com formaldeído em meio ácido está representada na Equação 13 (VOGEL, 1981).



3.5.4.3 IODO

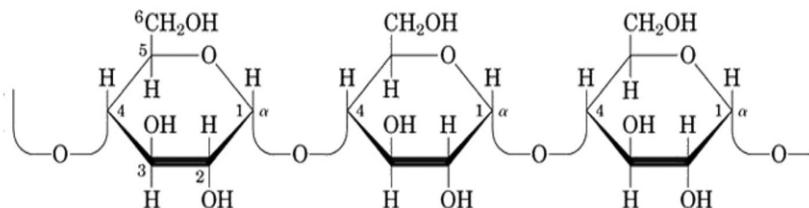
Soluções de iodo são preparadas dissolvendo-se cristais de iodo sólido em iodeto de sódio ou potássio em água, formando-se o íon complexo triiodeto (I₃⁻). O íon triiodeto (I₃⁻) é um agente oxidante mais fraco que permanganato de potássio e dicromato de potássio (Equação 14). Tem, no entanto, largo emprego em volumetria, porque reage quantitativamente com grande número de substâncias de caráter redutor.



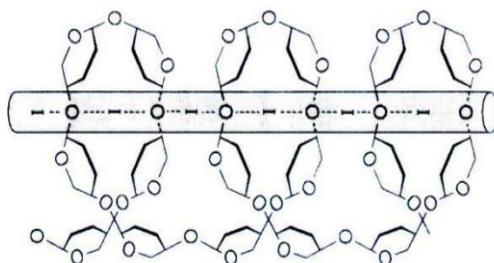
Na volumetria do iodo, usa-se como indicador uma suspensão de amido que, em presença de iodo, forma um complexo de cor azul, formado quando amido interage com iodo, produzindo complexo de

inclusão helicoidal com aproximadamente seis moléculas de amilose por giro, no qual o iodo se encontra na cavidade central da hélice, em cadeias de I_6 , como representado na Figura 5.

Figura 5. Estrutura da amilose e do complexo amilose-iodo.



amilose



Estrutura esquemática do complexo amilose-iodo.

Fonte: Adaptado HARRIS (2011).

Formaldeído reage com iodo em meio alcalino (Equação 15) e o tempo da reação pode ser cronometrado. Esta reação pode ser utilizada como método de quantificação para formaldeído em soluções aquosas (FREITAS, 1971).



3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

A oxidação de um composto orgânico utilizando íons Fe (II) e peróxido de hidrogênio em meio ácido foi descrita pela primeira vez por H.J.H. Fenton no artigo “*Oxidation of tartaric acid in presence of iron (1894)*”, que apresentava a degradação do ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio. Cerca de quarenta anos mais tarde foi proposto por Haber que o radical hidroxil (OH^\bullet) seria a espécie oxidante neste sistema, sendo assim, capaz de oxidar inúmeros compostos orgânicos em uma reação espontânea (WALLING, 1975; GUIMARÃES, 2012).

Atualmente a reação Fenton está sendo utilizada como uma tecnologia para tratamento de efluentes e está incluída em um conjunto de sistemas que ficou conhecido como Processos Oxidativos Avançados (POA).

Em 1973, foi utilizada pela primeira vez a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para tratamento de águas e efluentes. Este pode ser considerado um dos pontos de partida para que essas tecnologias fossem conhecidas e difundidas. Em 1998, foi publicado o *Handbook of Advanced Oxidation Processes*, reconhecendo a importância do POA, o que acelerou ainda mais o desenvolvimento nesta área (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

POA se caracteriza por reações de degradação de compostos orgânicos por espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) com alto poder oxidante e vida curta (Quadro 8).

Quadro 8. Potencial padrão de redução dos principais agentes POA.

	E^0, V
Flúor	3,06
OH•	2,77
Oxigênio nascente, O	2,42
Ozônio, O ₃	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Permanganato, MnO ₄ ⁻	1,67
Hipoclorito, ClO ₄	1,43
Cloro, Cl ₂	1,36
Cr (VI)	1,33
Oxigênio, O ₂	1,23

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM (2004).

Atualmente POA abrange um conjunto de sistemas típicos homogêneos e heterogêneos, sem irradiação e com irradiação. Como parte destes sistemas está inserido o Processo Fenton (Quadro 9).

Quadro 9. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (POA).

SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO
Sistemas Homogêneos	Sistemas Homogêneos
O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV
O ₃ /HO•	H ₂ O ₂ /UV
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	Feixe de elétrons
Sistemas Heterogêneos	Ultra Som (US)
Elétron - Fenton	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	Sistemas Heterogêneos
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM (2004).

POA são processos limpos e não seletivos que podem transformar inúmeros compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Além disso, estes compostos orgânicos podem estar em fase aquosa, gasosa, ou adsorvidos numa matriz sólida. Outras vantagens descritas na literatura por TEIXEIRA e JARDIM (2004) 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*.

3.6.1 O PROCESSO FENTON

É um processo oxidativo onde ocorre transferência de elétrons entre o peróxido de hidrogénio e o Fe (II) que atua como um catalisador em fase homogênea, gerando radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) que podem degradar compostos orgânicos, não sendo necessário operar a pressões e temperaturas elevadas nem utilizar equipamento sofisticado. De acordo com TEIXEIRA e JARDIM (2004), na reação Fenton os radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) são gerados a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido, como representado na Equação 16.



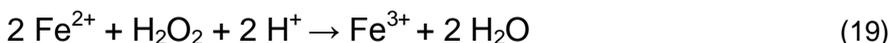
Na ausência de substratos, o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$) pode reagir com o íon ferroso (Equação 17).



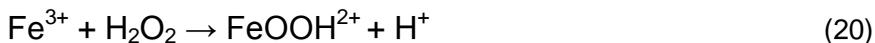
Na presença de substrato (RH), como poluentes orgânicos de um efluente, os radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) gerados são capazes de reagir com estes substratos (Equação 18).



Prótons devem ser adicionados para ocorrer formação de água (Equação 19), mostrando que a reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução.



NOGUEIRA *et al* (2007) complementa que, de fato somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$). Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente gerando H_2O e O_2 (Equações 20 a 24).



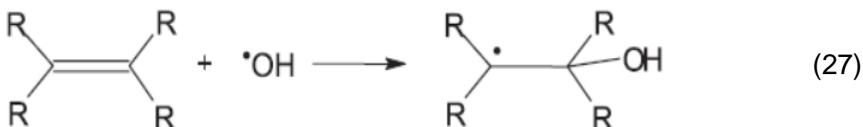
Como pode ser visto na Equação 24, H_2O_2 pode também atuar como sequestrador de radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

NOGUEIRA *et al.* (2007) também apresenta modelos de interações entre o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), de acordo com o autor dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxil, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical.

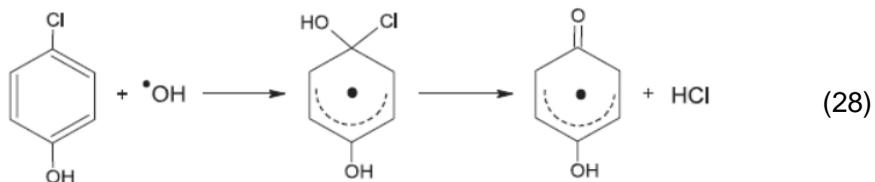
Os radicais hidroxil formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 25). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 26), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos.



Adição eletrofílica de radical hidroxil a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 27. Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos:



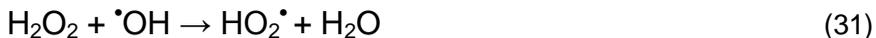
A rápida descloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto (Equação 28):



Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 29).



Reações radiculares também podem ocorrer (Equações 30 e 31).



No entanto são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\bullet\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

3.6.2 USOS DO PROCESSO FENTON

O processo Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis (Kwon *et al*, 1999), surfactantes (Lin *et al*, 1999), na oxidação de resíduos de lixiviação de aterro (Kang e Hwang, 2000) e na degradação de corantes, onde se mostrou mais vantajoso que o hipoclorito, ozônio e processo eletroquímico (Szpyrkowicz *et al.*, 2001). Além disso, ele também pode ser usado apenas para aumentar a biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico (Kitis *et al.*, 1999).

O reagente Fenton pode ter variações, como mostrou TEEL *et al.* (2001), que utilizaram quatro sistemas diferentes de Fenton no tratamento de tricloroetileno. PANIZZA e CERISOLA (2001) desenvolveram um sistema reacional onde o reagente Fenton foi eletrogerado.

Os POA são uma alternativa de tratamento viável para compostos não biodegradáveis, tóxicos, recalcitrantes, misturas complexas e concentradas. A eficiência do processo depende da matriz, do contaminante, do objetivo do tratamento, do volume a ser tratado, do limite de degradação desejado, do custo e de outros fatores. O ensaio do tratamento é fundamental para definir a viabilidade técnica e econômica do processo de tratamento pois cada caso é um caso, não existindo uma só solução (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A composição diversificada dos efluentes pode limitar a eficiência de muitos processos convencionais de tratamento. Nas indústrias têxteis, a exemplificar, é comum a presença de EDTA, tensoativos, enzimas, corantes, metais e outros compostos orgânicos, que podem afetar a proliferação de microorganismos e dificultar os tratamentos biológicos. Processos de coagulação seguidos de separação por flotação ou sedimentação são muito eficientes na remoção de material

particulado de diversos efluentes. No entanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos é necessária a aplicação de tratamentos complementares. É neste contexto que os processos Fenton e foto-Fenton surgem como uma alternativa viável ao tratamento de diversos tipos de efluentes.

Também é muito comum o uso dos processos Fenton/foto-Fenton combinados a processos físico-químicos como reportado nas indústrias têxteis, onde inicialmente o material particulado e metais são removidos do efluente e, posteriormente, são aplicados os processos Fenton/foto-Fenton para remoção de cor, COT, e odor (Nogueira *et al.*, 2007).

3.6.3 LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE FENTON

Entre as dificuldades encontradas no uso do processo Fenton, destacam-se principalmente a retirada dos sais de ferro formados durante o processo de oxidação. O processo forma flocos com vários tamanhos, compostos por complexos formados na hidrólise do ferro, podendo ser necessário o uso de polímeros para coagulação química (LIN *et al.*, 1999). Há possibilidade de geração de outros compostos igualmente tóxicos e que comprometam a aplicabilidade do tratamento. Convém não esquecer que ao adicionar um alto teor de ferro à solução o que, por si só, não é muito vantajoso, as lamas formadas requerem tratamento apropriado, o que implica um aumento do custo de tratamento. Além disso, o peróxido de hidrogênio pode interferir em algumas análises, e caso seu uso preceda um tratamento biológico pode interferir na sua eficiência (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os pesquisadores da Universidade do Porto, CASTRO e FARIA (2001), fizeram um detalhado estudo bibliográfico e resumiram quais compostos podem ser oxidados por reagentes de Fenton e quais compostos não podem ser degradados. No Quadro 10 estão listados

os compostos que foram oxidados pelo reagente Fenton e alguns dos compostos que não são passíveis de ser oxidados, de acordo com o trabalho dos pesquisadores.

Quadro 10. Possibilidade de oxidação por reagentes Fenton

Compostos que podem ser oxidados por reagentes Fenton			Compostos que não oxidam com reagente Fenton
<u>Ácidos</u>	<u>Aldeídos</u>	<u>Aromáticos</u>	
Fórmico	Acetaldeído	Benzeno	
Glucônico	Benzaldeído	Clorobenzeno	
Láctico	Formaldeído	Clorofenol	
Málico	Glioxal	Diclorofenol	
Propiônico	Isobutilaldeído	Hidroquinona	
Tartárico	Tricloroacetaldeído	<i>p</i> -Nitrofenol	
		Fenol	Ácido acético
<u>Álcoois</u>	<u>Cetonas</u>	Tolueno	Acetona
Benzílico	Dihidroxiacetona	Triclorofenol	Tetracloroeto de carbono
<i>terc</i> -Butílico	Metiletilacetona	Xileno	Clorofórmio
Etanol		Trinitrotolueno	Ácido maleico
Etileno-glicol	<u>Aminas</u>		Ácido oxálico
Glicerol	Anilina	<u>Corantes</u>	<i>n</i> -parafinas
Isopropanol	Aminas cíclicas	Antraquinona	Tetracloroetano
Metanol	Dietilamina	Diazo	Tricloroetano
Propenodiol	Dimetilformamida	Monoazo	Ácido malônico
	EDTA		
	Propanodiamina	<u>Éteres</u>	
	<i>n</i> -Propilamina	Tetrahidrofurano	

Fonte: Adaptado CASTRO e FARIA (2001)

De acordo com CASTRO e FARIA (2001), o reagente de Fenton pode ser aplicado em tratamento de águas residuais, lamas e na remediação de solos contaminados. As principais indústrias químicas que utilizam o Fenton para o tratamento das suas águas residuais são: farmacêutica, produção de insecticidas, produção de tintas e corantes, explosivos, plásticos, petroquímica. Entre os vários efeitos obtidos com o tratamento Fenton os pesquisadores destacam: degradação da matéria orgânica, diminuição da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, diminuição da DBO, DQO e COT, remoção de cor

e de odor. Existem, porém, limitações ao poder oxidativo do reagente de Fenton (CASTRO e FARIA, 2001).

3.6.4 OUTRAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO FENTON

Segundo BIGDA (1995) a eficiência da reação depende da razão H_2O_2 /Carbono Orgânico, enquanto que a velocidade de oxidação é determinada pela concentração inicial de Fe (II) e pela temperatura. Para a maioria dos componentes, a literatura indica que o pH ideal para a reação Fenton deve situar-se entre 3,0 e 4,0 e a razão ótima Fe: H_2O_2 de 1:5 em massa. A reação Fenton é mais eficiente como processo de pré tratamento quando a carência química de oxigênio é superior a 500 $mg.L^{-1}$. Existe uma perda na seletividade a medida que o teor de poluentes decresce, que pode ser explicada pela existência de uma reação em que os radicais hidroxilo reagem preferencialmente com o peróxido ou com o íon ferroso. Tem-se admitido que a velocidade da reação com reagente Fenton é geralmente limitada pela velocidade de formação do radical hidroxil, que depende principalmente da concentração do catalisador Fe (II) (BIGDA, 1995).

Os fatores que controlam a reação, além do possível efeito da concentração da matéria orgânica se a reação global não for de ordem zero, são a concentração de Fe (II), a concentração de H_2O_2 , a temperatura e o pH. Na ausência de ferro, não há formação de radical hidroxilo. Por exemplo, quando se adiciona peróxido de hidrogênio a uma alíquota de água residual fenólica não há redução do teor de fenol. A remoção de fenol aumenta com a concentração de Fe (II) adicionada até um limite a partir do qual passa a ser pouco significativa. Isto é característico do reagente de Fenton, ou seja, há uma quantidade ótima para a quantidade do catalisador Fe (II) e essa quantidade varia conforme o tipo de água residual (BIGDA, 1995).

A reação pode demorar a começar, principalmente se a temperatura for inferior a 18 °C. Este é um período crítico, visto que a

inicialização do processo pode ser súbita, especialmente se a concentração de peróxido de hidrogênio for alta e com injeção contínua. Recomenda-se que peróxido de hidrogênio seja adicionado lentamente para prevenir aquecimento excessivo. Controlar a temperatura é importante por razões de segurança e economia. Se a temperatura passar de 40 °C ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água (BIGDA, 1995).

A medida que a quantidade de peróxido de hidrogênio aumenta, pode ocorrer uma diminuição do carbono orgânico dissolvido, com pequena ou sem variação de toxicidade, até que se atinge um limite a partir do qual a adição de peróxido de hidrogênio provoca um rápido decréscimo na toxicidade da água residual. Geralmente, a observação da mudança de coloração pode ser usada para avaliar o prosseguimento da reação. As águas residuais normalmente escurecem com adição do peróxido de hidrogênio e clarificam à medida que decorre a reação (BIGDA, 1995).

A perda da eficiência em pH básico é atribuída ao processo de transição do íon ferroso hidratado para espécies coloidais férricas, que pode catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio. A adição de sulfato ferroso causa um pequeno decréscimo no pH inicial da água, e a adição de peróxido provoca um decréscimo do pH mais pronunciado que continua a diminuir enquanto ocorre a reação dependendo da concentração de sulfato ferroso. A diminuição do pH é atribuída à oxidação dos compostos orgânicos em ácidos orgânicos. Esta variação do pH indica que está ocorrendo reação; por sua vez, a ausência neste decréscimo pode significar que a reação está sendo inibida (BIGDA, 1995).

Segundo NOGUEIRA *et al.* (2007) uma parte significativa da degradação de carbono orgânico pode ser atribuída pela ocorrência de precipitação de compostos parcialmente oxidados. A precipitação

ocorre pela combinação de matéria orgânica com óxidos de ferro, os quais formam complexos organometálicos insolúveis. É possível que exista uma sinergia entre os processos de oxidação e precipitação. A oxidação de Fenton produz ácidos carboxílicos que precipitam com Fe (III) em pH entre 3 e 4. O precipitado é estável neste pH mas decompõe-se se aumentarmos o pH do sistema, redissolvendo os compostos orgânicos enquanto ferro fica precipitado. O máximo da precipitação de Fe (III) com ácidos carboxílicos ocorre quando o pH da solução inicial é maior ou igual a 6 e a quantidade de Fe (III) for suficiente para baixar o pH para valores entre 3 e 4. A etapa de precipitação explica o fato de o processo Fenton ser mais eficiente que o processo UV/H₂O₂ quando aplicado em efluentes com compostos aromáticos. Um dos inconvenientes do processo Fenton é a formação de lamas, que ocorre por precipitação dos hidróxidos de ferro e complexos organometálicos insolúveis.

