

**NATACHA ABI CHEDID**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE RESIDUAL ORIUNDO DA  
REAÇÃO DE SÍNTESE DE RESINA FENOL-FORMALDEÍDO  
POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

**SÃO CAETANO DO SUL  
2015**

**NATACHA ABI CHEDID**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE RESIDUAL ORIUNDO DA  
REAÇÃO DE SÍNTESE DE RESINA FENOL-FORMALDEÍDO  
POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia  
Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá  
de Tecnologia para obtenção do Título de Mestre  
em Engenharia de Processos Químicos e  
Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de  
Processos da Indústria Química.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

**SÃO CAETANO DO SUL  
2015**

Chedid, Natacha Abi

Tratamento de efluente residual oriundo da reação de síntese de resina fenol-formaldeído por meio de processos oxidativos avançados – Natacha Abi Chedid — São Caetano do Sul, SP : CEUN-EEM, 2015.

76 p.

Dissertação de Mestrado — Programa de Pós-Graduação. Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos da Indústria Química — Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2015.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

1. – Formaldeído. 2. Foto-Fenton. 3. Processos Oxidativos Avançados.  
4. Arraste por ar. 5. Resina fenólica.  
I. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. II. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar a Deus, por me fortalecer, me amparar em momentos difíceis e por ter colocado pessoas tão especiais no meu caminho.

Aos meus pais, Miriam e Zakhia Abi Chedid, a meu irmão, Renan Abi Chedid e a Marcelo Sechin, pelo carinho, apoio, torcida, incentivo e paciência em todos os momentos.

A minha avó, Maria Dolores, por rezar todos os dias por mim, pedindo proteção e benção.

Ao professor orientador, Dr. José Luiz Fejfar, por sua ajuda e dedicação que foi essencial não somente ao desenvolvimento do trabalho como ao meu crescimento profissional.

Aos professores Dr. Márcio Henrique Zaim e Dra. Solange KazumiSakata pelas críticas e sugestões importantes realizadas durante o Exame de Qualificação e avaliações prévias da parte escrita.

A Elaine Poço, Júlio Mourisco e Sergio Rocha, por terem me dado a oportunidade de realizar este trabalho, disponibilizando tempo e recursos quando foram necessários.

Ao Edivaldo Borba, Gabriela Negrete e Lizandra Castro, pela ajuda valiosa com os métodos para determinações analíticas dos resultados.

A Fernanda Pessoa e Juliana Bazzoni pelas indicações de legislações brasileiras relativas ao descarte de efluentes.

As minhas amigas e companheiras de mestrado Paula Melo, que além do apoio pessoal, me ajudou a revisar o texto e as regras de formatação e Cibele Carezzato, por compartilhar preocupações e me fazer acreditar que seria possível concluir o trabalho.

Ao aluno de iniciação científica, Adriano Costa, e aos alunos de graduação, Barbara Faria, Guilherme Corrêa, Luiz Goes e Victor Martins, pelo suporte na obtenção de dados relevantes.

Aos funcionários da Escola de Engenharia Mauá que de alguma maneira me ajudaram e em especial, aos professores do curso por transmitirem seus conhecimentos tão importantes para meu crescimento profissional, a Inês Aparecida Santana pelo auxílio em testes analíticos realizados e a secretária da Pós Graduação Margareth Marques pela colaboração e auxílio durante o curso.

Aos meus amigos que foram compreensíveis em momentos quando precisei me ausentar e me incentivaram a seguir em frente, e aos meus colegas de trabalho que me ajudaram a esclarecer dúvidas ou realizaram ações que também foram fundamentais para conclusão deste estudo.

Muito obrigada!

## RESUMO

A presença de formaldeído em concentrações elevadas em efluentes industriais impede o descarte de água contaminada por essa substância química devido a sua elevada toxicidade aos seres vivos. Neste trabalho foram testadas metodologias visando à eliminação dessa substância em efluente aquoso real, gerado na síntese de resina fenol-formaldeído: processo oxidativo avançado – foto-Fenton e arraste por ar, bem como a combinação dos dois processos. Dentre os tratamentos de remoção da carga orgânica e do formaldeído, o processo que combinou foto-Fenton e arraste por ar foi o mais eficiente, resultando na remoção de  $(38 \pm 4)$  % do COT no efluente industrial empregado no estudo. A redução da concentração de formaldeído no efluente foi superior a 84 % em todos os tratamentos.

Palavras chave: Formaldeído, foto-Fenton, Processos Oxidativos Avançados, arraste por ar, resina fenólica

## ***ABSTRACT***

*This study investigated the effect of two methodologies aiming at eliminating formaldehyde in real aqueous effluent generated in the synthesis of polymeric resins: advanced oxidation process - photo-Fenton and air-stripping, in addition, the combination of the two processes. Among the processes of removing the organic load and formaldehyde, photo-Fenton and air-stripping combined was more efficient, resulting in removal of (38 ± 4)% TOC in the industrial wastewater used in the study. However, all methodologies showed reduction of formaldehyde greater than 84 %.*

*Keywords:* Formaldehyde; photo-Fenton; Advanced Oxidation Processes, air-stripping; phenolic resin

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estrutura do formaldeído.....	18
Figura 2 - Estrutura do metanol .....	18
Figura 3 - Mecanismo da formação de radicais em cadeia pela decomposição fotoinduzida de peróxido de hidrogênio em água pura de acordo com Haber e Weiss .....	25
Figura 4 - Mecanismo das reações de Fenton – geração e consumo de radicais hidroxila.....	26
Figura 5 - Mecanismo de mineralização de formaldeído por radicais hidroxila.....	28
Figura 6 - Comparação da remoção de formaldeído (a) e metanol (b) em diferentes processos (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fenton e foto-Fenton) .....	29
Figura 7 - Variação da concentração normalizada de (A) CH <sub>2</sub> O e (B) COD em função do tempo de reação da degradação de 400 mg.L <sup>-1</sup> de formaldeído.....	30
Figura 8 - Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de reação da degradação de altas concentrações de formaldeído por (A) UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (B) foto-Fenton. ....	31
Figura 9 - Efeito da concentração inicial de metanol em foto-oxidação de formaldeído (a) e metanol (b); condições experimentais: [CH <sub>2</sub> O]= 0,3330 mol.L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 0,6670 mol.L <sup>-1</sup> , pH = 2,6 ± 0,1.....	32
Figura 10 - Foto-oxidação de formaldeído (a) e metanol (b) em diferente pH inicial; condição experimental: [CH <sub>2</sub> O]= 3,33 x 10 <sup>-1</sup> M, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 6,67 x 10 <sup>-1</sup> M, [Fe <sup>2+</sup> ]= 6,67 x 10 <sup>-2</sup> M.....	33
Figura 11 - Foto-oxidação de formaldeído (a) e metanol (b) em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio; condição experimental: [CH <sub>2</sub> O]= 0,333 mol. L <sup>-1</sup> , [Fe <sup>2+</sup> ] = 0,0667 mol.L <sup>-1</sup> , pH= 2,6 ±0,1.....	35
Figura 12 - Efeito da quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na degradação de CH <sub>2</sub> O pelo processo Fenton: [CH <sub>2</sub> O]= 2 g.L <sup>-1</sup> (0,067 M), [Fe <sup>2+</sup> ]= 0,013 M, T=25 °C, pH inicial 2,5.....	36
Figura 13 - Efeito da concentração inicial de íons ferrosos na foto-oxidação de formaldeído (a) e metanol (b); condição experimental: [CH <sub>2</sub> O]= 0,333 mol.L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 0,0667 mol.L <sup>-1</sup> , pH= 2,6 ± 0,1.....	36
Figura 14 - Pictogramas do efluente .....	39
Figura 15 - Esquema do reator fotoquímico em batelada com recirculação .....	41
Figura 16 - Esquema do reator fotoquímico em batelada com recirculação com coluna de “air-stripping” acoplada .....	42
Figura 17 - Espectrofotômetro .....	42

