

INVESTIGAÇÃO DA REDUÇÃO DE CARGA CONTAMINANTE DE FORMALDEÍDO EM EFLUENTE DE LABORATÓRIO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Maikow Zago

*Universidade Federal da Fronteira Sul
maikowzago@hotmail.com*

Fernando Henrique Borba

*Universidade Federal da Fronteira Sul
fernando.borba@uffs.edu.br*

Eixo 03: Engenharias

Resumo: O formaldeído é uma substância cancerígena e presente em grandes volumes em laboratórios de anatomia em Universidades. Para investigar sua degradação, utilizou-se processo oxidativo avançado (POA) eletroquímico, e foram realizados 9 experimentos, realizados para verificar os melhores parâmetros para o processo, monitorando e controlando parâmetros como corrente elétrica (I), pH e concentração de H_2O_2 ($mg.L^{-1}$). O experimento com maior remoção de carbono orgânico total (TOC) foi o número 03, nos parâmetros associados com $I = 2,4A$; pH inicial 4,5 e H_2O_2 $24000 mg.L^{-1}$, com adição parcelada.

Palavras-chave: Formaldeído. Radicais hidroxila. Oxidação avançada.

Introdução

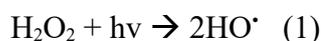
A preocupação com a melhoria dos processos produtivos e com a gestão de efluentes gerados em indústrias ou mesmo no setor de pesquisas e de aulas em Instituições de Ensino e Universidades é crescente, uma vez que há cada vez maior necessidade de atender as legislações vigentes e adequar-se aos avanços da tecnologia, atendendo aos anseios da sociedade, pois este é um dos papéis de entidades de porte e de ensino superior. Uma das substâncias amplamente utilizadas é o formaldeído, que serve para conservar as peças

anatômicas em laboratório de anatomia de ensino nas áreas afins. O formaldeído é classificado como cancerígeno para o ser humano, conforme a exposição e a concentração (WHO, 2002), o que reforça a busca por alternativas para seu tratamento, visando evitar o transporte e o armazenamento por longos períodos de tempo

Referencial teórico

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (EAOPs) são de grande importância no tratamento de efluentes desde os anos 1930. Esses processos são uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais que apresentam alto teor de contaminantes orgânicos (Dominguez, J. R. 2021). O EAOP mais simples e popular é a oxidação eletroquímica (OE), também chamada de oxidação anódica, pois requer equipamentos relativamente simples e é fácil de controlar e combinar com outras tecnologias eletroquímica.

A OE oxida os poluentes de duas maneiras: transferência direta de elétrons entre a superfície do ânodo e os poluentes orgânicos ou 'oxidação direta', e espécies eletroativas geradas nos eletrodos (ânodo e cátodo) ou na interface com forte efeito de oxidação ou 'oxidação indireta' (Martínez, C. A., 2021). A geração de radicais OH^{\bullet} se dá pela reação mostrada na equação 1.



Controlando certos parâmetros operacionais, como densidade de corrente, pH e tempo de reação, altas taxas de mineralização podem ser alcançadas durante o processo de OE usando BDD como ânodo (Karim et al, 2021).

Metodologia

O efluente de formaldeído foi coletado no tanque de armazenamento das peças anatômicas com volume de 5m^3 , presente num laboratório de uma Universidade da região das Missões, no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, na cidade de Santo Ângelo. Para a coleta, foram usadas hastes de madeira para homogeneização da amostra e vasilhas de polietileno de 20 L de capacidade de armazenamento. Este efluente é inserido no tanque de inox juntamente as peças anatômicas em concentração aproximada de 10% em água.

Reator

O reator usado para a avaliação da mineralização do efluente foi constituído por um recipiente de vidro de 0,6 L com volume útil de amostra adicionada de 0,4 L e situado sobre chapa com

agitação magnética com placas para a condução da corrente elétrica, equivalentes em distância (1,5 cm), sendo o cátodo composto por ferro e o ânodo de boro dopado com diamante (BDD), dispostos no interior para a condução da corrente elétrica, com área útil de 168 cm², com eletrodo de medição de pH e sensor de temperatura também imersos no efluente. A circulação do formaldeído foi realizada por meio de bomba dosadora com vazão de 0,4 L.min⁻¹ circulando no interior da câmara com lâmpada UVC de 36W de potência.