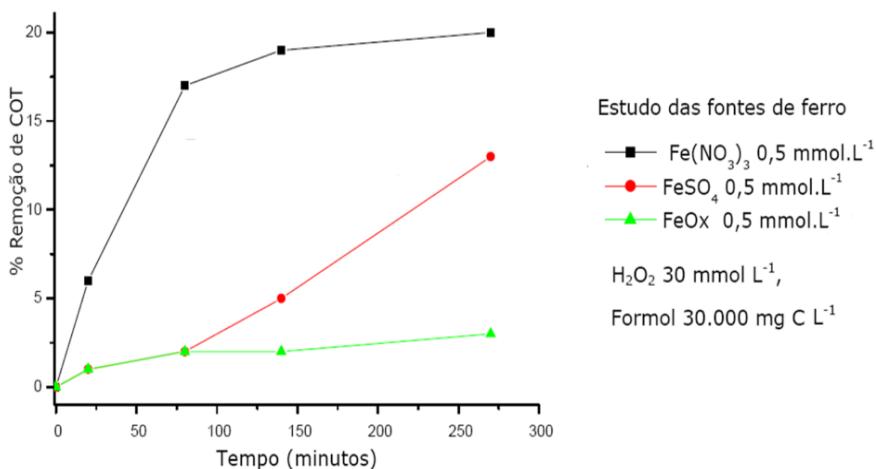
Chama-se processo foto-Fenton ao processo que combina a aplicação da irradiação ultravioleta ou visível com reagentes Fenton, que pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de •OH. Alguns dos interessantes trabalhos utilizando processo Foto-Fenton abordam a degradação de corantes. A irradiação visível é uma alternativa bastante promissora para a implementação de sistemas de tratamento em grande escala. Destaca-se nesta técnica a possibilidade do emprego de radiação solar, fato este cada vez mais estudado e discutido devido ao aumento da eficiência do processo a um baixo custo (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A injeção de ar no sistema pode ser utilizada como forma de agitar o meio e também para ajudar na mineralização dos compostos por reações Fenton, partindo do pressuposto que oxigênio molecular pode atuar como aceptor de elétrons e facilitar a oxidação química de compostos orgânicos (SANTOS, 2008)

3.6.5 DEGRADAÇÃO DE FORMOL POR PROCESSO FENTON

FONSECA (2006) estudou a degradação de amostras de resíduos de formol cedidas pelo Prof. Dr. Classius de Oliveira do Departamento de Biologia do IBILCE câmpus da UNESP de São José do Rio Preto-SP, com teor de carbono orgânico total (COT) aproximadamente $30.000 \text{ mg C L}^{-1}$, utilizando três diferentes fontes de Ferro, com irradiação natural. A Figura 6 mostra uma representação gráfica do experimento.

Figura 6. Degradação de amostras de resíduos de formol.



Fonte: Fonseca (2006).

Fonseca utilizou um sistema de fotodegradação do formaldeído por irradiação natural com reator de vidro âmbar de profundidade 35 mm e diâmetro 90 mm, comportando volume de 150 mL, mostrado na Figura 7. O pH 2,5 foi ajustado utilizando ácido sulfúrico.

Figura 7. Sistema de foto degradação por irradiação solar.



Fonte: (FONSECA, 2006).

De acordo com as conclusões do trabalho a remoção de COT obtida, com quatro horas de irradiação, foi de 20%, 13% e 3% para $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 e FeOx , respectivamente.

A concentração de H_2O_2 foi quantificada por método espectrofotométrico descrito por Nogueira e colaboradores, que se baseia na reação do peróxido de hidrogênio remanescente com metavanadato de amônio em meio ácido resultando na formação de cátion que apresenta coloração vermelho-alaranjado com absorbância máxima em 450 nm.

A concentração de formaldeído foi medida colorimetricamente por método espectrofotométrico e consiste em reagir formaldeído com ácido cromotrópico e ácido sulfúrico formando o monocátion cromogen de cor lilás e que pode ser determinado em 580 nm (FONSECA, 2006).

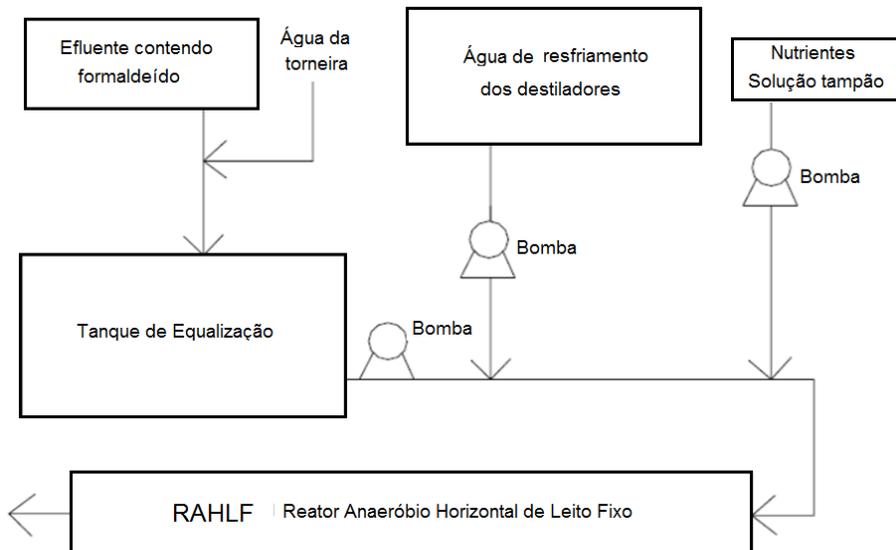
MARTINEZ et al. (2005) utilizou nos ensaios solução de formaldeído (1%) preparada em laboratório (considerado com DQO de 14.700mg.L^{-1}), após o contato entre a solução e o oxidante, foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) como parâmetro indicativo para verificar a eficiência de redução de matéria orgânica do processo. As variáveis acompanhadas foram concentração do oxidante e tempo de contato solução. Como resultado apresentou que a amostra bruta que possuía uma DQO de 14.763 mg.L^{-1} e após a terceira Adição de $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ passou para 101 mg.L^{-1} , com consumo de 150 mL de H_2O_2 e 90 g de $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, por litro tratado, o período de tratamento foi de 72h .

3.6.6 DEGRADAÇÃO DE FORMOL POR PROCESSO BIOLÓGICO

OLIVEIRA (2001) avaliou a degradação e a toxicidade de formol em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em concentrações de estudo 30 a 1500 mg.L^{-1} de formaldeído. A quantificação de formaldeído foi realizada por método colorimétrico BAILEY & RANKIN (1971); este método utiliza o reagente p-fenilenodiamina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2.2\text{HCl}$) em solução 1% , tampão e peróxido de hidrogênio, com leitura da Absorbância em 420nm .

A Figura 9 apresenta um esquema do processo, o efluente é o escoamento de uma cuba de cadáver fixada em formol, com 2 m^3 de volume e concentração aproximada de formaldeído 41 g.L^{-1} . Inicialmente ocorre a diluição do efluente com água da torneira na proporção $1:1$, a diluição final ocorre no tanque de equalização empregando-se água de resfriamento dos destiladores para atingir a concentração de 1025 mg.L^{-1} de formaldeído.

Figura 9. Esquema de sistema de tratamento de efluente RAHLF.



Fonte: OLIVEIRA (2001).

No projeto foi considerado que o efluente diluído da cuba que representa 80 m^3 , deverá ser tratado em um mês. 80 m^3 por mês equivale a 111 Litros por hora. OLIVEIRA (2001) concluiu que o RAHLF é adequado para tratamento de água residuária contendo formaldeído apresentando estabilidade ao longo de todo o experimento, até a concentração máxima de 1.417 mg.L^{-1} de formaldeído, sem efeitos de inibição. Obteve eficiências médias de remoção de até 92% de formaldeído e 95% de DQO.

3.6.7 DEGRADAÇÃO DE OUTROS COMPOSTOS POR FENTON

GUIMARÃES (2012) estudou a degradação de seis agrotóxicos selecionados: bentazona, carbofurano, clomazona, diurom, tebuconazole e piraclostrobina. Desenvolveu e otimizou três processos Fenton. O esquema utilizado está representado na Figura 10; o mais simples empregando $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ (como fonte de ferro utilizou limalha de ferro, resíduo da atividade metalúrgica da cidade de Rio Grande-RS); O monitoramento da degradação dos agrotóxicos foi feito por método cromatográfico empregando LC-DAD.

As melhores condições de degradação que obteve foi em pH 2,0, com H_2O_2 5mmol.L^{-1} , e 2,0 g de limalha de ferro. No tempo total de 20 minutos o carbono orgânico total foi reduzido de 105 mg.L^{-1} de C para $47,5\text{ mg.L}^{-1}$ de C, mineralização de 55%, com taxas de degradação que variam de 51 a 100%. Estudou também este mesmo sistema com recirculação. O terceiro sistema estudado por GUIMARÃES foi um sistema Fenton com fotocatalise heterogênea empregando um catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2.2-bipiridina) rutênio II; com este sistema as condições ótimas foram 20 mg de catalisador, pH 7, com Tempo de retenção de 110 min. Obteve taxas de degradação de 71 a 99%, com mineralização de 97,6% da demanda de carbono orgânico (GUIMARÃES, 2012).

Figura 10. Esquema para degradação de Agrotóxicos

Fonte: (GUIMARÃES, 2012)

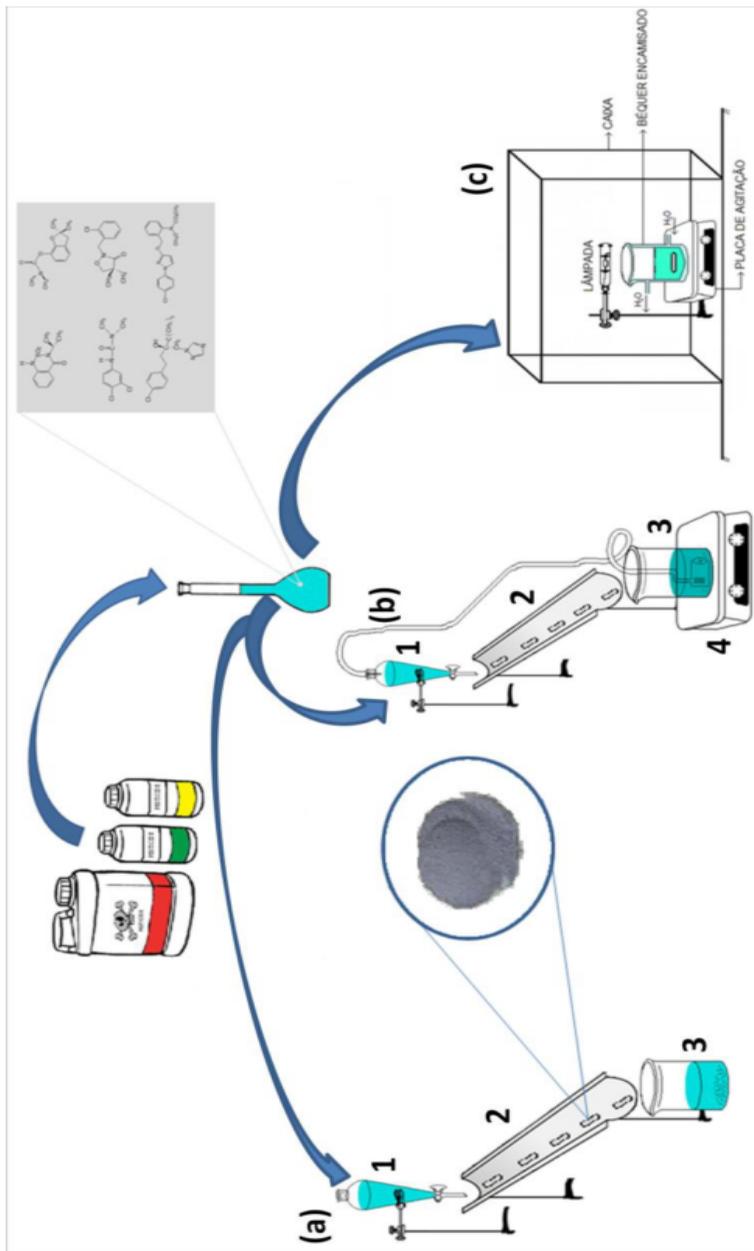


Figura 10. Legenda.

(a) Sistema $\text{Fe}^0 / \text{H}_2\text{O}_2$ sem recirculação	(b) Sistema $\text{Fe}^0 / \text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação	(c) Sistema fotocatalítico
<p>1-funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético acidificado e adicionado H_2O_2</p> <p>2-calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro</p> <p>3-béquer de 1L</p>	<p>1-funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético acidificado e adicionado H_2O_2</p> <p>2-calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro</p> <p>3-béquer de 1L contendo a bomba de recirculação</p> <p>4-chapa de aquecimento utilizada para manter a temperatura constante</p>	

GUEDES (1998) avaliou a possibilidade de utilização da oxidação química com reagente de Fenton no pré-tratamento das águas residual de cozimento da cortiça (que apresenta elevada quantidade de matéria orgânica e compostos fenólicos). Utilizando ensaios em reator descontínuo, estudou as melhores condições operatórias (pH, razão $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) e a cinética global da reação de oxidação e a biodegradabilidade da água obtida. De acordo com seus resultados e conclusões, foi possível remover da água residual 65% do carbono orgânico total nas condições: pH 3,2 ; concentração estequiométrica de H_2O_2 (10,6g/L) e razão $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS

Formaldeído Solução Estabilizado

Marca: Synth, especificações: formaldeído H_2CO 36,0-38,0 %, metanol CH_3OH 6,0-9,0% (estabilizante).

Formol comercial

Marca: Super Química, composição: formaldeído 37,2% e metanol 1,6%, de acordo com os dados do certificado de análise de dezembro de 2014 (Anexo 1); fornecido pelo Laboratório de Biologia e Cultivo de Peixes de Água Doce, LAPAD, UFSC, Lagoa do Peri, Florianópolis/SC.

Resíduo LAPAD

Água residual contendo formol (usada na fixação de peixes coletados para análise biológica), volume de 10 litros, resíduos gerados no Laboratório de Biologia e Cultivo de Peixes de Água Doce, LAPAD, UFSC, Lagoa do Peri, Florianópolis/SC.

Resíduo LCM:

Água residual contendo formol (usada para estudo de polvos), amostra de 5 Litros, resíduos gerados no LabNutri, Laboratório de Camarões Marinhos LCM, UFSC, Barra da Lagoa, Florianópolis/SC.

REAGENTES

Os reagentes Fenton utilizados estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes Fenton

Reagente	Marca	Fórmula	Sinônimo
Ácido Sulfúrico 98%	Vetec	H ₂ SO ₄	
Sulfato de Ferro (II) Heptahidratado PA	Vetec	FeSO ₄	Sulfato ferroso
Peroxido de Hidrogênio PA 30%	Vetec	H ₂ O ₂	Água oxigenada

Cal hidratada

Utilizada para procedimentos de neutralização, como principal fonte de hidróxidos e carbonatos. Especificação: Cal para pintura, super branca e pulverizada. (Marca: GULIN) comprada em loja de produtos para construção.

Barrilha leve

Também utilizada para procedimentos de neutralização. Especificação: Carbonato de sódio (Marca: HIDROAZUL) comprada em loja de produtos para piscinas.

A Tabela 2 relaciona os outros reagentes utilizados.

Tabela 2. Outros reagentes utilizados.

Reagente	Marca
Acetato de amônio PA	Vetec
Acetilacetona PS	Vetec
Amido solúvel	Vetec
Bicarbonato de Sódio PA	Nuclear
Carbonato de Cálcio PA	Vetec
Carbonato de Sódio Anidro PA	Vetec
Cromato de Potássio PA	Synth
Difenilcarbazida PA	
Hidróxido de Amonio PA	Isofar
Hidróxido de sódio PA	Biotec
Iodeto de sódio PA	Biotec
Iodo Ressublimado	Anidrol
Metanol PA	Vetec
Permanganato de Potássio PA	Vetec
Tiosulfato de Sódio PA	
Dicloreto de <i>p</i> -fenilenodiamina	

4.2 MATERIAIS E VIDRARIAS

Foram utilizados: béquer (1 L) de plástico, balde de (18 L) de plástico, pote retangular 28x13 cm e 12 cm de altura (2 L) de plástico, espátula, papel filtro, pipeta de *pasteur*, pipetador.

Vidrarias utilizadas: béquer (250, 500, 1000 e 2000 mL), balão volumétrico (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mL), erlenmeyer (250 mL), pipetas volumétricas, pipetas graduadas, funil.

4.3 INSTRUMENTAÇÃO

Nos experimentos foram utilizados também os instrumentos da Tabela 3.