Figura 18 – Curva de calibração para análise de concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	43
Figura 19 – Analisador de COT .....	45
Figura 20 – Cromatografia líquida de alta precisão (CLAE) .....	47
Figura 21 – Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS).....	48
Figura 22 – Cromatogramas sobrepostos obtidos na presença de soluções padrões de formaldeído em diferentes concentrações .....	51
Figura 23 – Curva de calibração obtida a partir dos cromatogramas de formaldeído .....	52
Figura 24 – Cromatogramas sobrepostos, com o pico base do metanol selecionado, obtidos na presença de soluções padrões de metanol em diferentes concentrações.....	53
Figura 25 – Curva de calibração obtida a partir dos cromatogramas de metanol .....	53
Figura 26 - Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 50 % de diluição no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído.	
.....	56
Figura 27 - Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 50 % de diluição e “air-stripping” no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. .....	58
Figura 28 - Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 50 % de diluição e “air-stripping” no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. .....	59
Figura 29 - Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 25 % de diluição e “air-stripping” no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. .....	61
Figura 30 - Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 50 % de diluição e “air-stripping”, com metade da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído.....	63
Figura 31 - Variação da carga orgânica durante o processo de arraste por ar no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. .....	64
Figura 32 - Variação da carga orgânica durante o processo de foto-Fenton no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diferentes diluições .....	65
Figura 33 - Variação da carga orgânica durante o processo de foto-Fenton no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	66

Figura 34 - Variação da carga orgânica durante o processo de foto-Fenton (POA), “air-stripping” e combinação foto-Fenton e “air-stripping”, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído .....67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais substâncias químicas que contribuem para a toxicidade do efluente estudado.....	38
Tabela 2 – Classificação de segurança do efluente .....	39
Tabela 3 – Reagentes e seus fabricantes/ fornecedores .....	40
Tabela 4 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50 % por meio de processo foto-Fenton.....	55
Tabela 5 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50 % por meio de processo foto-Fenton (duplicata) .....	55
Tabela 6 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50 % por meio de processo foto-Fenton com “ <i>air-stripping</i> ” .....	57
Tabela 7 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50 % por meio de processo foto-Fenton com “ <i>air-stripping</i> ” (duplicata).....	57
Tabela 8 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 75 % por meio de processo foto-Fenton com “ <i>air-stripping</i> ” .....	58
Tabela 9 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 75 % por meio de processo foto-Fenton com “ <i>air-stripping</i> ” (duplicata).....	59
Tabela 10 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 25 % por meio de processo foto-Fenton com “ <i>air-stripping</i> ” .....	60
Tabela 11 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 25 % por meio de processo foto-Fenton com “ <i>air-stripping</i> ” (duplicata).....	60
Tabela 12 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50 % por meio de processo foto-Fenton com “ <i>air-stripping</i> ” com metade da concentração de $H_2O_2$ .....	61

Tabela 13 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50 % por meio de processo foto-Fenton com “ <i>air-stripping</i> ” com metade da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (duplicata).....	62
Tabela 14 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50 % por meio de processo “ <i>air-stripping</i> ” .....	63
Tabela 15 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50 % por meio de processo “ <i>air-stripping</i> ” (duplicata) .....	64
Tabela 16 - Resultados das análises da concentração de formaldeído no efluente após tratamentos por HPLC e curva de calibração de formaldeído .....	68
Tabela 17 - Resultados das análises da concentração de formaldeído no efluente após tratamentos por HPLC e curva de calibração de formaldeído .....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CI – Quantidade total de carbono em composto inorgânicos

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT - Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

DNPH–Dinitrofenilhidrazina

$\text{Fe}^{2+}$  - Íon de ferro II ou íon ferroso

$\text{Fe}^{3+}$  - íon de ferro III ou íon férrico

FISPQ – Ficha de informação de segurança de produtos químicos

$\text{H}^+$  - Cátion Hidrogênio

$\text{H}_2\text{O}$  – Água

$\text{H}_2\text{O}_2$  – Peróxido de Hidrogênio

HPLC- “*High Performance Liquid Chromatography*”

NDIR - Analisador de infravermelho não dispersivo

$\cdot\text{OH}$  – Radical hidroxila

$\cdot\text{OOH}$  – Radical hidroperoxila

$\cdot\text{OOR}$  – Radical peroxila

$\cdot\text{O}^{2-}$  – superóxido

$\text{O}_2$  – Oxigênio gasoso

$\text{O}_3$  – ozônio

pH – Potencial de Hidrogênio

POAs - Processos Oxidativos Avançados

POA - Processo Oxidativo Avançado

T – Temperatura em °C

TOC – “*Total Organic Carbon*”

UV – Radiação ultravioleta

UVC – Radiação ultravioleta tipo C

VUV – Radiação ultravioleta de vácuo

# SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....</b>	<b>13</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>14</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1.    OBJETIVO.....	18
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1.    RESINA FENÓLICA.....	19
2.2.    TRATAMENTO DE ÁGUA .....	19
2.3.    PROCESSOS BIOLÓGICOS .....	20
2.4.    PROCESSOS FÍSICOS .....	22
2.5.    PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS.....	23
2.5.1.    OXIDAÇÃO ALCALINA .....	23
2.5.2.    OXIDAÇÃO POR PERMANGANATO DE POTÁSSIO.....	23
2.6.    PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	23
2.6.1.    PROCESSO FOTO-FENTON .....	25
2.6.2.    PARÂMETROS RELEVANTES DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	27
2.7.    APLICAÇÃO DE POAS NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO E METANOL .....	27
2.7.1.    INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE METANOL NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR MEIO DE POAS.....	31
2.7.2.    INFLUÊNCIA DO pH NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR MEIO DE POAS .....	32