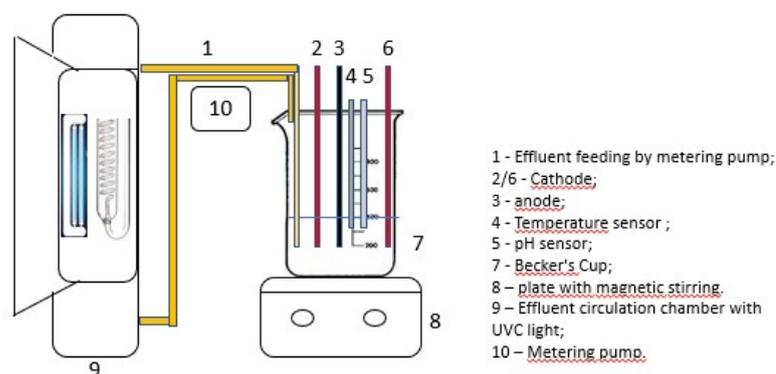


Figura 01: Esquema do reator.

Parâmetros de controle e monitoramento

Os parâmetros avaliados para determinar a melhor condição experimental de mineralização do formaldeído foram tempo de reação (minutos), pH, temperatura (°C), condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), intensidade de corrente (A) e adição de peróxido de hidrogênio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). A análises considerada para este trabalho foi a de carbono orgânico total (TOC).

Ensaio realizados

Os experimentos foram conduzidos em 9 séries, com intensidade de corrente fixa em 2,4 A. Os parâmetros de controle descritos nesta etapa são mostrados na Tabela 01.

Tabela 01: Ensaio realizados em 9 séries experimentais.

| Seção | H ₂ O ₂ (mg.L) / t (minutos) | pH ^F = fixo; pH ^V = variável |
|-------|--|--|
| 1 | 24000 (t = 0) | 4,6 ^V |
| 2 | 24000 (t = 0) | 4,5 ^F |
| 3 | 12000 (t = 0) 3000 (t = 10; 30; 60 e 90) | 4,6 ^V |
| 4 | 4800 (t = 0; 15; 30; 60 e 90) | 4,7 ^V |
| 5 | 12000 (t = 0) 3000 (t = 15, 30, 60 e 90) | 4,6 ^F |
| 6 | 4800 (t = 0; 15, 30, 60 e 90) | 4,7 ^F |
| 7 | 12000 (t = 0) 3000 | 4,5 ^V |

| | | |
|---|---|------------------|
| | (t = 15, 30, 60 e 90) | |
| 8 | 12000 (t = 0) 3000 (t = 15, 30, 60 e 90) | 4,8 ^F |
| 9 | 12000 (t = 0) 3000 (t = 15, 30, 60 e 90) | 3,8 ^F |

Resultados e discussões

Parâmetros e suas relações

Em relação a corrente elétrica, nota-se que em 2,0A tem-se maior remoção de TOC (acima de 50%). Quanto ao H₂O₂, a maior remoção de TOC (~65%) foi com 20.000 mg.L⁻¹ e a faixa de pH que melhor favoreceu a mineralização foi 4,0. Estes dados obtidos no delineamento composto central rotacional (DCCR) coincidem com a maior remoção de TOC da seção experimental 3, com pH bruto inicial de 4,6, corrente de 2,4A, monitoramento de tempo de 0 a 120 minutos e adição de H₂O₂ 24.000 mg.L⁻¹ dividida em 12.000 mg.L⁻¹ em t = 0 e mais quatro adições de 3.000 mg.L⁻¹ em t = 15, 30, 60 e 90 minutos. As relações entre as variáveis do processo são mostradas na Figura 02.