Tabela 3. Instrumentos utilizados

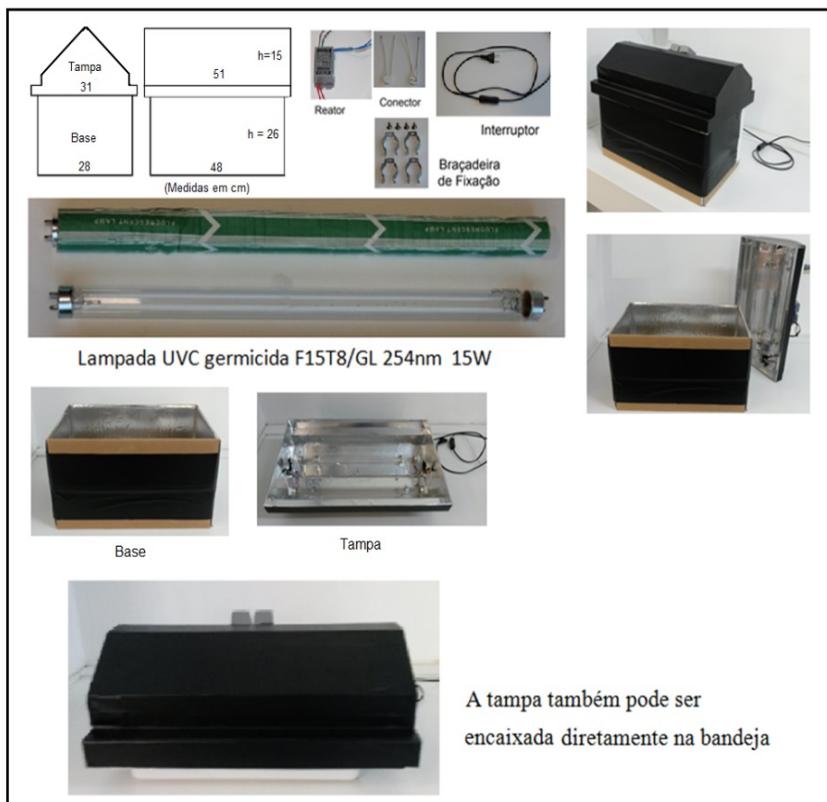
Instrumento	Marca
Agitador magnético	Microquímica
Aerador	BIG AIR A320
Espectrofotômetro (visível)	SPECTRUMLAB 22 PC
Espectrofotômetro (UV)	B-500 Kasuaki
pHmetro portátil	WTW

Câmara de luz UV

Uma câmara de luz UV foi construída utilizando duas lâmpadas UVC germicida, F15T8/GL, 254nm, 15W; dois reatores, dois conjuntos de conectores, um interruptor, quatro braçadeiras, papel cartão, madeira balsa, cola, papel adesivo cromado, papel adesivo preto, e uma bandeja retangular 32x29 cm, 8 cm de altura (2 L) de plástico.

A câmara consiste de uma tampa de 31x51 cm, altura de 15 cm, onde foram fixadas as lâmpadas, e uma base de papelão sem fundo retangular de 48x28 cm, altura de 26 cm. Tampa e base são revestidas internamente com papel cromado adesivo e externamente com papel preto adesivo (Figura 11).

Figura 11. Detalhes construtivos da câmara UV.



4.4 METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DE FORMALDEÍDO

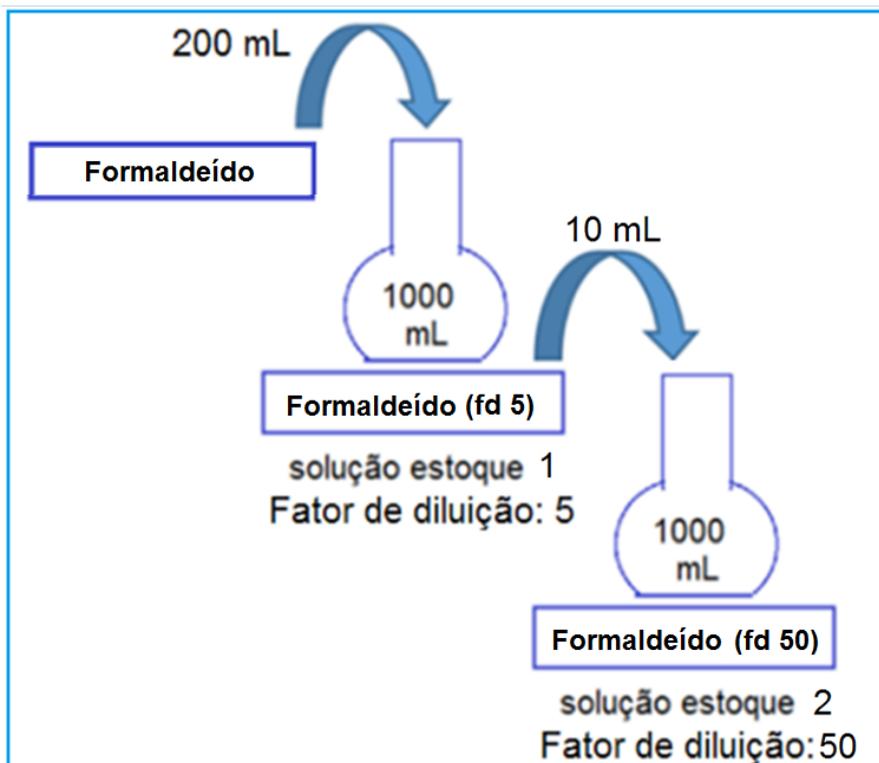
4.4.1 TITULAÇÃO COM CROMATO DE POTÁSSIO

A oxidação química com cromato de potássio foi utilizada para quantificar formaldeído, com tempo de 24 horas para reação completa, como representado na Equação 13.

Preparação das Soluções de Formaldeído

Partindo-se de formaldeído diluições foram feitas para preparar as soluções estoque, como representado na Figura 12.

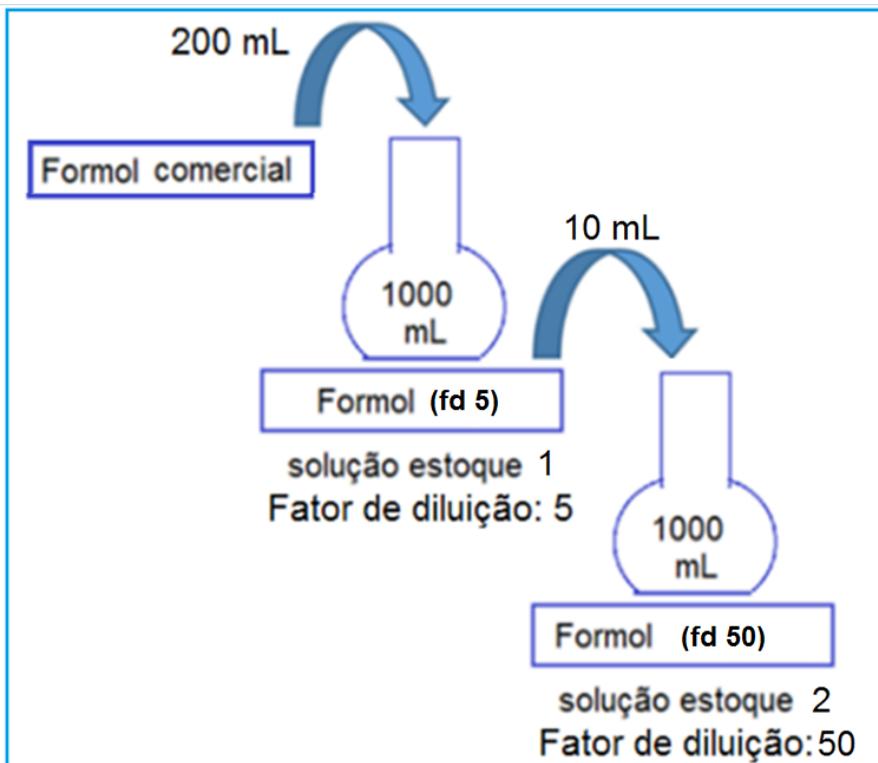
Figura 12. Preparação da solução estoque de formaldeído.



Preparação das Soluções de Formol

Partindo-se de formol comercial diluições foram feitas para preparar as soluções estoque, como representado na Figura 13.

Figura 13. Preparação da solução estoque de formol.



Experimento 01: Titulação com cromato de potássio.

Preparo da solução de cromato de potássio ($MM = 194 \text{ g.mol}^{-1}$): 1947 mg de cromato de potássio foi dissolvido em 50 mL de água deionizada. $M = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$.

Procedimento de titulação: Sobre uma solução de cromato de potássio acidificada com H_2SO_4 1 mol.L^{-1} , fazer adições sucessivas de formaldeído até o ponto de viragem que pode ser percebido devido mudança de cor por redução de Cr^{6+} à Cr^{3+} .

Titulação 1: Titulação de formaldeído, a titulação foi preparada em 5 frascos como representado na Tabela 4.

Tabela 4. Titulação de formaldeído com cromato de potássio.

	1	2	3	4	5
Solução de cromato de potássio $M = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ (mL)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1} (mL)	10	10	10	10	10
Água (mL)	25	25	25	25	25
Solução de formaldeído (f.d. 50) (mL)	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Tempo de reação: 24 horas					

Titulação 2: Titulação de formol, a titulação foi preparada em 5 frascos como representado na Tabela 5.

Tabela 5. Titulação de formol com cromato de potássio.

	1	2	3	4	5
Solução de cromato de potássio $M = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ (mL)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1} (mL)	10	10	10	10	10
Água (mL)	25	25	25	25	25
Solução de formol (f.d. 50) (mL)	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Tempo de reação: 24 horas					

4.4.2 QUANTIFICAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO VISÍVEL

Formaldeído foi utilizado como referência padrão para determinar a quantidade de formaldeído em formol comercial, utilizando dois métodos disponíveis na literatura: Método de BAILEY & RANKIN (1971) e Método de HANTZSCH (NASH, 1953).

A escolha dos métodos foi feita em função da disponibilidade dos reagentes e acesso ao procedimento experimental, com objetivo de adaptar e otimizar um método prático, de baixo custo, e com facilidade de tratamento dos resíduos gerados no próprio teste.

Análise por espectrofotometria de absorção molecular.

Referência padrão: formaldeído 37% (considerado densidade 1) → C = 370 g.L⁻¹.

Amostra testada: Formol comercial.

Preparo dos padrões de formaldeído

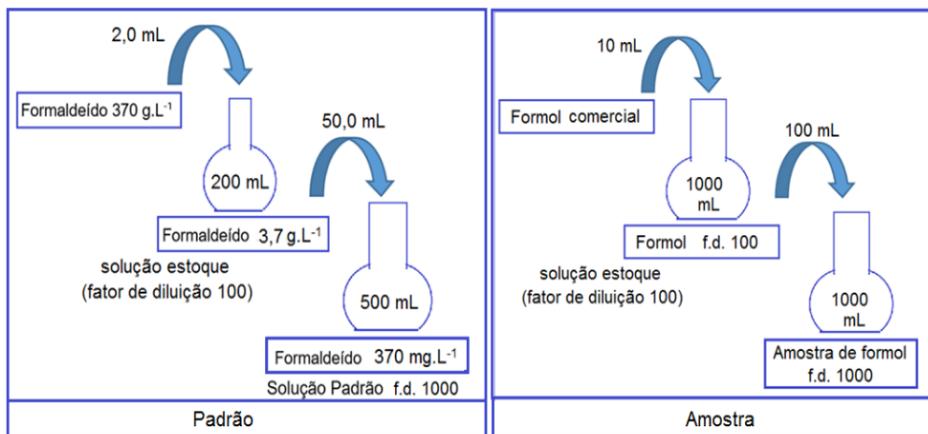
Os padrões de formaldeído foram armazenados somente em concentrações acima de 1,0 g.L⁻¹. Pois, em concentrações diluídas, formaldeído não é estável.

Preparo da amostra

O formol aqui foi testado como amostra, cuja concentração foi determinada a partir das curvas de calibração de formaldeído para cada método.

A Figura 14 mostra a preparação da solução padrão de formaldeído e a preparação da amostra de formol.

Figura 14. Preparação da solução padrão e das amostras



4.4.3 MÉTODO BAILEY & RANKIN (1971)

O Laboratório de Resíduos Químicos LRQ - USP-Ribeirão Preto utilizou este método para fazer as determinações de formaldeído nas amostras de OLIVEIRA (2001) e forneceu o reagente de *p*-fenilenodiamina já recristalizado. Para este trabalho foi necessário fazer algumas adaptações deste procedimento para atender as condições experimentais.

Preparo das soluções.

Solução tampão BR pH 5,5: Preparar uma mistura com igual volume de cada uma das soluções: ácido acético ($MM = 60,04 \text{ g. mol}^{-1}$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ácido fosfórico ($MM = 98,0 \text{ g.mol}^{-1}$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e ácido bórico ($MM = 61,82 \text{ g.mol}^{-1}$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida adicionar pequenos volumes de solução de hidróxido de sódio $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, até pH 5,5.

Solução de *p*-fenilenodiamina 1%: Dissolver 10 mg de dicloreto de *p*-fenilenodiamina para cada 10mL de tampão BR pH 5,5.

Solução de peróxido de hidrogênio: Preparar solução de peróxido de hidrogênio em concentração de 1,5%.

A curva de calibração e as amostras foram preparadas em balão volumétrico de 25 mL, de acordo com os dados da Tabela 6.

Tabela 6. Curva de calibração e amostra (MÉTODO BAILEY & RANKIN).

Conc de formaldeído (mg.L ⁻¹)	Tampão (mL)	<i>p</i> -Fenileno diamina (mL)	H ₂ O ₂ 1,5% (mL)
0	20	2	0
74	20	2	10
148	20	2	10
296	20	2	10
Amostra	20	2	10

As coleta de dados de absorbância em 480 nm foi realizada exatamente em 20 minutos.

4.4.4 MÉTODO HANTZSCH (NASH, 1953)

As condições experimentais foram adaptadas a partir das informações e procedimentos obtidos na literatura (BOLOGNESI, 2010). Inicialmente foi investigado o coeficiente de absorção molar, a faixa linear que atende a Lei de Beer, assim como o melhor comprimento de onda de absorbância máxima para o complexo 3,5-diacetil-1,4dihidrolutidina (DDL), mostrado na Equação 2.

Na sequência foram feitos testes para determinar a quantidade necessária de acetilacetona, chegando finalmente na proporção de 1 mL de acetilacetona para cada padrão com concentração máxima de 50 mg.L⁻¹ de formaldeído.

A curva de calibração e as amostras foram preparadas em balão volumétrico de 25 mL, de acordo com os dados da Tabela 7.

Tabela 7. Curva de calibração e amostra (MÉTODO HANTZSCH).

Conc de formaldeído (mg.L ⁻¹)	Tampão (mL)	Solução Acetilacetona- tampão (mL)
0	20	10
74	20	10
148	20	10
296	20	10
Amostra	20	10

Para fazer a coleta de dados em 410 nm é necessário aguardar de 3 a 4 horas. Com as leituras de absorbância foi determinado a concentração do analito.

4.4.5 REAÇÃO DE FORMALDEÍDO COM IODO

Obtendo informações da literatura de que formaldeído reage com iodo em meio alcalino (Equação 15) a possibilidade de utilizar esta reação como uma alternativa de quantificação para formaldeído foi investigada neste trabalho.

Preparação das soluções:

Solução Tampão: Em 500 mL de água deionizada foi dissolvido 9,5 g de carbonato de sódio e 0,5 g de bicarbonato de sódio.

Solução de iodo-amido: Misturar 200 mL de iodo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, 100 mL de solução tampão, 25 mL de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 100 mL de suspensão de amido 2%, completar o volume até 500 mL com água deionizada.

O melhor comprimento de onda foi investigado, sendo que todos os experimentos de quantificação de formaldeído foram realizados pelo método de adição de padrão.

Preparação da curva de calibração e amostras

Uma alíquota de 1,0 mL do padrão da curva mais concentrado, deve ser testada com 2 mL de solução de iodo-amido, cronometrando o tempo em segundos, até a solução ficar totalmente transparente. Proporcionalmente a quantidade de iodo deve ser dimensionada para que este padrão tenha um tempo de reação de aprox. 60 min. A reação ocorre e lentamente as soluções formam uma curva de padronização, todas as leituras de absorvância devem ser feitas com o mesmo tempo de reação. Para testar se a reação permanece estável no decorrer do tempo em alguns experimentos iniciais foram coletadas leituras de absorvância nos tempos de reação de 20 min, 30 min, e 45 min, obtendo-se uma média de concentração a partir destes três resultados.