2.7.3. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR MEIO DE POAS .....	33
2.7.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERROSOS NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR MEIO DE POAS .....	36
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
3.1. EFLUENTE DO PROCESSO DE SÍNTESE RESINA FENÓLICA .....	38
3.2. REAGENTES .....	40
3.3. REATOR FOTOQUÍMICO.....	40
3.4. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS .....	42
3.4.1. DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CONSUMIDO .....	42
3.4.2. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	44
3.4.3. DETERMINAÇÃO DO FORMALDEÍDO .....	46
3.4.4. DETERMINAÇÃO DO METANOL .....	47
3.5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	49
3.5.1. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA .....	49
3.5.2. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE ARRASTE POR AR .....	49
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>51</b>
4.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE FORMALDEÍDO NO EFLUENTE.....	51
4.2. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE METANOL NO EFLUENTE.....	52
4.3. EXPERIMENTOS DE REMOÇÃO DOS POLUENTES .....	54
4.3.1. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 50 % SEM “AIR-STRIPPING” .....	54
4.3.2. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 50 % COM “AIR-STRIPPING” .....	56

4.3.3. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 75 % COM “AIR-STRIPPING” .....	58
4.3.4. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 25 % COM “AIR-STRIPPING” .....	60
4.3.5. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 50 % COM “AIR-STRIPPING” COM REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	61
4.3.6. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE “AIR-STRIPPING” COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 50 % .....	63
4.4. COMPARAÇÃO DA % DE REMOÇÃO DE COT COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE .....	65
4.5. COMPARAÇÃO DA % DE REMOÇÃO DE COT COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	65
4.6. COMPARAÇÃO DOS TRATAMENTOS FOTO-FENTON, “AIR-STRIPPING” E COMBINAÇÃO FOTO-FENTON E “AIR-STRIPPING” .....	66
4.7. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO NO EFLUENTE APÓS OS TRATAMENTOS .....	67
4.8. RESULTADOS CONSOLIDADOS .....	69
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>70</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Muitas indústrias, tais como fábricas de adesivos sintéticos e resinas, plantas químicas e petroquímicas, cosméticas, farmacêuticas, processamento de madeira e fábricas de papel, geram efluentes contendo formaldeído. A maior parte do formaldeído é consumida pela indústria na fabricação de resinas sintéticas. As principais vantagens dessas resinas são: elevada reatividade química; natureza incolor; estabilidade; e a pureza de sua forma comercial (WALKER, 1964).

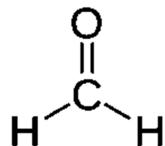
O formaldeído é listado como uma substância perigosa, pela ação negativa severa em organismos vivos, tanto à saúde humana quanto à vida aquática (WALKER, 1964). Apresenta efeitos mutagênicos, carcinogênicos, alergênicos e irritantes (RESTANI e GALLI, 1991, CHANG e GERSHWIN, 1992). Segundo Edwards et al. (1999), o formaldeído é o produto orgânico mais tóxico de 45 substâncias orgânicas que causam impactos ambientais. Concentrações de formaldeído acima de 2,0 mg.L<sup>-1</sup> são tóxicas aos peixes e concentrações entre 10 – 100 mg.L<sup>-1</sup> resultam em morte da vida aquática em 96h (LANOUETTTE, 1977).

Efluentes industriais podem conter de 100 a 10.000 mg.L<sup>-1</sup> de formaldeído (GONZALEZ-GIL et al., 1999) e não podem ser descartados sem prévio tratamento. Em efluentes contaminados, a concentração de formaldeído necessita ser reduzida para um nível adequado de descarga para preservar humanos e a população aquática de seus efeitos adversos.

A legislação brasileira, até meados de 2015 (Ministério do meio ambiente – CONAMA), não cobre este componente. A resolução nº 430 de 2011, permite descarte de efluentes com pH entre 5 e 9 e com demanda bioquímica de oxigênio com remoção mínima de 60 % (DBO 5 dias a 20 °C). A concentração mediana de formaldeído que causa morte de 50% da população de peixes é de 52,5 mg.L<sup>-1</sup> (IFA – Institut für Arbeitsschutz, 2015). Como base, a resolução cita a quantidade máxima permitida para descarte de fenóis totais de 0,5 mg.L<sup>-1</sup>, sendo a concentração mediana de fenol que causa morte de 50 % da população de peixes igual a 20,5 mg.L<sup>-1</sup> (IFA – Institut für Arbeitsschutz, 2015).

Na Polônia são permitidas a descarga de efluentes contendo até  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  de formaldeído em águas superficiais e até  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  em estações de tratamento de esgoto(KASZYCKI e KOLOCZEK, 2002). A estrutura química do formaldeído é apresentada na Figura 1.

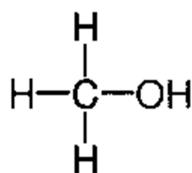
Figura 1- Estrutura do formaldeído



(Fonte: O autor)

O formaldeído e diversos derivados químicos dificilmente biodegradáveis são encontrados em resíduos de diferentes processos químicos e frequentemente são acompanhados de metanol. Em geral, metanol é adicionado no formaldeído comercial para limitar a extensão da reação de polimerização (KAJITVICHYANUKULEt al., 2008). A concentração mediana de metanol que causa morte de 50 % da população de peixes é de  $24.000 \text{ mg.L}^{-1}$  (IFA – InstitutfurArbeitsschutz, 2015). A estrutura química do metanol é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura do metanol



(Fonte: O autor)

## 1.1.OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é avaliar a aplicação do processo foto-Fenton e do processo físico de “air-stripping” e a combinação desses dois processos no tratamento de água contaminada principalmente por formaldeído e por metanol empregando um reator fotoquímico em modo batelada com recirculação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. RESINA FENÓLICA

A grande maioria das resinas fenólicas é obtida a partir da reação entre um compostofenólico e um aldeído. Além do fenol propriamente dito, são utilizados derivados fenólicos, cada um dos quais é responsável pelas propriedades fundamentais de um determinado tipo de resina. As resinas fenólicas apresentam atualmente grande variedade de usos industriais, tais como em compostos para moldagem, laminados, adesivos, tintas e vernizes. Em tintas e vernizes são utilizadas para modificar outros polímeros (principalmente resinas alquídicas) ou como agentes de reticulação durante a cura, quando então reagem com outros polímeros: epóxi, vinílicos, etc. (FAZENDA, 2005).

O formaldeído, ou simplesmente formol, é o aldeído mais utilizado na preparação da grande maioria das resinas fenólicas comerciais. A reação dos fenóis com formol é fundamental para a preparação das resinas fenólicas, porque confere aos fenóis a funcionalidade necessária para a reação de polimerização. Em outras palavras, os fenóis em si, não polimerizam, são os derivados hidroximetilados (metilolados) originados na reação com o formol que promovem a polimerização; tanto entre si, quanto com as posições ativadas de outra molécula ainda não hidroximetilada(FAZENDA, 2005).

A reação de polimerização na síntese de resinas fenólicas libera calor decorrente da natureza exotérmica da reação e água, fenol e/ou formaldeído dependendo da razão molar das espécies presentes como resíduos. Quando catalisadores ácidos são empregados, considerável excesso de formaldeído é necessário e muito do que não reage é descartado (WALKER, 1964).