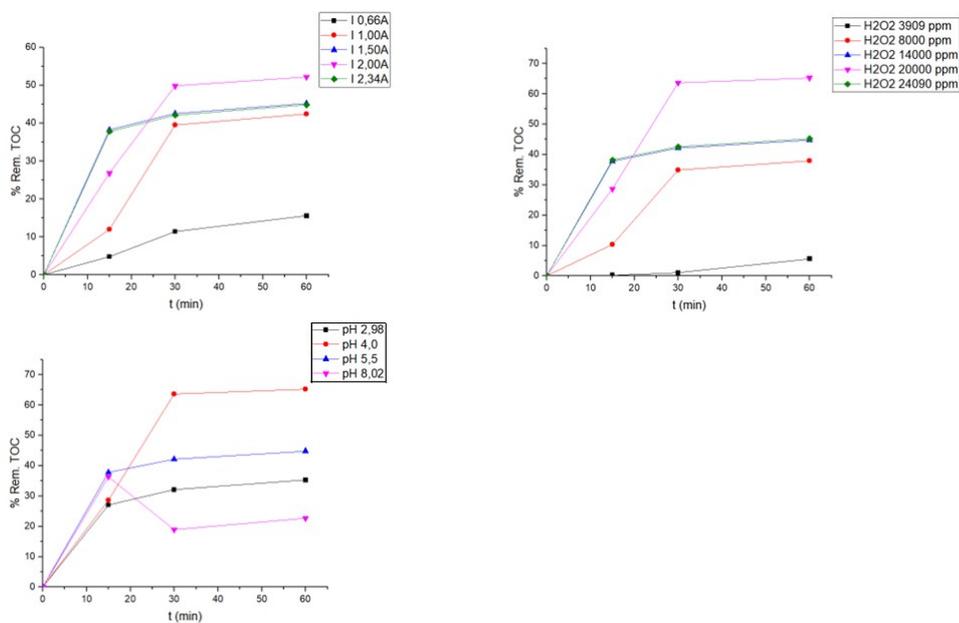


Figura 02: Influência das variáveis pH, H₂O₂ e corrente elétrica nos ensaios da remoção de TOC.

Fundamentos do processo

Na seção 3 foi obtida maior remoção final de TOC. A adição parcelada de H₂O₂ (12000 mg.L⁻¹ / 4 x 3000 mg.L⁻¹) ajuda na renovação dos radicais OH^{*} no meio reacional e a remoção de TOC se estabiliza no tempo de 15 minutos, indicando o fim do processo. Houve aumento da

temperatura logo no início do processo, porém, com a dosagem parcelada de H_2O_2 (12000 mg.L^{-1}), a temperatura máxima atingida foi $43,9^\circ\text{C}$. A tensão reduziu, na faixa de $7,6 - 4,3 \text{ V}$ e a condutividade elétrica aumentou de $3,72 - 8,21 \text{ mS.cm}^{-1}$, confirmando o fato de um parâmetro ser o inverso do outro. Houve liberação de Fe^{2+} até 5000 mg.L^{-1} , em $t = 90$ minutos de modo crescente.

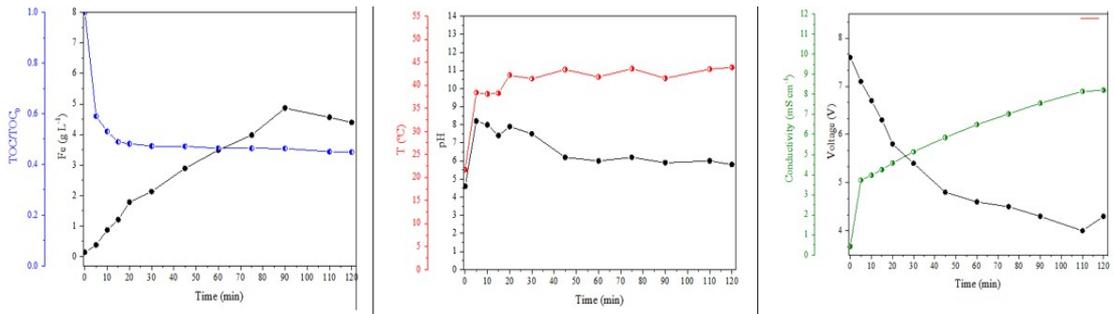


Figura 03: Parâmetros do processo de tratamento do formol (temperatura, pH, tensão, corrente elétrica e remoção de TOC).