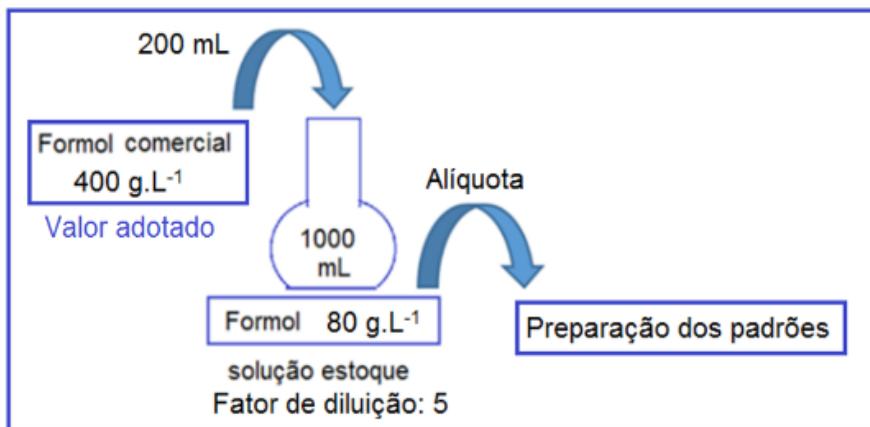
4.5 METODOLOGIA DE APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON

Para aplicar a reação Fenton em uma amostra de composto orgânico, faz-se a adição de ácido sulfúrico (pH 2,0 - 2,5), seguida da adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio. Nos experimentos deste trabalho a quantidade total de reagentes consumidos foi pensada em termos de economia de recursos e menor geração de precipitados ao finalizar o processo. Pretende-se que o processo de tratamento completo deverá consumir os reagentes até um limite máximo de 5,0 g de FeSO_4 e 100 mL de H_2O_2 15%, por litro tratado.

Preparação das Soluções de Formol

Foi adotado o valor de 400 g.L^{-1} como concentração do formol comercial. Partindo-se deste valor adotado, diluições foram feitas para preparar as soluções de todos os experimentos, como representado na Figura 15.

Figura 15. Preparação das soluções de formol.



Seis experimentos foram realizados para aplicação da reação Fenton:

Experimento Fenton 01: estudo dos agentes oxidantes.

Experimento Fenton 02: aplicação da reação Fenton em solução de formol 8,0 g.L⁻¹.

Experimento Fenton 03: aplicação da reação Fenton em solução de formol 40,0 g.L⁻¹.

Experimento Fenton resíduo 01: aplicação da reação Fenton em amostra de resíduo LAPAD.

Experimento Fenton resíduo 02: aplicação da reação Fenton em amostra de resíduo LCM.

Experimento Fenton resíduo 03: aplicação da reação Fenton em amostras de resíduos.

4.5.1 EXPERIMENTO FENTON 01: ESTUDO DOS AGENTES OXIDANTES

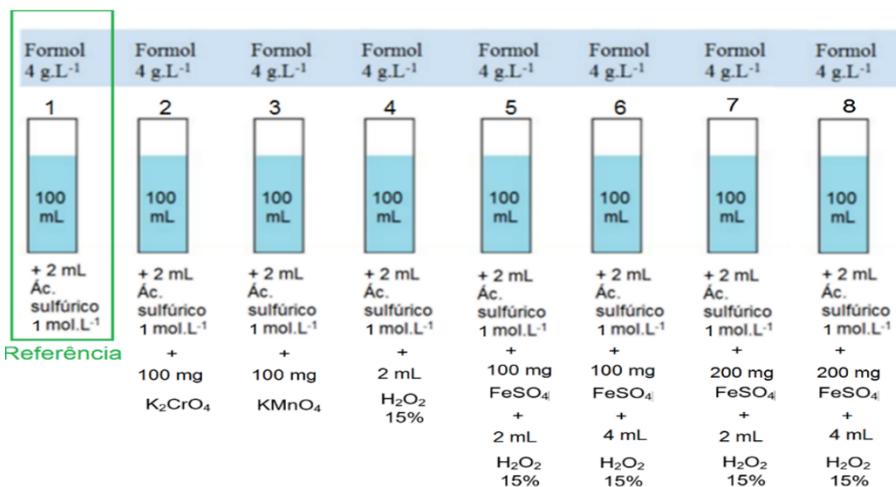
A degradação de formaldeído por oxidação química com cromato de potássio foi representado anteriormente na quantificação de formaldeído (Equação 13). A degradação de formaldeído pelos agentes oxidantes permanganato de potássio (Equação 11) e peróxido de hidrogênio (Equação 7, 8 e 9) pode ser obtida a partir de suas respectivas reações.

Considerando a degradação de formaldeído para cada agente oxidante e as equações que representam cada reação, foi preparado o experimento Fenton 01, onde uma alíquota de 50 mL da solução estoque (80 g.L⁻¹) foi diluída com água deionizada para um volume de 1000 mL resultando na solução formol 4,0 g.L⁻¹. Em seguida oito amostras, cada uma contendo 100 mL de formol 4,0 g.L⁻¹, foram preparadas como mostra a Tabela 8 e o esquema ilustrativo da Figura 16.

Tabela 8. Preparação das amostras 1 a 8 (Exp. Fenton 01).

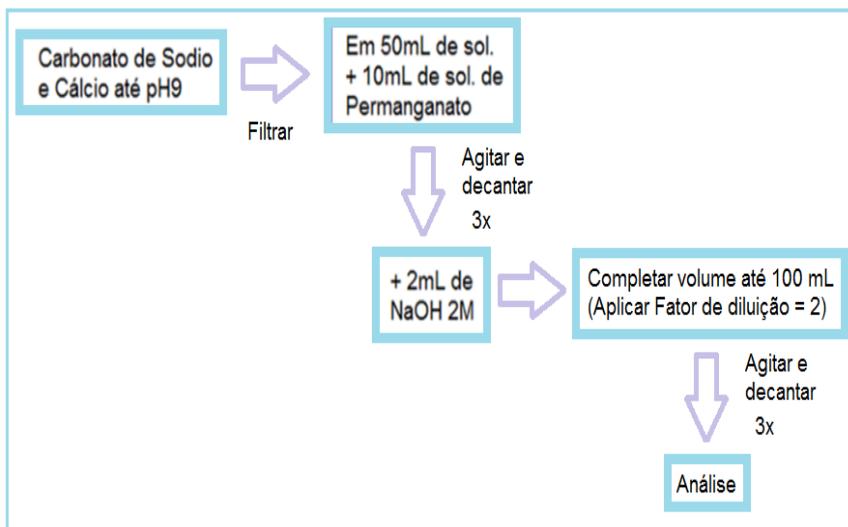
Amostra	Formol 4,0 g.L ⁻¹ (mL)	Ác. Sulfúrico 1 mol.L ⁻¹ (mL)	Cromato de potássio (mg)	Permang de potássio (mg)	FeSO ₄ (mg)	H ₂ O ₂ 15% (mL)
1	100	2			Referência	
2	100	2	100	0	0	0
3	100	2		100	0	0
4	100	2		0	0	2
5	100	2		0	100	2
6	100	2		0	100	4
7	100	2		0	200	2
8	100	2		0	200	4

Figura 16. Preparação das amostras 1 a 8 (Exp. Fenton 01).



Após um tempo de 4 horas de reação todas as amostras foram neutralizadas de acordo com o procedimento descrito na Figura 17.

Figura 17. Procedimento de neutralização (Exp. Fenton 01).



Em seguida foram realizadas as análises por reação com iodo em meio alcalino.

Para os exp. Fenton 02, 03 e Fenton resíduo 01, 02 e 03 a adição de reagentes foi feita em quantidades parciais após cada período de tempo estabelecido no cronograma de tratamento, como exemplificado nas Figuras 18 e 19, sendo que para os resíduos foi necessário uma etapa anterior ao início da reação Fenton para precipitar a matéria orgânica.

Figura 18. Adição de reagentes Fenton nas amostras de formol.

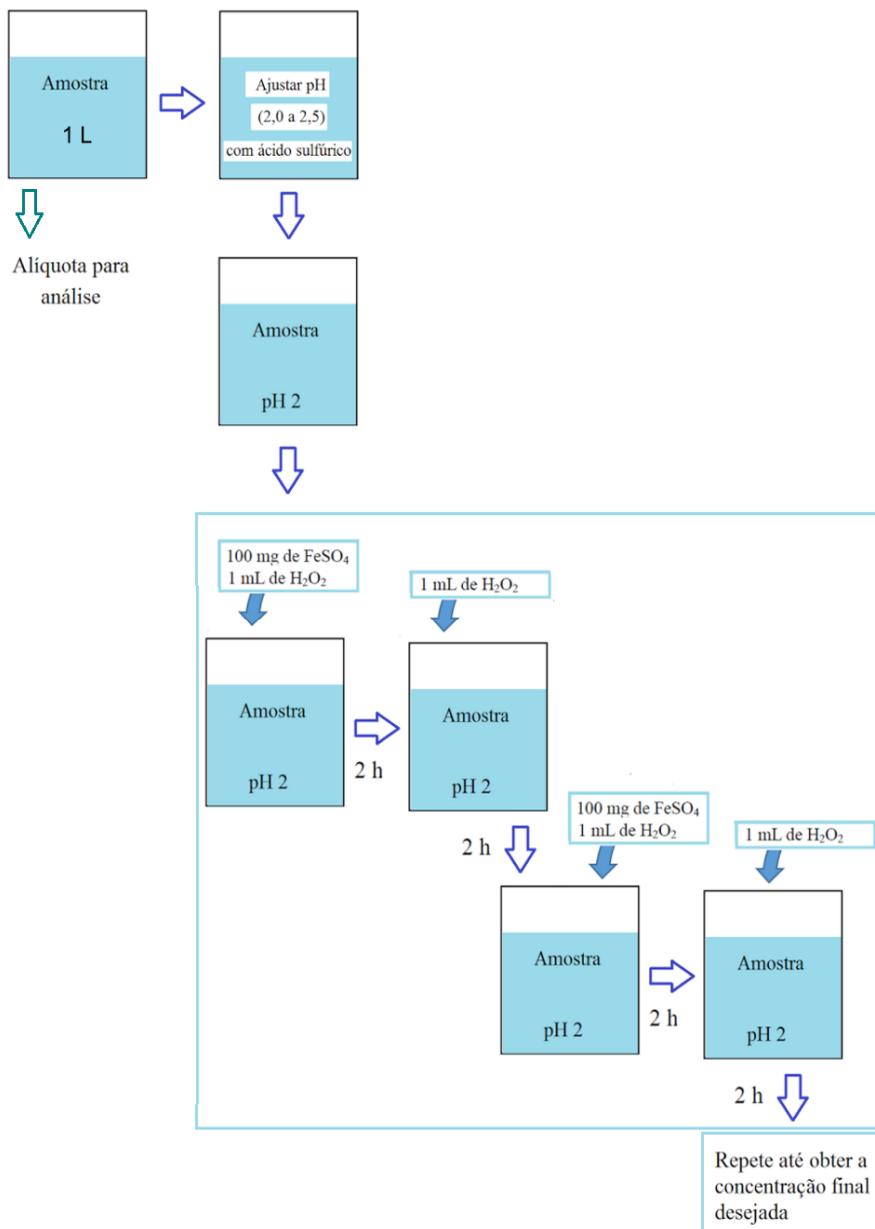
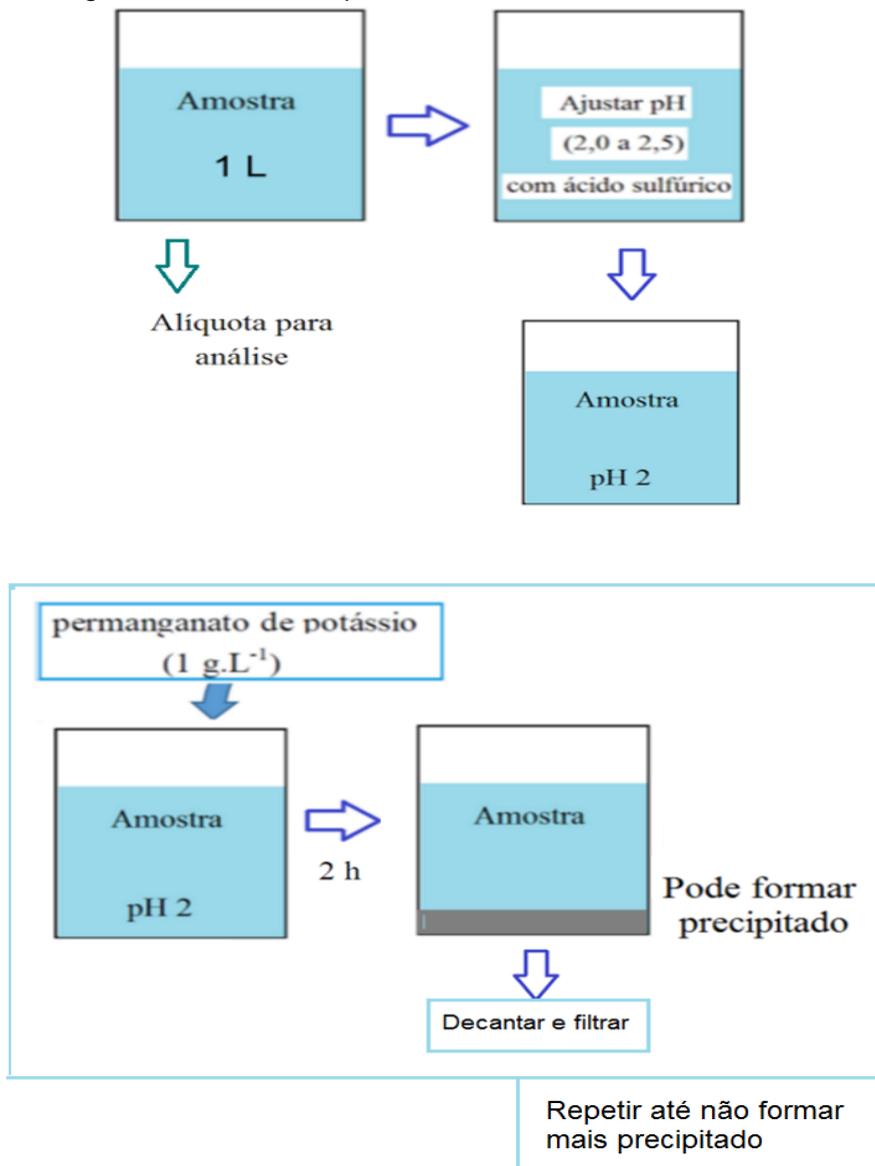


Figura 19. Tratamento preliminar nas amostras de resíduos.



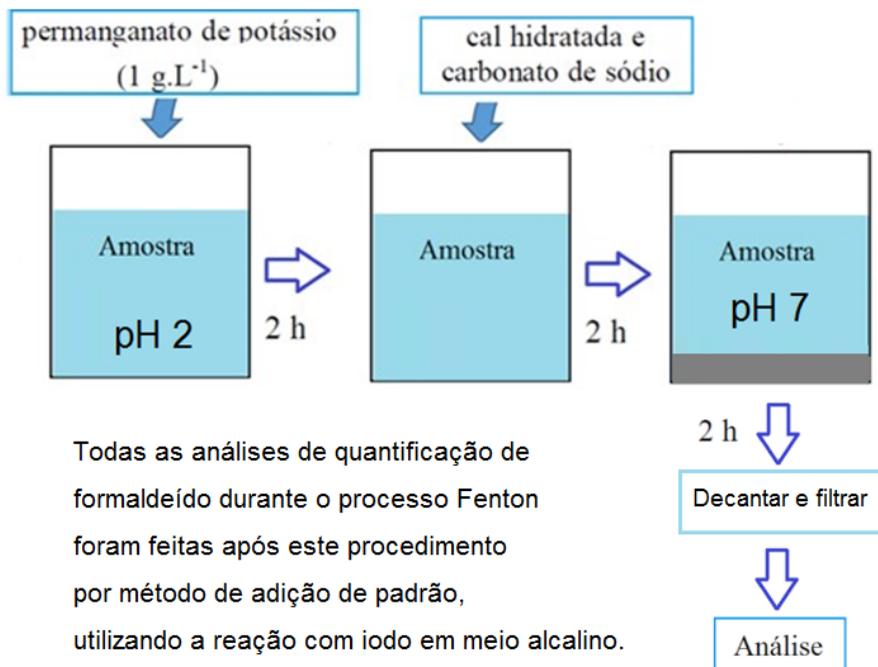
Quantificação de formol durante e ao final do processo Fenton

Para fazer as análises depois da reação Fenton é necessário um procedimento de neutralização para minimizar os interferentes íons de ferro e H_2O_2 dos resíduos.

Procedimento de neutralização

Sobre a amostra adiciona-se solução de permanganato de potássio (1 g.L^{-1}) para reagir com peróxido de hidrogênio e íons Fe (II), deixando por um período de tempo (aprox. 2 horas) para reagir, caso estiver no fim do dia deixar até o dia seguinte. Em seguida adiciona-se cal hidratada e carbonato de sódio para neutralizar e precipitar íons de ferro em solução. Aguarda-se a decantação para filtrar (Ver Figura 20).