### 2.2. TRATAMENTO DE ÁGUA

A hidrosfera é parte do ecossistema global e abrange cerca de 73% da superfície da Terra. A massa da água nos oceanos foi estimada em cerca de  $1,37 \times 10^{21}$  kg. Este valor corresponde a 97% da água da Terra. Do restante, 3% de água doce, cerca de 79% se encontram em calotas polares e geleiras, 20% em águas subterrâneas e apenas 1% é encontrada na superfície sendo facilmente acessível (VANLOON

e DUFFY, 2000). No entanto, a água é cada vez mais poluída com matéria orgânica e inorgânica devido ao aumento da densidade populacional e consequente industrialização.

Estações de tratamento de água e esgoto tem o objetivo de prevenir doenças, condições incômodas e contaminação das fontes de água. Tem como prioridade manter a água limpa para sobrevivência da biosfera, para o banho e a recreação, e ainda na conservação da qualidade da água para uso futuro (SPELLMAN, 2003).

Há uma variedade de processos nos quais a água pode ser tratada para satisfazer diferentes especificações. Além de técnicas de tratamentos biológicos, técnicas de tratamento de água podem incorporar processos de dessorção (“air/steamstripping”), de adsorção (carvão ativado, resinas poliméricas), de separação por membrana, tecnologias alternativas como evaporação, destilação, floculação, precipitação e processos oxidativos avançados (POAs) (OPPENLANDER, 2003).

O sistema de tratamento apropriado depende basicamente do contaminante da água e de considerações econômicas. As concentrações de micro poluentes em água potável, pelo emprego de fertilizantes, pesticidas e atividades poluentes, estão aumentando, este fato demanda novas e eficientes tecnologias de tratamento. Segundo Getoff (1993) muitos micros-poluentes podem ser fotoquimicamente degradados.

Dependendo da fonte e da qualidade da água requerida, processos mecânicos, biológicos, físicos, térmicos, ou processos químicos ou mesmo combinações destes podem ser aplicadas. Os POAs são considerados processos químicos, basicamente porque a tecnologia da remediação de águas residuais é dependente da adição de materiais oxidantes auxiliares, como peróxido de hidrogênio, ozônio ou catalisadores especiais como dióxido de titânio (OPPENLANDER, 2003).

A seguir será apresentado um resumo dos diversos processos existentes para a remoção de poluentes do meio aquoso.

### 2.3. PROCESSOS BIOLÓGICOS

O processamento biológico de água residual contendo compostos orgânicos biodegradáveis possui vantagens por ser ambientalmente benigno e barato comparando-se com outras metodologias.

Pesquisas tem demonstrado que o formaldeído pode ser tratado de forma eficiente por vários biorreatores até concentrações moderadas (MOUSSAVI et al., 2011; MOUSSAVI et al., 2010), tipicamente entre  $1,5 - 2 \text{ g.L}^{-1}$  (SPEECE, 1996).

No entanto, o principal desafio na aplicação deste processo ocorre quando se lida com efluente industrial que apresenta concentrações de formaldeído além da capacidade dos biorreatores. A biodegradação do formaldeído e do metanol em efluentes industriais pode ser difícil devido à sua alta toxicidade que afeta o meio microbiano. Além disso, o efluente, muitas vezes, carece de compostos tróficos – substâncias necessárias para a proliferação das células dos micro-organismos – e, assim, prejudica o crescimento e sobrevivência dos micro-organismos.

A exemplo disso, Kaszycki e Koloczek (2000), em busca da melhor forma de reduzir os riscos de contaminação ambiental por formaldeído e metanol, estudaram o tratamento de águas residuais através da utilização da levedura *Hansenulapolymorpha*, micro-organismo eucariótico primitivo capaz de metabolizar compostos com um único carbono. As culturas foram capazes de manter o crescimento exponencial gradualmente até concentrações de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ , acima da qual a toxicidade impediu a proliferação de células e levou a perda definitiva da sobrevivência das colônias. Uma vez que o metanol é menos tóxico, concentrações de até 2 % puderam ser usadas sem impacto significativo sobre o crescimento celular (KASZYCKI e KOLOCZEK, 2000).

Em outro estudo, Kaszyckiet al. (2001) verificaram experimentalmente a aplicação do *Hansenulapolymorpha*, já pré-adaptadas ao formaldeído, no tratamento de água residual contendo formaldeído e metanol. Neste estudo a cultura de células foi adicionalmente inoculada com  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de formaldeído por cerca de 8 h antes do início de cada experimento. Esta etapa foi necessária para pré-adaptar as células ao ambiente tóxico do formaldeído. Os autores demonstraram que é possível degradar o formaldeído por esse método empregando-se a concentração inicial de formaldeído na água residual igual a  $1750 \text{ mg.L}^{-1}$ . Essa foi a maior concentração na qual a suspensão de células densas, crescidas e pré-adaptadas puderam efetivamente biodegradar o resíduo sem um impacto negativo significativo sobre a cultura de células. No entanto, observou-se a diminuição na sobrevivência celular em cerca de 30 – 40 % em culturas submetidas a níveis de formaldeído acima de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . Em concentrações mais elevadas de formaldeído houve inibição da atividade celular e, em seguida, perda da sobrevivência das células após 12 h de incubação.

Uma abordagem possível para lidar com casos os quais a concentração de componentes tóxicos excede a quantidade permitida ao processamento biológico seria combinar biorreatores com um processo de pré-tratamento destinado à degradação do composto inibidor alvo (formaldeído) para um nível em que um pós-tratamento biológico seja possível. Entre os processos de pré-tratamento, os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados uma tecnologia de tratamento de água altamente competitiva para remoção de contaminantes orgânicos não tratáveis por técnicas convencionais devido à sua alta estabilidade química e/ ou baixa biodegradabilidade. A oxidação química para a completa mineralização dos contaminantes é normalmente cara, sua combinação com um tratamento biológico é amplamente relatada para reduzir custos operacionais (OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PERÉZ, 2011).

## 2.4.PROCESSOS FÍSICOS

Processos por de arraste com ar têm sido empregados na remoção de poluentes do meio aquoso. A tecnologia de arraste por ar (em inglês “air-stripping”) é utilizada para remover compostos voláteis da água para o ar. Vapores dos contaminantes não são destruídos pelo arraste de ar sendo fisicamente removidos de uma solução aquosa, transferidos para a corrente de ar e, se necessário, podem ser tratados por incineração, adsorção ou oxidação. As taxas de fluxo de alimentação e temperatura da água e do ar são variáveis desse processo (TANG, 2003).

Sutherland, Adams e Kekobad(2004) estudaram metodologias de adsorção e de arraste por ar no tratamento de éter metil-t-butílico aquoso. Os autores demonstraram que o arraste com ar é uma tecnologia eficiente para a remoção do poluente aquoso estudado e que a eficiência do processo depende da vazão de ar empregada e é afetada pela qualidade da água poluída.

Algumas substâncias são dificilmente tratadas por meio de processos físicos e a exemplo disso Salaiceset al. (2002) provaram experimentalmente que fenol não é arrastado significativamente por corrente de ar em meio aquoso.