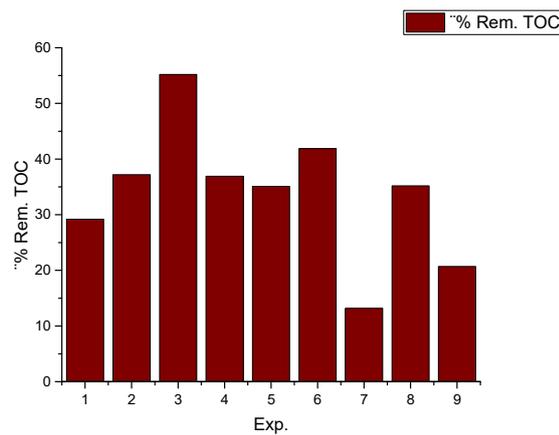


Figura 04: Remoção de TOC nas 9 seções da segunda etapa.

Como pode ser visto na figura 04, a maior remoção de TOC ocorreu na seção 3, sob as condições experimentais $12000 \text{ mg.L}^{-1} H_2O_2$ com 4 adições posteriores de $3000 \text{ mg.L}^{-1} H_2O_2$. Porém, quando se analisa a remoção de TOC e também a remoção de formaldeído, realizada em ensaios preliminares, o experimento 2 mostra-se mais eficaz, com valores de 37,2 e 83,3%, respectivamente, sob as condições $24000 \text{ mg.L}^{-1} H_2O_2$ e pH ajustado 4,5-6,0. O pH ajustado do experimento 2 demonstra melhor eficiência na remoção do contaminante formaldeído, devido ao fato de a reação Fenton ocorrer com mais eficiência nas faixas de pH abaixo de 7, pois os radicais $OH\cdot$ são gerados em maior quantidade e são os responsáveis pela

oxidação do formaldeído, e a geração de íons OH^- eleva o valor do pH e concorre com os radicais OH^\bullet , reagindo com o próprio H_2O_2 , decompondo-o, conforme a equação 2.



Conclusões

O processo oxidativo avançado utilizado na redução de carga contaminante de efluente de formaldeído mostra-se eficiente, nas condições de adição de H_2O_2 , inicialmente de 12000 mg.L^{-1} mais 4 adições de 3000 mg.L^{-1} , pH do efluente bruto (4,5) e corrente elétrica de 2,4 A. O processo acontece em 15 minutos, de modo que se torna desnecessário manter o sistema em funcionamento além disto, pois torna o processo oneroso.

Para atingir maior remoção de formaldeído do efluente, sugere-se avaliar melhor a interferência de outros componentes presentes, sendo o principal deles o fenol, adicionado como antisséptico auxiliar na conservação das peças em laboratório de anatomia.

Referências

DOMÍNGUEZ, J. R.; GONZÁLEZ, T.; CORREIA, S. BDD electrochemical oxidation of neonicotinoid pesticides in natural surface waters. Operational, kinetic and energetic aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 298, p. 113538, 15 nov. 2021.
Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment - ScienceDirect. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451910318301212?via%3Dihub>>.
Acesso em: 5 ago. 2022.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (ED.). **Formaldehyde**. Geneva: World Health Organization, 2002a.

KARIM, A. V.; NIDHEESH, P. V.; OTURAN, M. A. Boron-doped diamond electrodes for the mineralization of organic pollutants in the real wastewater. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 30, p. 100855, 1 dez. 2021.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. A critical review over the electrochemical disinfection of bacteria in synthetic and real wastewaters using a boron-doped diamond anode. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 25, n. 4, p. 100926, 1 ago. 2021.