Figura 20. Procedimento de neutralização durante e ao final do processo Fenton



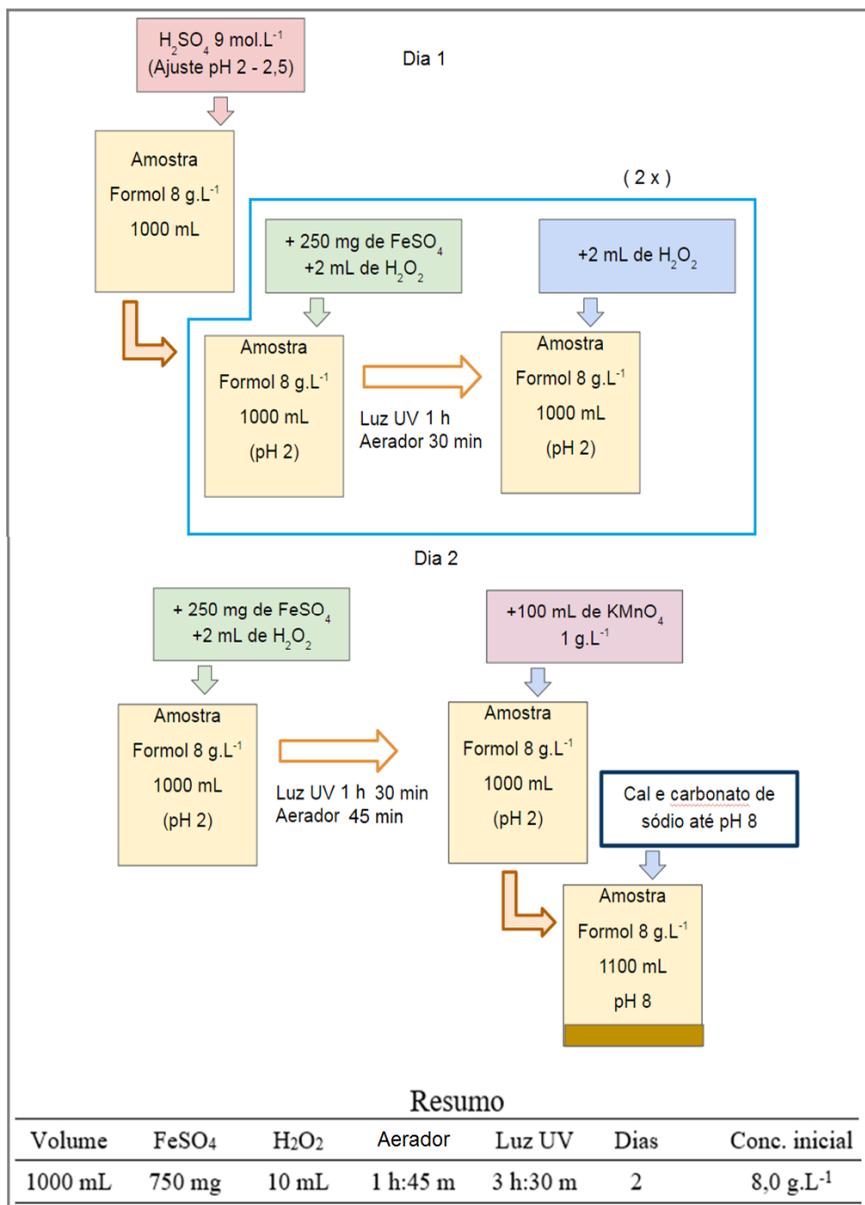
4.5.2 EXPERIMENTO FENTON 02: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM SOLUÇÃO DE FORMOL 8,0 g.L⁻¹.

Para preparar a solução do Experimento Fenton 02 uma alíquota de 100 mL da solução estoque (80 g.L⁻¹) foi diluída com água deionizada em balão volumétrico de 1000 mL. Os detalhes do procedimento podem ser observados no Quadro 11.

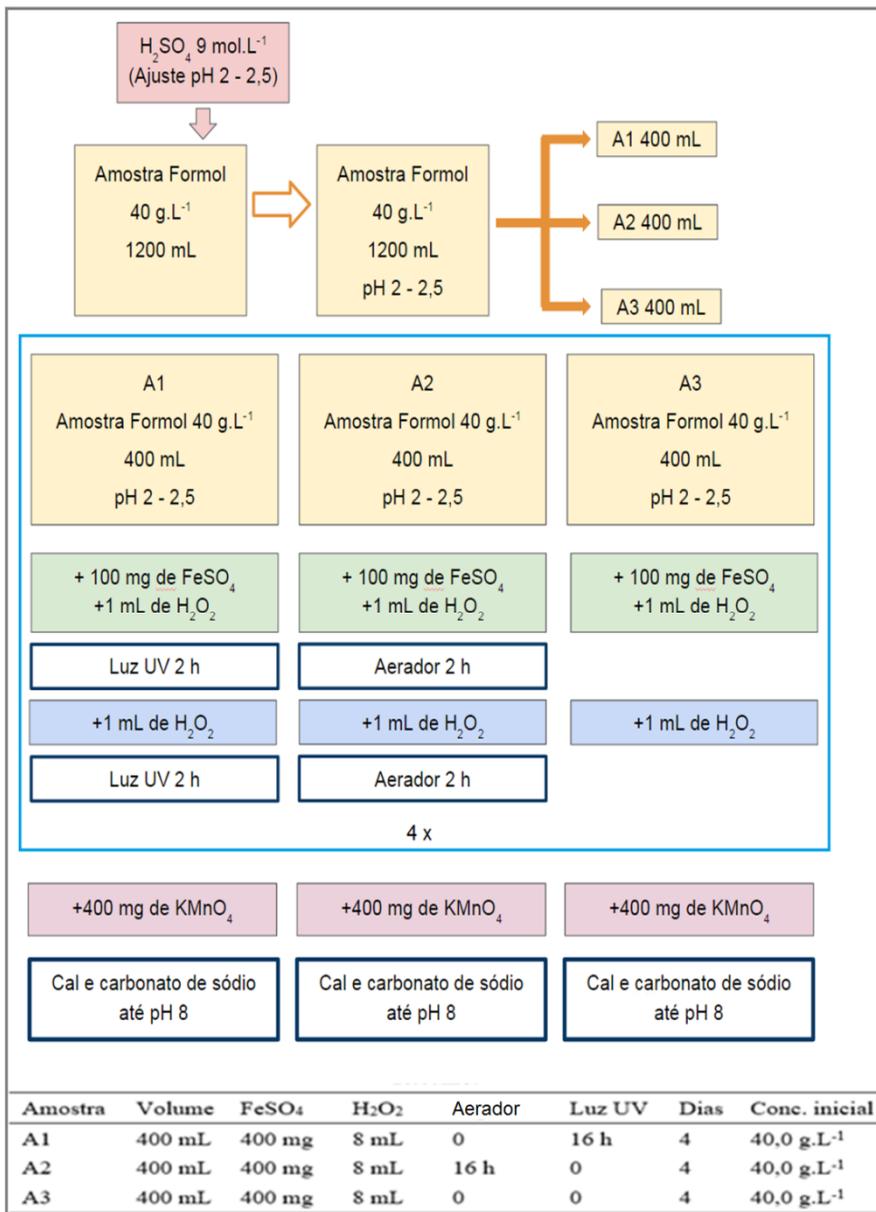
4.5.3 EXPERIMENTO FENTON 03: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM SOLUÇÃO DE FORMOL 40,0 g.L⁻¹.

Para preparar a solução do experimento Fenton 03 uma alíquota de 600 mL da solução estoque (80 g.L⁻¹) foi diluída com água deionizada para um volume de 1200 mL. Em seguida foi feito o ajuste para pH 2,5 e a solução foi dividida em três partes iguais A1, A2, A3. Iniciou-se a reação Fenton para cada solução adicionando-se sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, de acordo com os valores indicados no Quadro 12.

Quadro 11. Experimento Fenton 02: aplicação da reação Fenton em solução de formol 8,0 g.L⁻¹. Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento.



Quadro 12. Experimento Fenton 03: aplicação da reação Fenton em solução de formol 40,0 g.L⁻¹. Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento.



4.5.4 EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 01: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRA DE RESÍDUO LAPAD.

Iniciou-se a reação Fenton para um volume de 1000mL do Resíduo LAPAD fazendo o ajuste de pH 2,5 com ácido sulfúrico 9 mol.L⁻¹, e em seguida adicionando-se sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, de acordo com a Tabela 9.

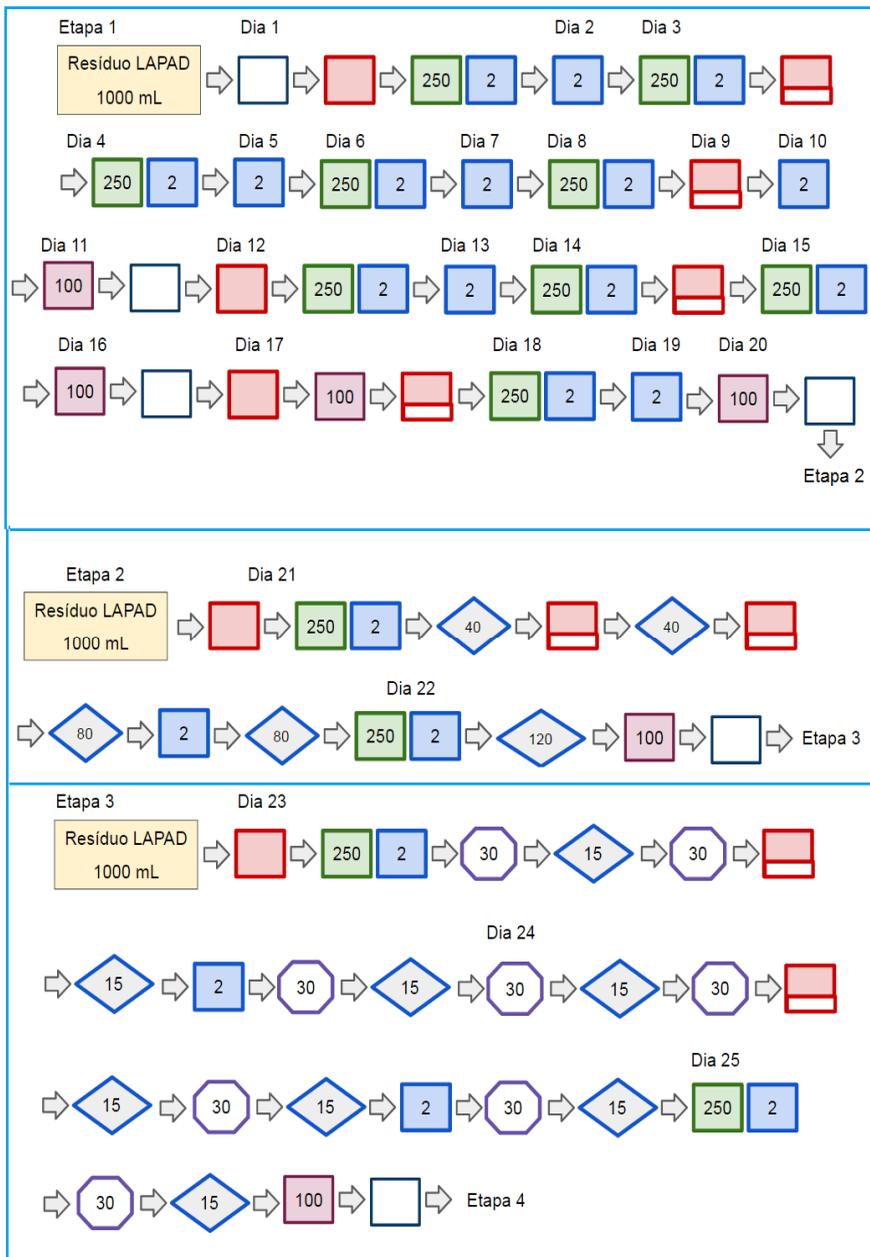
Tabela 9. Experimento Fenton Resíduo 01, Amostra Resíduo LAPAD, Vol. 1000 mL.

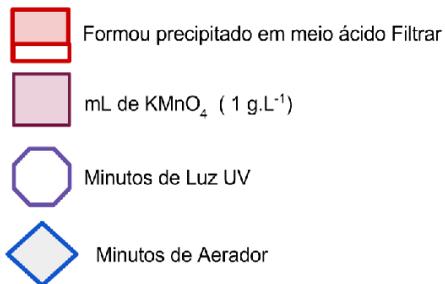
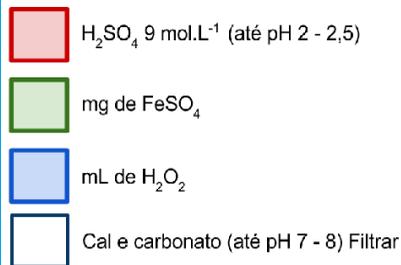
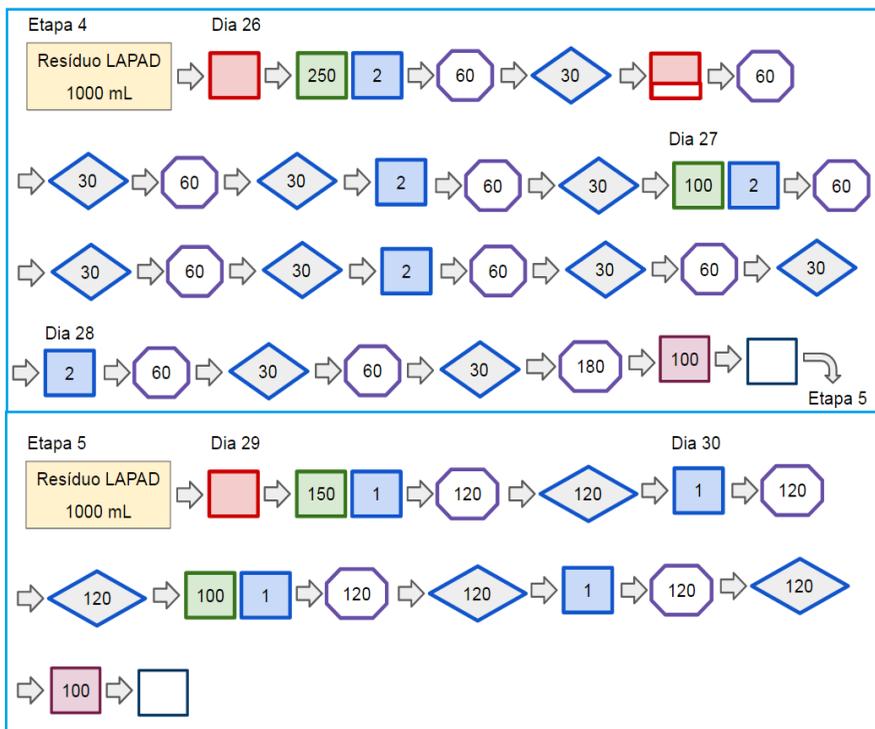
Etapa	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Aerador	Luz UV	Dias
1	2,5 g	32mL	-	-	20
2	500 mg	6 mL	6h 40min	-	2
3	750 mg	10 mL	1h 45min	3h 30min	2
4	350 mg	10 mL	5h 45min	15h	4
5	250 mg	4 mL	8h	8h	4
Total	4,35g	62	22h 10min	26h 30min	32

Os resíduos apresentaram comportamento diferente das soluções de formol, precipitando em meio ácido durante o processo, havendo necessidade de fazer filtrações intercaladas no procedimento.

Os detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento dos resíduos LAPAD estão representados no Quadro 13.

Quadro 13. Experimento Fenton resíduo 01: aplicação da reação Fenton em amostra de resíduo LAPAD. Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento.





Resumo

Etapa	FeSO_4	H_2O_2	Aerador	Luz UV	Dias
1	2,5 g	32mL	-	-	20
2	500 mg	6 mL	6h 40min	-	2
3	750 mg	10 mL	1h 45min	3h 30min	2
4	350 mg	10 mL	5h 45min	15h	4
5	250 mg	4 mL	8h	8h	4
Total	4,35g	62	22h 10min	26h 30min	32

4.5.5 EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 02: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRA DE RESÍDUO LCM.

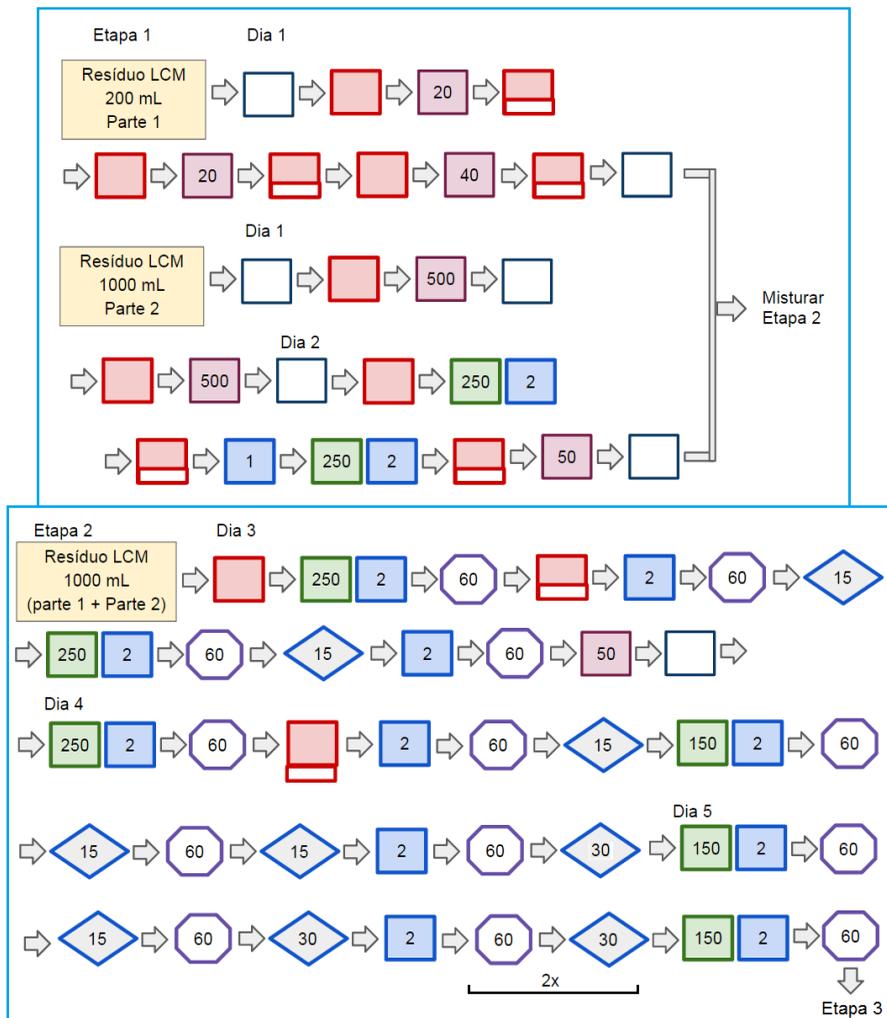
Para o Resíduo LCM foi necessário fazer um processo anterior ao Fenton, por apresentar muita matéria orgânica. Inicialmente o resíduo foi separado em camada superior e inferior, pois não era homogêneo e por esta razão a etapa 1 foi feita em duas partes separadas, que depois foram misturadas novamente para prosseguir na etapa 2. Em seguida adicionou-se reagentes de acordo com os valores indicados na Tabel 10.