## 2.5.PROCESSOS OXIDATIVOS CONVENCIONAIS

### 2.5.1. OXIDAÇÃO ALCALINA

Em meio alcalino o peróxido de hidrogênio pode ser usado de modo convencional, através da geração de ânions, na oxidação da matéria orgânica presente em águas residuárias. A oxidação empregando peróxido de hidrogênio em meio alcalino foi empregada por Agarwalet al. (2009) na remoção de formaldeído em meio aquoso. Em meio alcalino, formaldeído reage com o peróxido de hidrogênio conforme a reação 1. Os autores efetuaram reações deoxidação do formaldeído por peróxido de hidrogênio na presença de KOH e NaOH na concentração inicial de 41 g/L. Os resultados mostraram que a reação é independente da natureza da base. Foi obtida a conversão praticamente estequiométrica de formaldeído a formiato em ambos os casos em menos de 5 min.



Conforme informações divulgadas pela empresa US Peroxide em 2014, é possível reduzir a demanda de  $\text{H}_2\text{O}_2$  através do aumento da concentração de hidróxido de sódio (para 2-3 g.L<sup>-1</sup>) e elevando a temperatura (para 60 – 80°C). Devido à geração de  $\text{H}_2$  é necessário que a reação aconteça em recipientes abertos.

### 2.5.2. OXIDAÇÃO POR PERMANGANATO DE POTÁSSIO

O permanganato tem sido largamente utilizado para o tratamento de água potável na remoção de micro poluentes e na remediação de águas subterrâneas contaminadas. Seu uso também facilita etapas de coagulação dos metais presentes no tratamento. (ZHANG, SUN e GUAN, 2013). As vantagens da utilização do permanganato em relação a outros oxidantes são: custo relativamente baixo, facilidade no manuseio, efetividade sobre uma ampla gama de valores de pH e relativa estabilidade (GUAN et al., 2010).

## 2.6.PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Processos oxidativos avançados (POAs) constituem metodologias de tratamento de água residuária que envolvem a geração de radicais hidroxila. Os radicais hidroxila são espécies extremamente reativas ( $\epsilon_0$

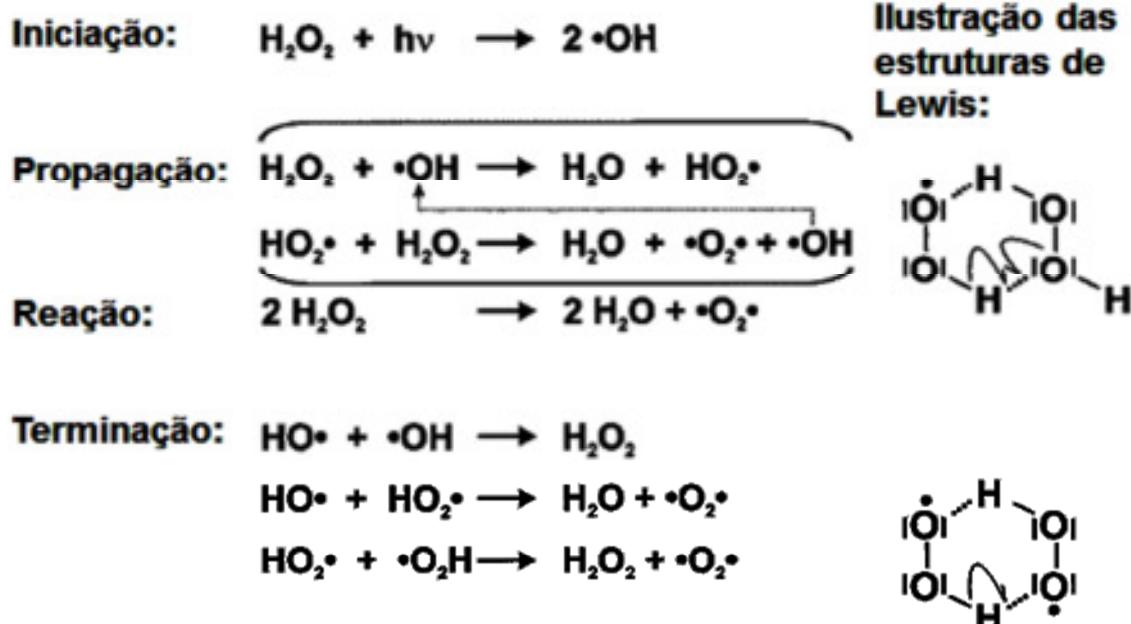
= 2,73 V) e pouco seletivos na oxidação da matéria orgânica, e atacam a maior parte das moléculas orgânicas com velocidade na ordem de  $10^6$  -  $10^9$  L.mol $^{-1}$ .s $^{-1}$  (HOIGNE, 1997). O radical hidroxila é um oxidante muito forte, precedido apenas pelo flúor, e reage  $10^6$  -  $10^{12}$  vezes mais rápido que o ozônio, dependendo do substrato a ser degradado (MUNTER, 2001).

Os POAs têm sido aplicados na degradação parcial ou na mineralização de compostos farmacêuticos, surfactantes, aditivos industriais, desreguladores endócrinos, poluentes orgânicos persistentes, entre outros. A geração de radicais hidroxila é obtida pelo uso de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio ou o ozônio acompanhados ou não de radiação visível ou ultravioleta e de catalisadores com íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2009).

Uma vez gerados, os radicais hidroxila sofrem reações em cadeia de diversos modos dependendo da estrutura do contaminante orgânico. Hidrocarbonetos são suscetíveis à abstração de átomos de hidrogênio formando radicais na cadeia carbônica. Os radicais formados na cadeia carbônica se ligam ao oxigênio molecular dissolvido formando radicaisperoxila que continuam sofrendo reações de oxidação em cadeia podendo, em casos fortuitos, serem transformados completamente em dióxido de carbono ao final do processo- processo denominado mineralização. Compostos orgânicos contendo ligações  $\pi$  sofrem reações de adição eletrofílica ou de substituição eletrofílica, gerando radicais orgânicos. Pode haver também processos de transferência de elétrons em alguns casos (TANG, 2003).

A fotoquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução aquosa foi avaliada extensivamente por Lunak e Sedlak (1992), enfatizando sua complexidade. A reação de decomposição térmica fotoinduzida de soluções aquosas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leva à formação de água e oxigênio. O efeito da radiação eletromagnética na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser explicado pelo chamado mecanismo de Haber-Weiss (Figura 3). Este mecanismo sugere que os radicais hidroxila iniciam um ciclo de propagação levando a água e oxigênio molecular.

Figura 3 - Mecanismo da formação de radicais em cadeia pela decomposição fotoinduzida de peróxido de hidrogênio em água pura de acordo com Haber e Weiss



(Fonte: T. OPPENLANDER, 2003)

Os POAs são uma alternativa interessante quando substâncias poluentes não são degradadas por processos físico-químicos comuns. O uso de POA como uma tecnologia independente para o tratamento completo de águas residuais é limitada na sua aplicação devido à sua tendência de produzir subprodutos, por vezes tóxicos, e ao seu elevado custo. A combinação de POA seguido de processo biológico é uma opção normalmente bom custo-benefício para o tratamento de águas residuais com compostos tóxicos, tal como formaldeído. Os POAs apresentam uma redução da concentração de poluente tóxico para um nível tolerável para um subsequente processo biológico.

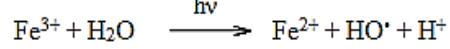
O processo foto-Fenton emprega o peróxido de hidrogênio e sais ferrosos em meio irradiado é denominada processo foto-Fenton. Esse processo será detalhado no item a seguir.

#### 2.6.1. PROCESSO FOTO-FENTON

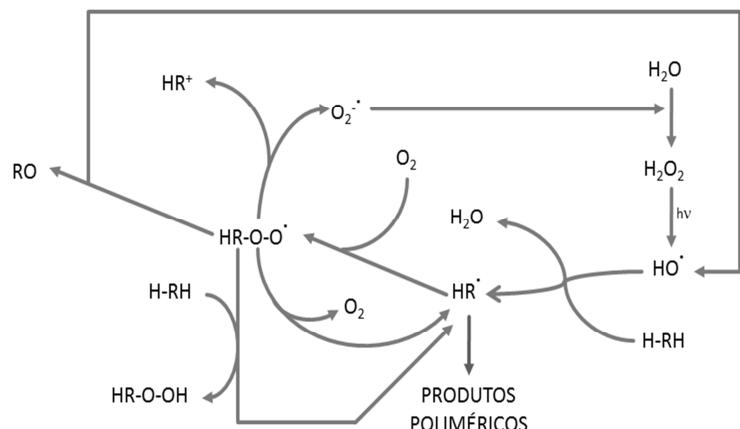
A combinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radiação UV com íons ferrosos ( $\text{Fe}(\text{II})$ ) ou íons férricos ( $\text{Fe}(\text{III})$ ), é chamada de foto-Fenton. Esse processo tem se mostrado promissor, pois gera maior quantidade de radicais hidroxila em comparação com o processo  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  e Fenton. A foto-catálise é definida como o processo em que uma substância que é ativada pela absorção de fóton e ajuda a acelerar a reação. O

uso da luz UV na foto-redução de íon férrico aquosoé o principal motivo da alta eficiência desse método (AL MOMANI, 2004). As equações das reações de Fenton, formação do radical hidroxila e sua propagação, são mostradas na Figura 4.

Figura 4- Mecanismo das reações de Fenton – geração e consumo de radicais hidroxila.



(adaptado de Devi et al., 2011)



(adaptado de Legrini, 1993)

A irradiação também propicia a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  por meio de irradiação do aquocomplexo de ferro como mostrado nas equações 2 e 3. A estrutura dos aquocomplexos dos íons de ferro e as suas proporções dependem da faixa de pH e da presença de outros ligantes (GAMA, 2012).



Radicais hidroxila gerados pela fotólise de peróxido de hidrogênio reagem com os compostos orgânicos (H-RH), principalmente pela abstração de hidrogênio para produzir um radical orgânico (HR·). Esse radical reage rapidamente com o oxigênio dissolvido para produzir radical peroxílico (HR-O-O·), iniciando reações de oxidação térmica. Peyton et al. (1990) propuseram três diferentes caminhos de reação possíveis de serem seguidos pelo radical peroxílico: 1. heterólise e geração de cátions orgânicos, bem como o ânion superóxido; 2. homólise a radicais hidroxila e compostos carbonílicos; e 3. novamente para a reação de HR e O<sub>2</sub>.

### 2.6.2. PARÂMETROS RELEVANTES DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Para avaliar o progresso e eficiência dos POAs é recomendado monitorar parâmetros como temperatura, tempo de reação, pH, e as condições de transmissão da luz UV durante o progresso da reação de foto-catálise. A concentração de poluente que não reagiu pode ser acompanhada por cromatografia ou espectrofotometria. A mineralização de materiais orgânicos pode ser medida usando analisador de carbono total (COT).

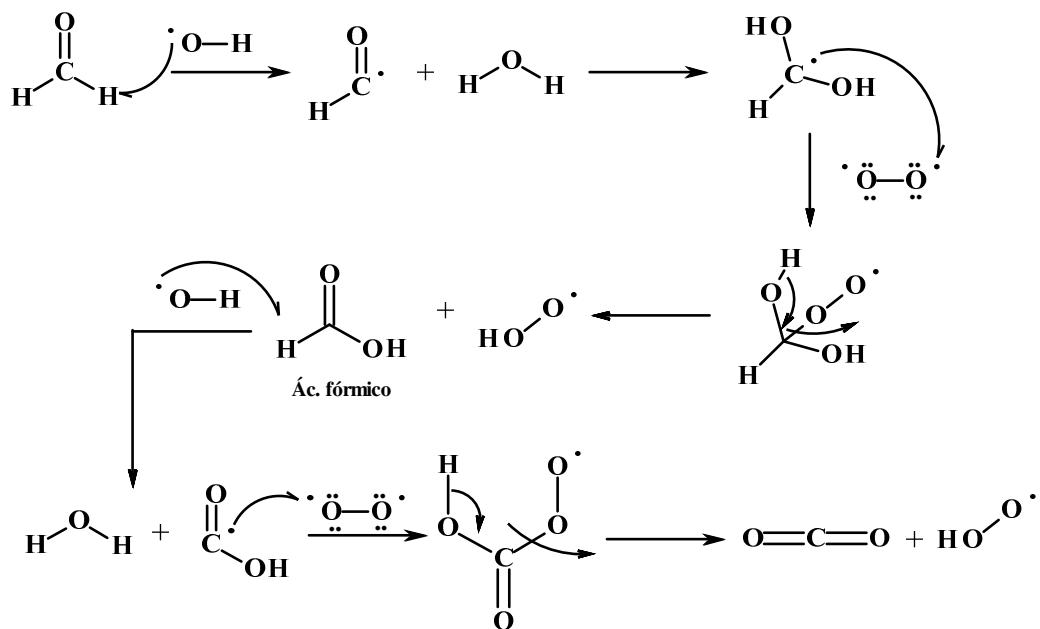
COT é o parâmetro mais relevante para determinação global de matéria orgânica na água. É definido como a somatória da concentração de carbono de todos os compostos orgânicos dissolvidos e não dissolvidos que estão na amostra de água. A determinação do teor de carbono total (CT) da água, o qual consiste do CI (Carbono Inorgânico: quantidade total de carbono em composto inorgânicos) e COT (Carbono Orgânico Total: quantidade total de carbono em composto orgânicos),  $CT = CI + COT$ , são geralmente baseadas na combustão catalítica da amostra de água na presença de oxigênio, para obter-se valor de CT.

Alguns trabalhos anteriores empregaram os processos oxidativos avançados no abatimento do metanol e do formaldeído aquosos. Uma revisão desses trabalhos é efetuada a seguir.