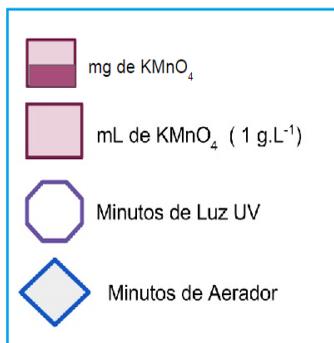
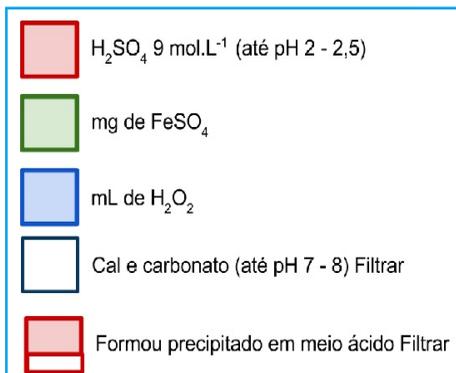
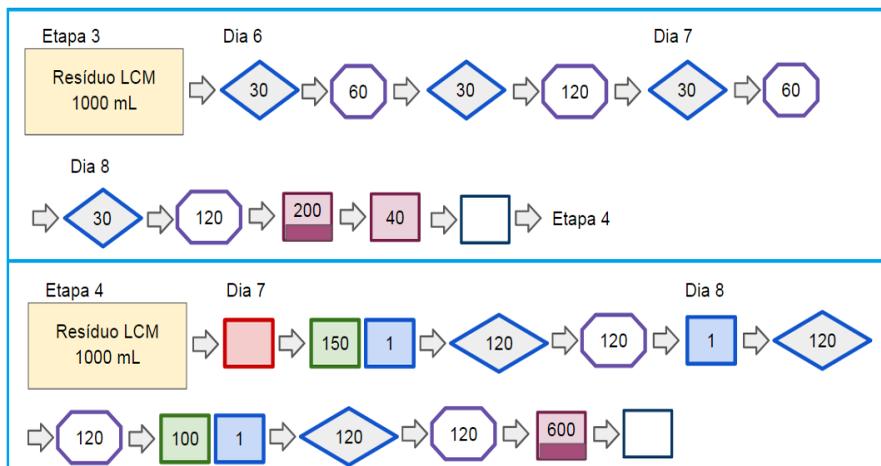
Tabela 10. Exp. Fenton Resíduo 02: Amostra Resíduo LCM - Vol. 1000 mL.

Etapa	Vol. (mL)	FeSO ₄ (mg)	H ₂ O ₂ 15% (mL)	Aerador	Luz UV	Dias	Volume permang. (mL)
1 p 1	200						80 mL
1 p 2	1000	500	4			2	1000 mL
2	1000	950	18	5 h	14 h	4	50 mL
3		250	6	8 h	8 h	4	600 mL
Total		1700	28	13 h	22 h	10	

Os detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento do resíduo LCM estão representados no Quadro 14.

Quadro 14. Experimento Fenton resíduo 02: aplicação da reação Fenton em amostra de resíduo LCM. Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento.





Resumo

Etapa	Vol. (mL)	FeSO ₄ (mg)	H ₂ O ₂ 15% (mL)	Aerador	Luz UV	Dias	Volume permang. (mL)
1 p 1	200						80 mL
1 p 2	1000	500	4			2	1000 mL
2	1000	950	18	5 h	14 h	4	50 mL
3		250	6	8 h	8 h	4	600 mL
Total		1700	28	13 h	22 h	10	

4.5.6 EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 03: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRAS DE RESÍDUOS.

Para amostras dos resíduos LAPAD e LCM foi feito um outro experimento nas mesmas condições para observar o efeito de aerador e da Luz UV na reação Fenton.

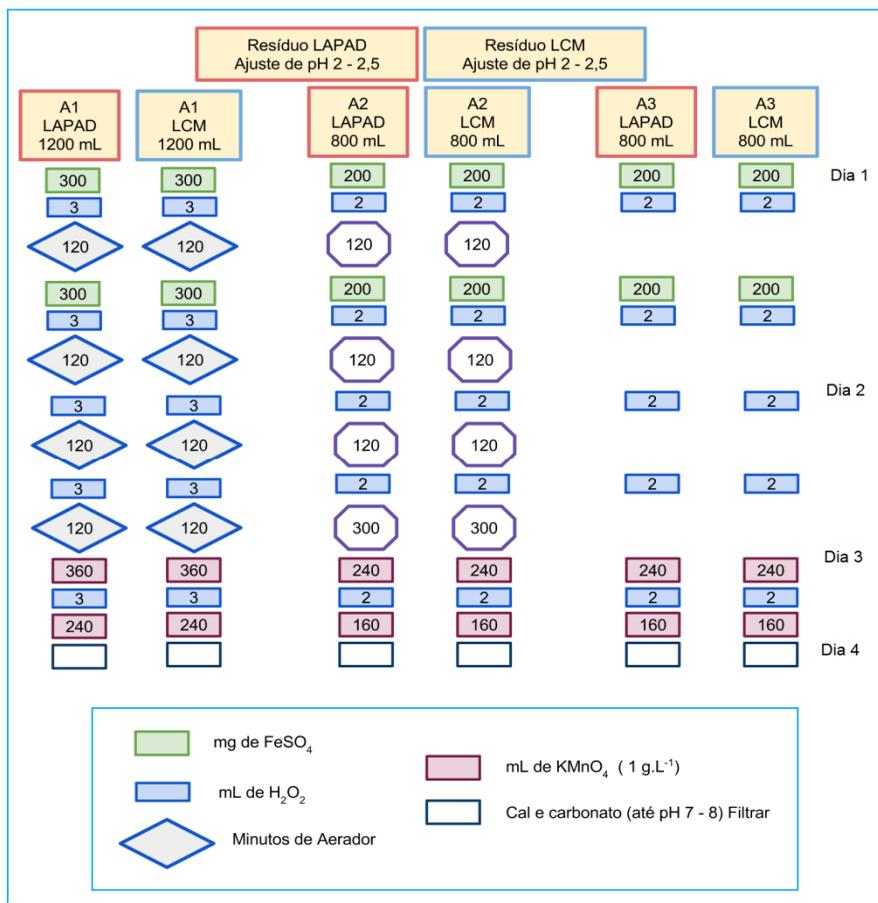
Iniciou-se o experimento fazendo ajuste de pH 2,5 com ácido sulfúrico 9 mol.L^{-1} para cada resíduo que em seguida foi separado em três partes, adicionando-se depois sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11. Experimento Fenton Resíduo 03: Amostras LAPAD e LCM.

Amostra	Vol. (mL)		FeSO ₄ (mg)	H ₂ O ₂ (mL)	Dias	Aerador	Luz UV
A1	1200	LAPAD	400	8	4	8 h	
A1	1200	LCM	400	8	4	8 h	
A2	800	LAPAD	400	8	4		11 h
A2	800	LCM	400	8	4		11 h
A3	800	LAPAD	400	8	4		
A3	800	LCM	400	8	4		

Os detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento dos resíduos estão representados no Quadro 15.

Quadro 15. Experimento Fenton resíduo 03: aplicação da reação Fenton em amostras de resíduos. Detalhes do procedimento e da sequência de reagentes adicionados no tratamento.



Amostra		Vol. (mL)	FeSO ₄ (mg)	H ₂ O ₂ (mL)	Dias	Aerador	Luz UV
A1	LAPAD	1200	400	8	4	8 h	
A1	LCM	1200	400	8	4	8 h	
A2	LAPAD	800	400	8	4		11 h
A2	LCM	800	400	8	4		11 h
A3	LAPAD	800	400	8	4		
A3	LCM	800	400	8	4		

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR TITULAÇÃO COM CROMATO DE POTÁSSIO

Na titulação de 2,0 mL da solução de cromato de potássio $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ houve ponto de viragem com volume de 2,5 mL de solução de formaldeído (f.d. 50) como pode ser observado na Figura 21.

Figura 21. Titulação com cromato de potássio.



	1	2	3	4	5
Solução de cromato de potássio $M = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ (mL)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1} (mL)	10	10	10	10	10
Água (mL)	25	25	25	25	25
Solução de formaldeído (f.d. 50) (mL)	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Tempo de reação: 24 horas					

2CrO_4^{2-} 2,0 mL $(0,200 \text{ mol.L}^{-1})$ $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de cromato de potássio	$3\text{H}_2\text{CO}+$ 2,5 mL Calculado: $0,240 \text{ mol.L}^{-1}$ $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
--	---

O mesmo resultado foi obtido com solução de formol, sendo que 2,0 mL da solução de cromato de potássio ($0,200 \text{ mol.L}^{-1}$) apresentou ponto de viragem com 2,5 mL de solução de formaldeído (f.d. 50).

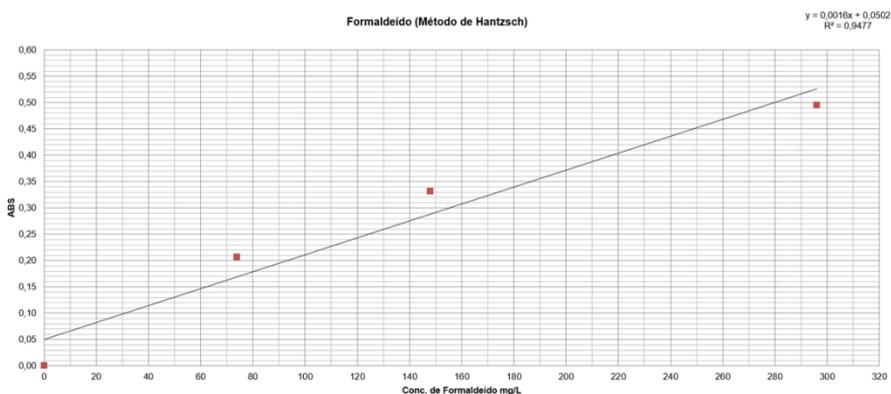
Considerando que 2 mols de cromato de potássio reage com 3 mols de formaldeído (Equação 13), temos $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de cromato de potássio reagindo com $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de formaldeído (em 2,5 mL), que representa $0,240 \text{ mol.L}^{-1}$. Com fator de diluição 50, temos concentração de formaldeído comercial de $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (360 g.L^{-1}).

5.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO VISÍVEL

5.2.1 MÉTODO HANTZSCH

O método HANTZSCH apresenta curva característica como mostrado na Figura 22, utilizada para a determinação de formaldeído na amostra de formol comercial que apresentou resultado de 317 g.L^{-1} .

Figura 22. Curva de calibração (método HANTZSCH).

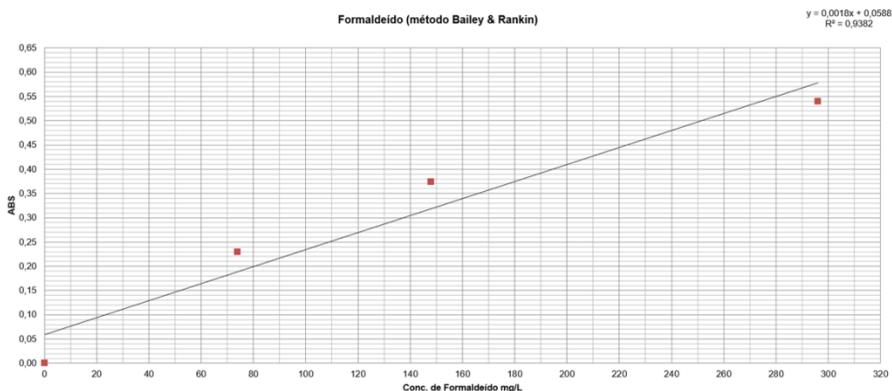


Consideramos que o método HANTZSCH é mais adequado para determinações quando a concentração de formaldeído na amostra for menor que 1000 mg.L^{-1} . Por apresentar a desvantagem de gerar 3,5-diacetil-1,4dihidrolutidina (DDL), um composto da família das piridinas com coloração intensa. Não conseguimos método para degradação do DDL, o tratamento de resíduos foi feito com adsorção em carvão ativado.

5.2.2 MÉTODO BAILEY & RANKIN (1971).

O método BAILEY & RANKIN apresenta curva característica como mostrado na Figura 23, utilizada para a determinação de formaldeído na amostra de formol comercial que apresentou resultado de 278 g.L^{-1} .

Figura 23. Curva de calibração (MÉTODOS BAILEY & RANKIN).



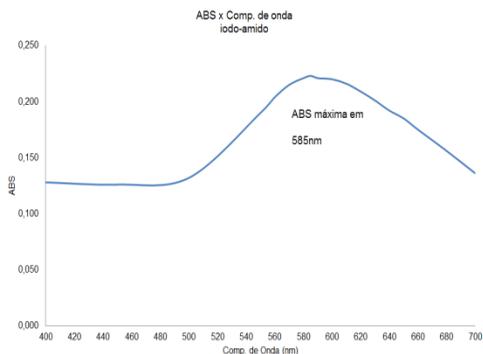
No método BAILEY & RANKIN (1971), que baseia-se na reação entre formaldeído e *p*-fenilenodiamina ativado pela adição de H_2O_2 , o *p*-fenilenodiamina precisa de um processo de recristalização, procedimento que dificulta seu uso.

Para os dois métodos citados acima as curvas de calibração devem ser feitas em concentrações de $1,0$ a $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de formaldeído, para resíduos em concentrações acima de 1000 mg.L^{-1} , torna-se necessário sussecivas diluições que geram erros experimentais. Portanto estes métodos são mais adequados para as etapas finais de tratamento quando a concentração das amostras já apresentam concentrações menores que 1000 mg.L^{-1} .

5.2.3 REAÇÃO DE FORMALDEÍDO COM IODO EM MEIO ALCALINO

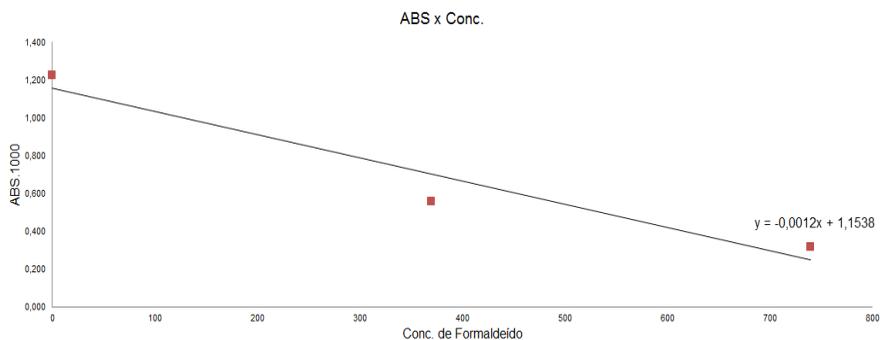
O melhor comprimento de onda para análise do complexo iodo-amido foi investigado como representado na Figura 24. Obtendo-se o comprimento de onda de 585 nm com maior Absorbância.

Figura 24. Absorbância versus comprimento de onda para o complexo iodo-amido.



A reação com iodo apresenta curva decrescente como mostrado na Figura 25 da curva de calibração utilizada para a determinação de formaldeído na amostra de formol comercial que apresentou resultado de 360 g.L⁻¹.

Figura 25. Curva de calibração de formaldeído (reação com iodo).



5.2.4 QUANTIFICAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM FORMOL

Os resultados obtidos para quantificar formaldeído na amostra de formol, utilizando os métodos: Método Bailey & Rankin, Método de Hantzsch, estão representados na Tabela 12, onde também constam os resultados obtidos na titulação com cromato de potássio e na reação de formaldeído com iodo.