### 2.7. APLICAÇÃO DE POAS NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO E METANOL

O formaldeído reage de forma eficiente com os radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) através de abstração de hidrogênio com a formação de radicais  $\cdot CHO$  ou sua forma hidratada. Estes últimos são oxidados pelo oxigênio molecular dissolvido gerando o ácido fórmico e os radicais hidroperoxila. Mais uma vez, o ácido fórmico reage com radicais  $\cdot OH$  para formar radicais formila que reagem com o oxigênio molecular, finalmente, originando dióxido de carbono e o radical hidroperoxila (STEFAN e BOLTON, 1998, HEIT et al., 1998, GONZALEZ e BRAUN, 1996), conforme apresentado na Figura 5. Em 1980, Ogata et al. já haviam investigado a oxidação foto-iniciada de ácidos orgânicos simples (ácido fórmico, ácido acético, e ácido propanóico) na presença de peróxido de hidrogênio aquoso.

Figura 5- Mecanismo de mineralização de formaldeído por radicais hidroxila

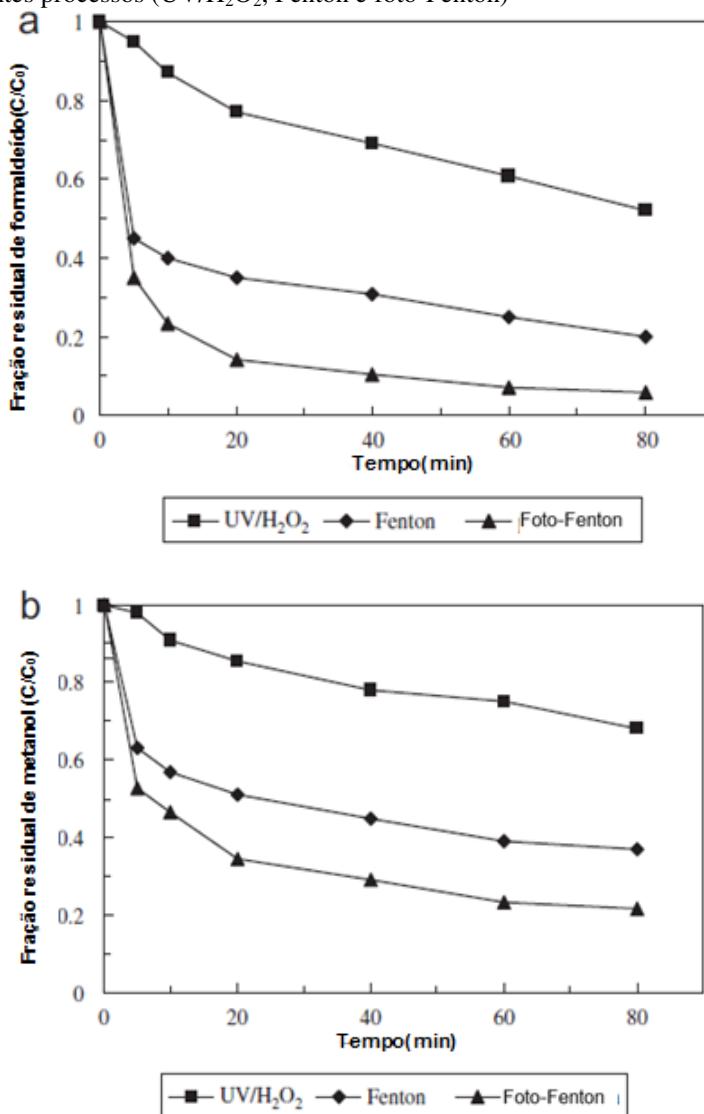


(Fonte: T. Oppenländer, 2003, adaptado)

Muitas reações paralelas podem ocorrer durante a degradação do formaldeído e do metanol, no entanto os mecanismos destas reações no processo foto-Feton não são completamente claros e há muita discordância na literatura sobre os intermediários formados (GOLDSTEIN et al, 1993, KREMER, 1999; DUNFORD, 2002).

Kajitvichyanukule et al. (2008) mostraram a viabilidade do processo de foto-Fenton para a degradação de formaldeído e metanol em efluente simulado em diferentes condições experimentais. A fim de avaliar o efeito da irradiação UV, compararam os processos de  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton e foto-Fenton, figura 5. A eficiência de remoção de formaldeído e metanol tratado por foto-Fenton foi maior do que por Fenton, considerando a mesma concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Como pode ser visto através do gráfico na Figura 6, as taxas de remoção de formaldeído e metanol, observadas após tempo de reação de 80 min, foram 94% e 78% respectivamente.

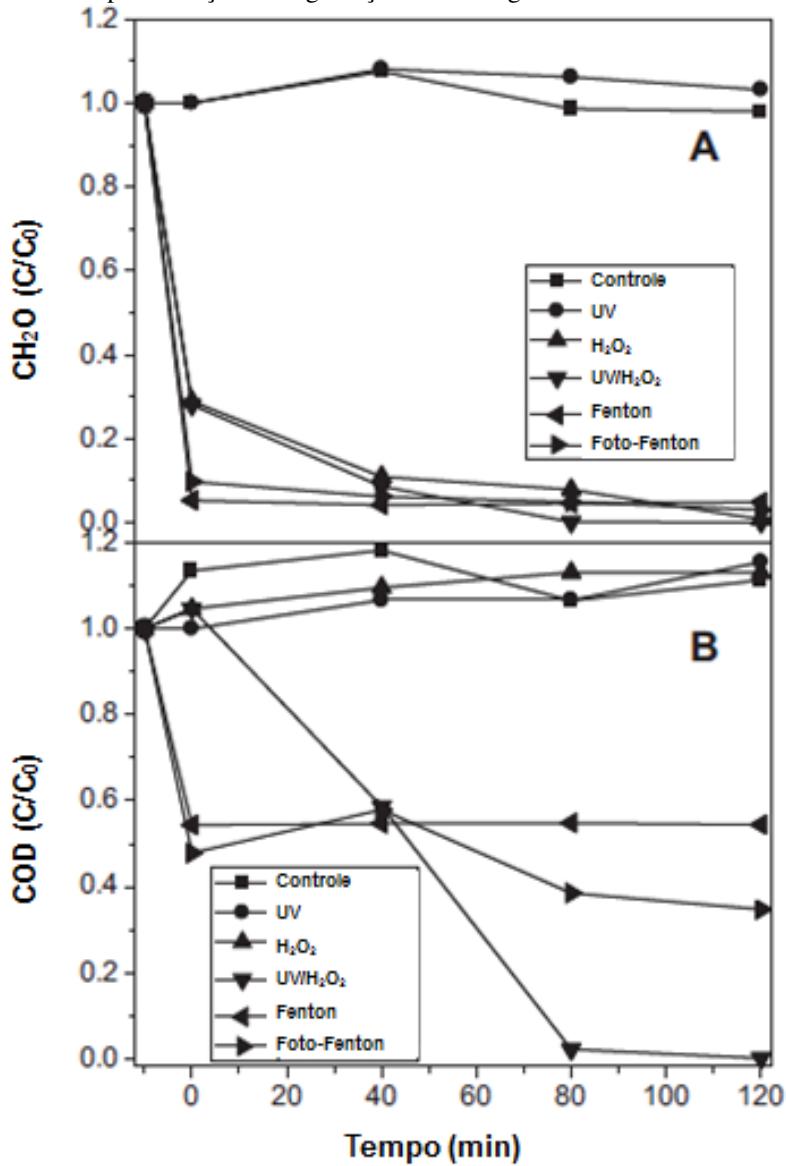
Figura 6- Comparação da remoção de formaldeído (a) e metanol (b) em diferentes processos (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton)