Tabela 12. Resultados para a quantificação de formaldeído em formol.

Método	Bailey & Rankin	Hantzsch	Reação com iodo	Titulação com cromato
Concentração de Formaldeído na amostra de Formol	278 g.L ⁻¹	317 g.L ⁻¹	360 g.L ⁻¹	360 g.L ⁻¹

A média obtida entre os resultados para os quatro métodos foi de 329 ± 31 g.L⁻¹. O resultado da análise de dezembro de 2014 (Anexo 1) apresentou concentração de formaldeído de 37,2% (372 g.L⁻¹) na amostra de formol, comparando-se com os valores obtidos, algumas possibilidades para esta diferença podem ser consideradas:

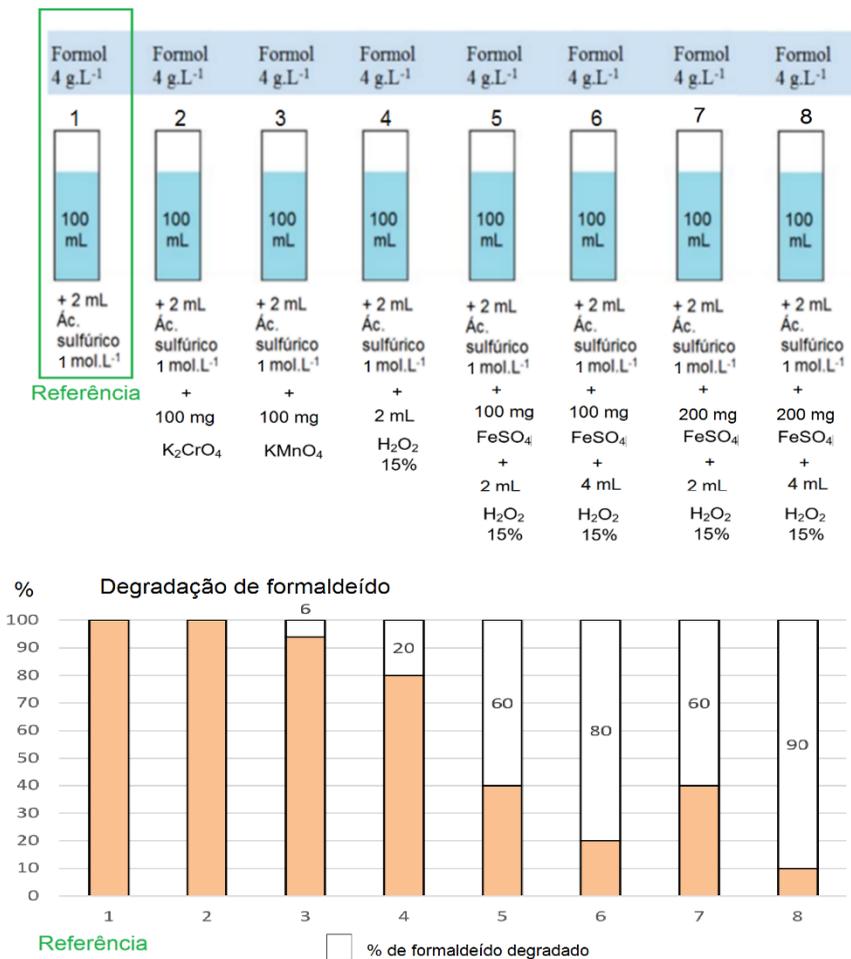
- 1) houve degradação do formol, provavelmente por manipulação, transferência de frascos, variações de temperatura e tempo decorrido;
- 2) o padrão de formaldeído utilizado também pode ter sofrido degradação;
- 3) os métodos de análise envolvem condições severas que provocam alguma degradação no formaldeído.

5.3 APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON

5.3.1 EXPERIMENTO FENTON 01: ESTUDO DOS AGENTES OXIDANTES

A Figura 26 mostra o esquema ilustrativo do exp. Fenton 01 e os resultados da degradação de formaldeído nas amostras 1 a 8.

Figura 26. Percentual de formaldeído degradado após a reação.



Observando a Figura 26 algumas considerações podem ser feitas:

Para as amostras 2, 3 e 4 uma estimativa pode ser feita para o percentual de degradação de formaldeído considerando as respectivas equações, a degradação de formaldeído na oxidação química com cromato de potássio (Equação 13), permanganato de potássio (Equação 11) e peróxido de hidrogênio (Equação 7 e 8) teoricamente deveria ser respectivamente de 13%, 20% e 40%. Entretanto observa-se que a amostra 2 não sofreu degradação e as amostras 3 e 4 tiveram degradação somente de 6% e 20%. Provavelmente o tempo de reação e as condições de acidez dificultaram uma reação mais completa, condições necessárias para permitir uma comparação destes agentes oxidantes com reagentes Fenton.

As amostras 5,6,7 e 8, são reações Fenton. Podemos perceber que foi nestas amostras que houve o maior percentual de degradação de formaldeído.

Comparando as amostras 5 e 7 observa-se que dobrando a quantidade de Fe^{2+} o percentual de degradação praticamente não altera, evidenciando a impotência da relação de reagentes $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$.

Para a amostra 8 observa-se que chegou muito próximo de degradar totalmente o formaldeído.

5.3.2 EXPERIMENTO FENTON 02: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM SOLUÇÃO DE FORMOL 8,0 g.L⁻¹.

Na Tabela 13 estão os resultados obtidos com a reação e o percentual de degradação de formaldeído.

A concentração inicial foi corrigida devido a diluição decorrente da adição de 100 mL de solução de permanganato de potássio.

Portanto a concentração passou de 7,3 para 5,4 g.L⁻¹, o que representou um percentual de degradação de 26%. Este resultado foi muito inferior aos outros resultados obtidos.

Tabela 13. Resultados do Exp. Fenton 02 - Amostra: Formol Conc. 8,0 g.L⁻¹

Vol.	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Aerador	Luz UV	Dias	Conc. inicial	conc. corrig..	Análise final	% degradado
1,0 L	750 mg	10,0 mL	1h:45 m	3h:30 m	2	8,0 g.L ⁻¹	(7,3)	5,4 g.L ⁻¹	26%

O Quadro 16 mostra a quantidade de formaldeído degradado, e a quantidade de reagentes Fenton consumidos no procedimento.

Quadro 16. Massa de formaldeído degradado - Exp. Fenton 02

Massa de formaldeído degradado	Consumo de reagentes Fenton		Fe : H ₂ O ₂
	Fe	H ₂ O ₂	
1.900 mg	150 mg	1.500 mg	1 : 10

5.3.3 EXPERIMENTO FENTON 03: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM SOLUÇÃO DE FORMOL 40,0 g.L⁻¹.

Na Tabela 14 estão os resultados obtidos com a reação e o percentual de degradação de formaldeído.No Quadro 17 está representado a quantidade de formaldeído degradado, por grama de Fe e por grama de peróxido de hidrogênio.

Para as amostras A1 e A3 a concentração passou de 40,0 g.L⁻¹ para 23,0 g.L⁻¹, o que representou um percentual de degradação de 42%. A diferença entre as amostras é que A1 foi colocada na câmara de UV, não houve efeito para esta irradiação.

Para a amostra A2 a concentração passou de 40,0 g.L⁻¹ para 20,0 g.L⁻¹, o que representou um percentual de degradação de 50%, mostrando que o uso de aerador pode contribuir no processo de oxidação da reação Fenton. Este resultado foi considerado muito bom, porque havia um receio de que o aerador pudesse inibir a reação Fenton.

Tabela 14. Exp. Fenton 03 - Amostras: Formol 40,0 g.L⁻¹, Vol.400mL.

Amostra	Volume	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Aerador	Luz UV	Dias	Conc. inicial	Análise final	% degradado
A1	400 mL	400 mg	8,0 mL	0	16 h	4	40,0 g.L ⁻¹	23,0 g.L ⁻¹	42%
A2	400 mL	400 mg	8,0 mL	16 h	0	4	40,0 g.L ⁻¹	20,0 g.L ⁻¹	50%
A3	400 mL	400 mg	8,0 mL	0	0	4	40,0 g.L ⁻¹	23,0 g.L ⁻¹	42%

O Quadro 17 mostra a quantidade de formaldeído degradado, e a quantidade de reagentes Fenton consumidos no procedimento.

Quadro 17. Massa de formaldeído degradado - Exp. Fenton 03.

Amostra	Massa de formaldeído degradado	Consumo de reagentes Fenton		Fe : H ₂ O ₂
		Fe	H ₂ O ₂	
A1/A3	6.800 mg	80 mg	1.200 mg	1 : 15
A2	8.000 mg	80 mg	1.200 mg	1 : 15

5.3.4 EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 01: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRA DE RESÍDUO LAPAD.

Na Tabela 15 estão os resultados obtidos com a reação Fenton em resíduos do LAPAD, e o percentual de degradação de formaldeído. Este experimento foi realizado em um período de 75 dias.

Tabela 15. Exp. Fenton Resíduo 01. Amostra Resíduo LAPAD, Vol. 1000 mL.

Etapa	FeSO ₄ (mg)	H ₂ O ₂ (mL)	Aerador h : m	Luz UV	Dias	Sol.de KMnO ₄ 1 g. L ⁻¹	Conc. Inicial (g.L ⁻¹)	Conc. Corri. (g.L ⁻¹)	Conc. Final (g.L ⁻¹)	% Deg.
1	2500	32,0	-	-	20	400 mL	62,0	44,3	28,0	36,7
2	500	6,0	6:40	-	2	100 mL	28,0	25,4	14,0	44,8
3	750	10,0	1:45	3:30	2	100 mL	14,0	12,7	10,7	15,7
4	350	10,0	5:45	15:00	4	100 mL	10,7	9,7	6,6	31,9
5	250	4,0	8:00	8:00	4	100 mL	6,6	6,0	1,6	73,3
Total	4350	62,0	22:10	26:30	32	800 mL	62,0	34,4	1,6	95,3

Na etapa 1, em cada adição de reagente o resíduo foi agitado com bastão de vidro por um minuto e permaneceu em repouso dentro da capela sem nenhum tipo de agitação.

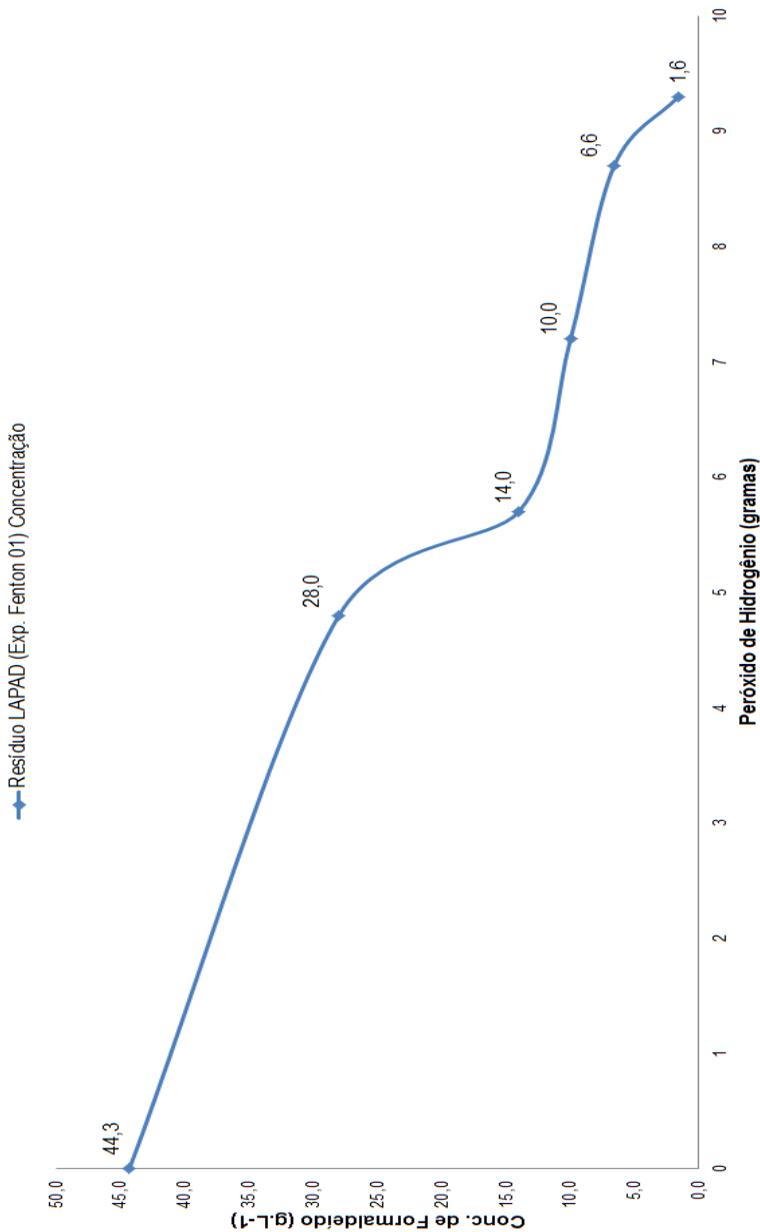
Na etapa 2 foi utilizado aerador algumas horas por dia, e nas etapas 3, 4, e 5 foi utilizado também irradiação UV.

A degradação total obtida, por reação Fenton, foi de 95,3%.

Ressaltando-se a obtenção de bons resultados de degradação por reação Fenton.

A Figura 27 apresenta uma representação gráfica da concentração de formaldeído versus massa de peróxido de hidrogênio utilizado.

Figura 27. Concentração de formaldeído versus massa de H₂O₂ exp. Fenton Resíduo 01.



5.3.5 EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 02: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRA DE RESÍDUO LCM.

Na Tabela 16 estão os resultados obtidos com a reação Fenton em resíduos do LCM, e o percentual de degradação de formaldeído.

Tabela 16. Exp. Fenton Resíduo 02: Amostra Resíduo LCM - Vol. 1000 mL.

Etapa	Vol. (mL)	FeSO ₄ (mg)	H ₂ O ₂ (mL)	Aerador (h)	Luz UV (h)	Dias	Sol KMnO ₄ (mL)	Conc. Inicial (g.L ⁻¹)	Conc. Corrig. (g.L ⁻¹)	Conc. Final (g.L ⁻¹)	% degrad.
1 p 1	200						80	30,4	21,7		
1 p 2	1000	500	4			2	1000	30,4	15,2		
2	1000	950	18	5	14	4	50	15,7	14,9	10,5	29,5%
3	1000	250	6	8	8	4	600	10,5	6,5	3,5	46,1%
Total		1700	28	13	22	10	1730	30,4	15,7	3,5	77,7%

Este experimento foi realizado em um período de 45 dias.

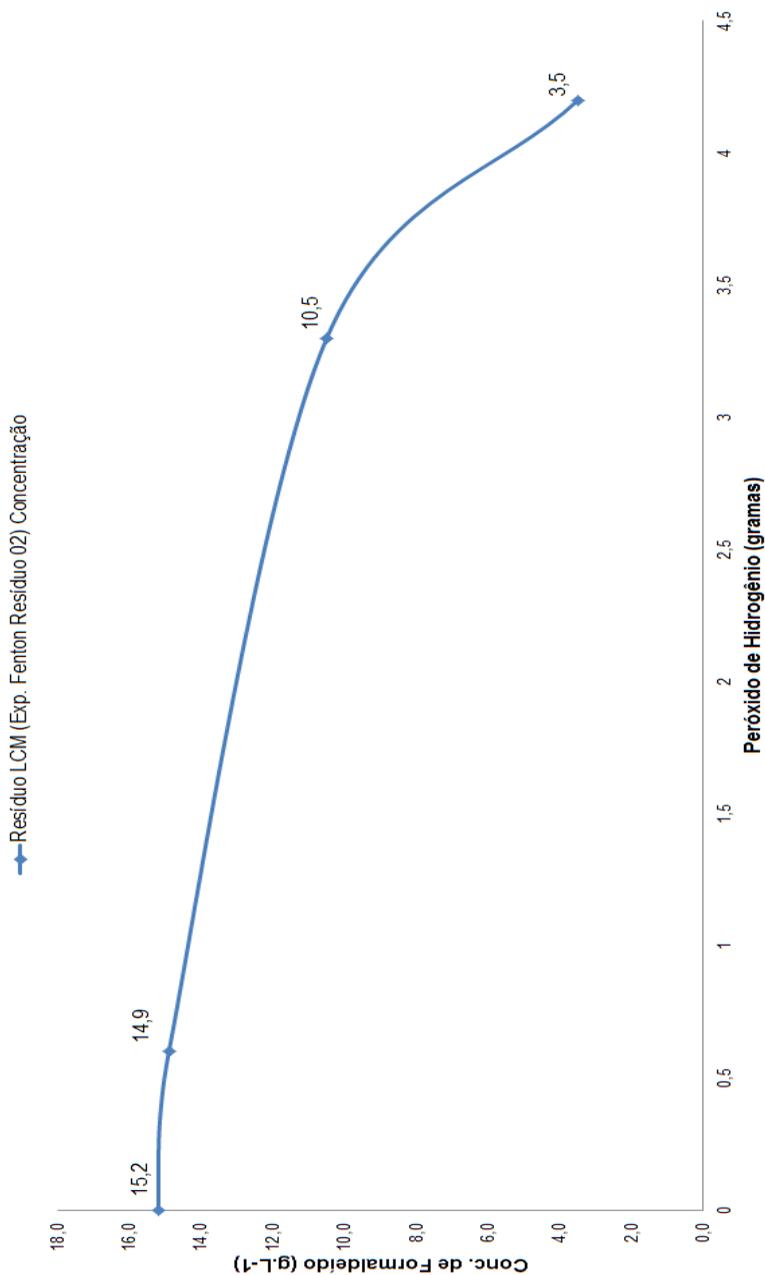
Na etapa 1, o resíduo apresentava-se heterogêneo e foi dividido em duas partes. A camada mais superficial foi tratada na parte 1 e a camada inferior foi tratada na parte 2. Depois, estes resíduos foram misturados para continuar o tratamento na etapa 2.

Nas etapas 2 e 3 foram utilizados aerador irradiação UV.

A degradação total obtida, por reação Fenton, foi de 77,7%.

A Figura 28 apresenta uma representação gráfica da concentração de formaldeído versus massa de peróxido de hidrogênio utilizado.

Figura 28. Concentração de formaldeído versus massa de H_2O_2 exp. Fenton Resíduo 02.



Os resultados da aplicação da reação Fenton nos Experimentos Fenton Resíduo 01 (LAPAD) e Fenton Resíduo 02 (LCM) estão relacionados no Quadro 18, mostrando a quantidade de formaldeído degradado, e a quantidade de reagentes Fenton consumidos nos procedimentos.

Quadro 18. Massa de formaldeído degradado, Exp. Fenton Resíduo 01 e Exp. Fenton Resíduo 02.

Amostra	Massa de formaldeído degradado	Consumo de reagentes Fenton		Fe : H ₂ O ₂
		Fe	H ₂ O ₂	
Resíduo 01 LAPAD	42.700 mg	873 mg	9.300 g	1 : 10
Resíduo 02 LCM	11.700 mg	341 mg	4.200 mg	1 : 12

5.3.6 EXPERIMENTO FENTON RESÍDUO 03: APLICAÇÃO DA REAÇÃO FENTON EM AMOSTRAS DE RESÍDUOS.

Na Tabela 17 estão detalhados os resultados da reação, e o percentual de degradação de formaldeído.

Tabela 17. Experimento Fenton Resíduo 03: Amostras Resíduos LAPAD e LCM

Vol. (mL)	Amostra	FeSO ₄ (mg)	H ₂ O ₂ (mL)	Dias	Aerador	Luz UV	Sol. KMnO ₄ (mL)	Conc. Inicial g.L ⁻¹	Conc. Corrig. g.L ⁻¹	Conc. Final g.L ⁻¹	% Deg.
1200	A1-LAP	400	8 mL	4	8 h		600	62,0	(41,3)	22,0	46,7%
1200	A1-LCM	400	8 mL	4	8 h		600	30,4	(20,2)	20,0	0
800	A2-LAP	400	8 mL	4		11 h	400	62,0	(41,3)	30,0	27,3%
800	A2-LCM	400	8 mL	4		11 h	400	30,4	(20,2)	16,0	20,7%
800	A3-LAP	400	8 mL	4			400	62,0	(41,3)	30,0	27,3%
800	A3-LCM	400	8 mL	4			400	30,4	(20,2)	20,0	0

Neste experimento não foi feito o procedimento inicial de tratamento de resíduos com elevada concentração de matéria orgânica com solução de permanganato (descrito no Quadro 14, etapa 1).

Os resultados mostram que o resíduo LCM não sofreu degradação por reação Fenton nas amostras A1 e A3 LCM, provavelmente por não ter passado pelo tratamento inicial.

Observa-se também que a irradiação UV na amostra A2 LCM, contribuiu para a reação Fenton, obtendo-se uma degradação de 20,7 %, mostrando que utilizar irradiação UV também pode contribuir para o tratamento inicial de resíduos com elevada concentração de matéria orgânica.

Entretanto, como no caso descrito para os resultados do Experimento Fenton 03, a irradiação UV para o Resíduo LAPAD, não apresentou nenhum efeito, as amostras A2 e A3 LAPAD apresentaram o mesmo percentual de degradação. Já o aerador contribuiu para a reação da amostra A1 LAPAD obtendo um percentual de 46,7% de degradação.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho foi realizado com procedimentos simples, apresentando uma aplicação da reação Fenton em soluções de formol sintético e amostras de resíduos contendo formol.

Nos estudos da quantificação de formaldeído pode-se considerar a reação com iodo uma alternativa eficiente para concentrações de formaldeído superiores a 1000 mg.L^{-1} . A reação apresenta facilidade operacional, utilizando reagentes comuns e de baixo impacto ambiental. A quantificação deve ser feita com adição de padrão.

Para a quantificação de amostras com concentração de formaldeído inferior a 1000 mg.L^{-1} é recomendável utilizar o método HANTZSCH com acetilacetona, com adição de padrão.

Na aplicação da reação Fenton, foi possível diminuir a concentração de formaldeído em todos os experimentos realizados. Para o exp. Fenton resíduo 01 a concentração final de 1,6 g de formaldeído estaria adequada para encaminhamento ao tratamento biológico.

Entre os resultados, podemos destacar dois experimentos com resíduos. Para a reação Fenton aplicada ao resíduo LAPAD, utilizando 4,3 g de sulfato ferroso e 60 mL de peróxido de hidrogênio (15%), por litro tratado, o percentual de degradação de formaldeído foi de 95,3%. Para a reação Fenton aplicada ao Resíduo LCM, utilizando 1,7 g de sulfato ferroso e 28 mL de peróxido de hidrogênio (15%), por litro tratado, o percentual de degradação de formaldeído foi de 77,7%.

A degradação de formaldeído por oxidação química é facilmente obtida por agentes oxidantes (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , H_2O_2) ou com uso da reação Fenton em amostras sintéticas. Mas para aplicação da oxidação de formaldeído em resíduos é necessário inicialmente precipitar ou degradar a matéria orgânica presente na solução; e intercalar estes procedimentos e filtrações durante o processo de aplicação da reação Fenton.

7. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS NESTE TRABALHO

Procedimentos para tratamento dos resíduos gerados nos experimentos das reações Fenton e dos experimentos quantitativos foram aplicados, e estão relacionados a seguir.

Resíduos contendo formol: Inicialmente deve-se testar com cromato e iodo, para verificar a concentração aproximada. Para concentrações acima de 500 mg.L^{-1} , aplicar novamente reação Fenton, até concentração menor que 500 mg.L^{-1} . Para concentrações menores que 500 mg.L^{-1} , adiciona-se igual volume de solução de permanganato de potássio (1 g.L^{-1}) em meio ácido (pH 3 a 4), com tempo de reação de dois dias. Depois neutralizar com cal, decantar e filtrar. A água residual deverá ser armazenada em balde com tampa e descartada com excesso de água de reuso. O precipitado de cal deste procedimento pode ser reutilizado várias vezes antes de descartar e pode ser descartado no lixo comum. Este procedimento também foi utilizado para os resíduos dos experimentos quantitativos com iodo e com *p*-fenilenodiamina.

Resíduos das reações com dicromato: Adicionar tiosulfato de sódio em meio ácido até a redução completa do dicromato, indicado pela coloração azul. Depois neutralizar com carbonato de sódio e cal, decantar e filtrar. O precipitado gerado neste procedimento depois de secar, deve ser armazenado em caixa de papelão, rotulado como

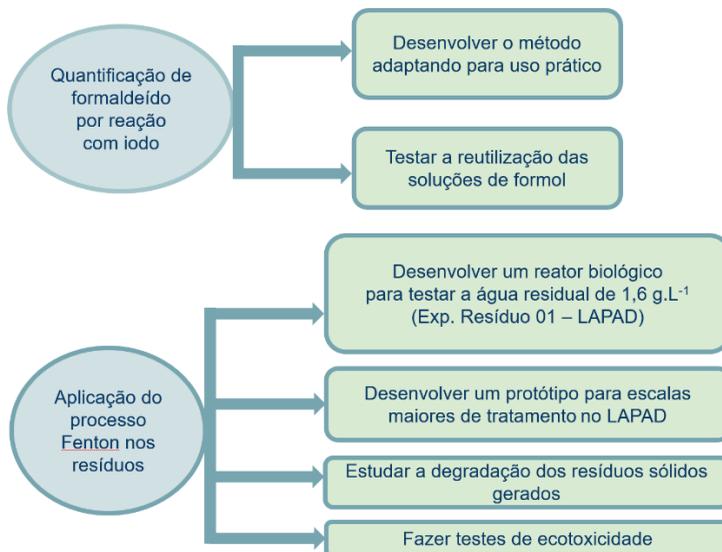
resíduo sólido contendo cromo e deverá ser encaminhado para aterro industrial. A água residual deverá ser testada, se ainda conter formol deve ser tratada em seguida descartada.

Resíduos de acetilacetona: Este resíduo foi problemático, visto que não foi encontrado um procedimento para degradá-lo. A própria reação Fenton foi testada, mas a solução fica mais escura, não precipitando em meio alcalino. A melhor opção foi a adsorção com carvão ativado. Nestes experimentos foram utilizados 3,0 g de carvão ativado por litro tratado em pH 7. A água residual deverá ser testada, se ainda conter formol deve ser tratada em seguida descartada.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os experimentos realizados representam uma etapa de trabalho que abre possibilidades para outros experimentos e etapas como mostra a Figura 29.

Figura 29. Atividades que complementam o trabalho.



9. REFERÊNCIAS

ALVES, C.A.; ACIOLE, S.D., **Formaldeído em escolas: uma revisão**, Química Nova, v. 35, n. 10, p. 2025-2039, 2012.

BAILEY, B. W.; RANKIN, J. M. **New spectrophotometric method for determination of formaldehyde**. Analytical Chemistry, Columbus, v. 43, n. 6, p. 782-784, 1971.

BAIRD, Colin. **Química ambiental**. 4. edição. Porto Alegre: Bookman, 622p, 2011.

BIGDA, R.J. **Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment**, Chem. Eng. Prog., p. 62-66, 1995.

BOLOGNESI, L. **Quantificação de formaldeído em extrato aquoso obtido da emissão de painéis de madeira por espectrofotometria acoplada à injeção em fluxo**, Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR, 2010.

CANELA M.C.; JARDIM, W.F. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**, Caderno Temático, Vol. 01, Lab. de Química Ambiental – LQA, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas - SP, 2004.

CASTEEL, S.W.; VERNON, R.J., BAILEY, E.M. **Formaldehyde: Toxicology and Hazards**. Veterinary and Human Toxicology, v. 29, p. 31, 1987.

CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação química com reagente de fenton**, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2001.

COELHO, M. **O formaldeído em ambiente laboral: determinação do ácido fórmico em urina de trabalhadores de uma fábrica produtora de formaldeído.** Dissertação de Mestrado em Toxicologia, Universidade do Porto, Portugal, 2009.

COLEMAN, R.; KOGAN, I. **An improved low-formaldehyde embalming fluid to preserve cadavers for anatomy teaching.** Journal of Anatomy, v. 192, p. 443-446, 1998.

DE ROBERTIS, Eduardo D. P.; DE ROBERTIS, E. M. F. **Bases da biologia celular e molecular.** Rio de Janeiro: Guanabara, 1985. 332p. (Broch.)

FELTRE, R. **Química**, v. 3, Ed. Moderna, 6. ed., São Paulo, 2004.

FENTON, H. J. H. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron,** Published on 01 January, 1894.

FOCO, M.L.R. *et al*, **Degradação de formaldeído tratado em conjunto com esgoto sanitário em sistema combinado anaeróbio-aeróbio,** Eng Sanit Ambient, v. 20, n. 1, p. 103-110, 2015

FONSECA, J.C.L. **Avaliação de métodos para tratamento de resíduos químicos originados em laboratórios biológicos;** Tese de Doutorado em Química, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, SP, 2006.

FREITAS, R.G., **Problemas e exercícios de química** ; "para o curso científico e exames vestibulares as escolas superiores". 9. Ed. Editora Ao Livro Técnico, 1971, 293 p.

GRAFSTROM, R.C.; CURREN, R.D.; HARRIS, C.C.; **Genotoxicity of Formoldehyde in Cultured Human Bronchial Fibroblasts.** Science, v. 228, p. 89-91, 1985.

GUEDES, A.M. **Oxidação química com reagente de fenton: aplicação às águas de cozimento da cortiça**; Dissertação de Mestrado, Engenharia de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1998.

GUIMARÃES, B.S. **Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para degradação de agrotóxicos em meio aquoso**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande - RS, Brasil, 2012.

HARRIS, Daniel C. *Análise química quantitativa*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 862p

KANG, Y.W. HWANG, K.Y. **Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process**. *Wat. Res.*, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

KITIS, M.; ADAMS, C.D.; DAIGGER, G.T. **The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants**. *WAT. Res.*, v. 33, n. 11, p. 2561-2568, 1999.

LIMBERGER, D.C.H. **Processos de recuperação, reuso e destinação de formol em laboratório de anatomia**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2011.

LIN, S.H.; LIN, C.M.; LEU, H.G. **Operating characteristics and kinetic studies of surfactant, wastewater treatment by Fenton oxidation**. *Wat. Res.*, v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.

MARTINEZ, M. et al. **Estudo da ação do *Fenton* no tratamento de resíduos contendo formol**, Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Ribeirão Preto, SP, 2005.

MINGOIA, Q. **Química farmacêutica**. Ed. Universidade de São Paulo, 1967.

NASH, T. **The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction**, *Biochem. J.*, 55, 416-421, 1953.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**, *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton**, *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, S.V.W. **Avaliação da degradação e toxicidade de formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo**; Dissertação de Mestrado em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

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

OLIVEIRA, S.V.W.; ZAIAT, M. **Gerenciamento de solução de formol em laboratórios de anatomia**, *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n.1, 2005.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. **Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent**. *Wat. Res.*, v. 35, n. 16, p. 3987-3992, 2001.

PEREIRA, N.S.; ZAIAT, M. **Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR)**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 777-782, 2008.

SANTOS, M.F. **Degradação do corante preto direto (black direct 38) através de processos foto-fenton homogêneos e heterogêneos**; Programa de Pós-Graduação, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis – SC, 2008.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learning, ISBN 8522104360, 2006.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N. **A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent**. Wat. Res., v. 35, n. 9, p. 2129-2136, 2001.

TEIXEIRA, C.P.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados, conceitos teóricos**, Caderno Temático, Vol. 03, Lab. de Química Ambiental – LQA, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas - SP, 2004.

TELL, A.L.; WARBERG, C.R.; ATKINSON, D.A.; WATTS, R.J. **Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene**. Wat. Res., v. 35, n. 4, p. 977-984, 2001.

TUNGA, S. et al. **Formaldehyde in the indoor environment**. Wilhelm Fraunhofer-Institut Klauditz (WKI). American Chemical Society, 2010.

VOGEL, Arthur Israel. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. / rev. por G. Svehla. São Paulo: Mestre Jou, [1981] 665p. ISBN 8587068016.

WALLING, C. **Fenton's reagent revisited**. Accounts of Chemical Research 8, p. 125-131, 1975.

Informativos e manuais

ELEKEIROZ. **Manual técnico de produtos**. 2008.

Gerenciamento de resíduos químicos normas e procedimentos gerais, Laboratório de Resíduos Químicos, USP-Ribeirão Preto, SP.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER (INCA), Informativo: **Formol ou Formaldeído**, 2016. Disponível em <<http://www1.inca.gov.br> > Acesso em 09/02/2016.

International Agency for Research on Cancer (IARC), World Health Organization. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man**, v. 88, Lyon, France, 2006.

Disponível em <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/mono88.pdf>> Acesso em 09/02/2016.

Manual de gerenciamento de resíduos de serviços de saúde / Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília, Ministério da Saúde, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Formaldehyde**. Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2001.

Anexo 1. Certificado de análise do formol (Marca: Super Química).

<p>Super Química SIGA/SPDNFEV11 Hcra.: 15:30:50 - Empresa: Superquímica / Filial: Matriz</p>		<p>Folha.: 1 DT.Ref.: 09/03/15 Emissao: 09/03/15</p>	
<p>Produto.....: 000108 - FORMOL</p>		<p>Lote.....: 19073</p>	
<p>Procedência....: NACIONAL</p>		<p>Data Validade...: 02/06/15</p>	
<p>Nota Fiscal.....: 05517 / 1</p>		<p>Data Fabricação: 02/12/14</p>	
<p>Pedido.....: 046672</p>		<p>Data Emissão....: 09/03/15</p>	
<p>Cliente.....: FUNDACAO DE AMPARO A PSS E EXT UNIV</p>			
<p>Composicao Fisico-Quimica</p>		<p>Especificação</p>	
<p>CONCENTRACAO</p>		<p>MIN 36,50% MAX 37,50%</p>	
<p>ASPECTO</p>		<p>LIQUIDO INCOLOR OU LEVEMENTS TURVO</p>	
<p>METANOL</p>		<p>MAX. 3%</p>	
<p>ACIDEZ (% ACIDO FORMICO)</p>		<p>MAX. 0,03%</p>	
		<p>Resultado</p>	
		<p>37,2%</p>	
		<p>OK</p>	
		<p>1,6%</p>	
		<p>0,006%</p>	