(Fonte: Kajitvichyanukule et al., 2008)

Outro estudo, realizado por Guimarães et al. (2012), mostra o tratamento de um efluente real de laboratório de anatomia contendo formaldeído em solução aquosa (400 mg.L<sup>-1</sup>) usando fotólise, peroxidação e processos oxidativos avançados (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton). A fotólise direta foi o único processo testado que não reduziu a concentração de formaldeído. Os processos oxidativos avançados (POA) reduziram significativamente a quantidade de carbono orgânico dissolvido (COD), sendo que a eficiência de remoção de COD foi maior no processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme mostrado na Figura 7.

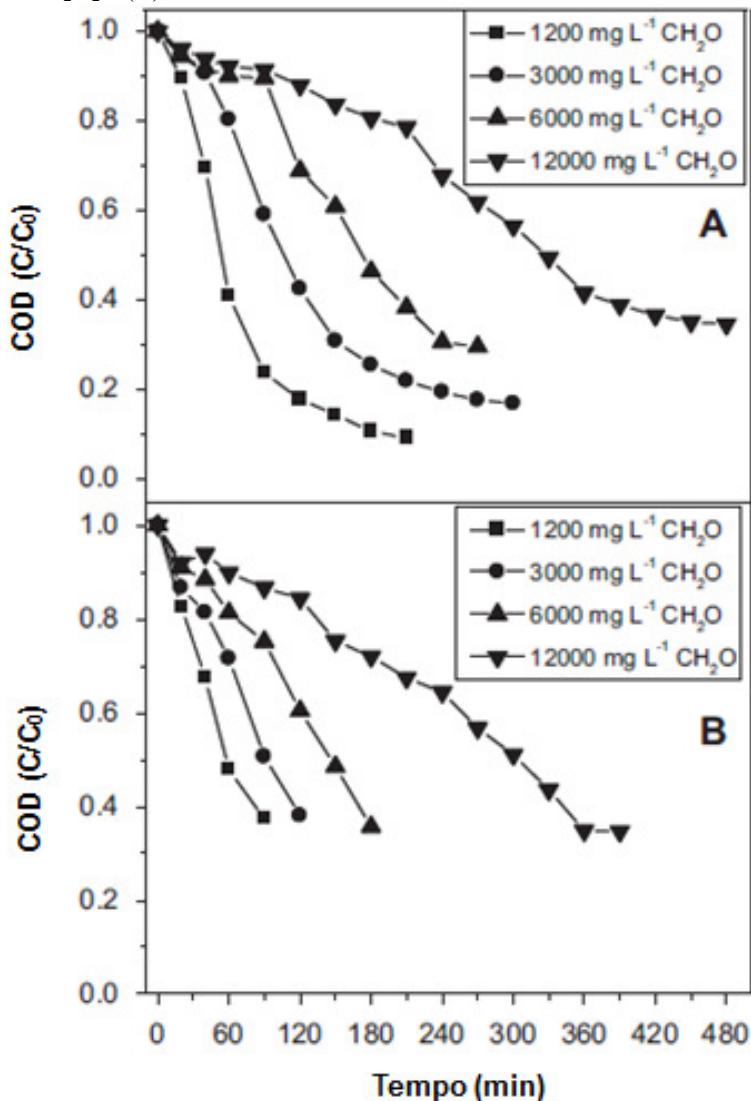
Figura 7- Variação da concentração normalizada de (A)  $\text{CH}_2\text{O}$  e (B) COD em função do tempo de reação da degradação de 400  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de formaldeído.



(Fonte: Guimarães et al., 2012)

No mesmo estudo de Guimarães et al. (2012), os processos UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  e foto-Fenton foram usados para degradar formaldeído em concentrações mais altas (1200 e 12.000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Esses processos foram capazes de reduzir a concentração de formaldeído em altas concentrações (12.000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). O processo de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  levou 480 min para reduzir a demanda química de oxigênio em 65 %, enquanto o processo de foto-Fenton levou 390 min. Guimarães et al. (2012) concluíram que a eficiência do processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  e foto-Fenton, em termos de redução da concentração de COD, diminui com o aumento da concentração de formaldeído, requerendo mais tempo em concentrações mais elevadas, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8- Variação da concentração normalizada de COD em função do tempo de reação da degradação de altas concentrações de formaldeído por (A) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e (B) foto-Fenton.



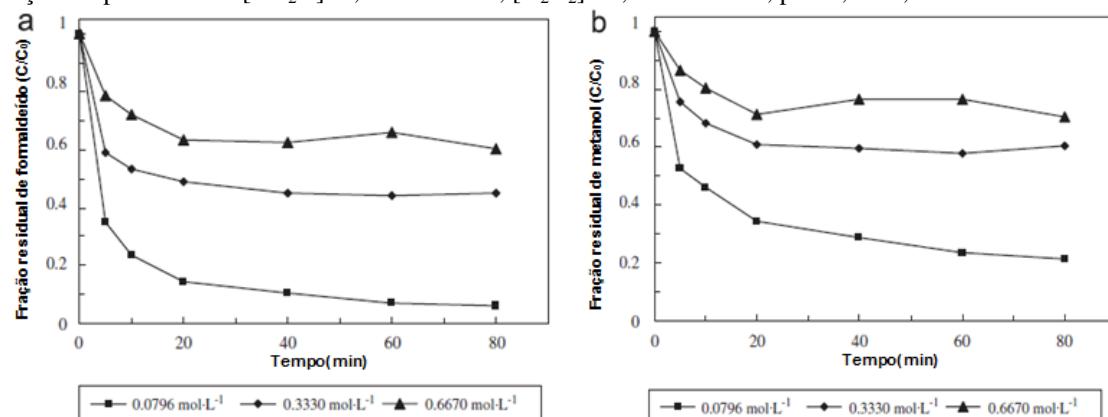
(Fonte: Guimarães et al., 2012)

### 2.7.1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE METANOL NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR MEIO DE POAS

O metanol está presente na formulação de formaldeído comercial para manter sua estabilidade. Como radical hidroxila é um oxidante não seletivo, Kajitvichyanukule et al. (2008) também estudaram a competição do metanol com o formaldeído no consumo dos radicais hidroxila. O aumento da concentração inicial de metanol na reação resultou em um retardamento da reação de oxidação do

formaldeído. Na presença de concentrações elevadas de metanol,  $0,3330 \text{ mol.L}^{-1}$  (mesma concentração que o formaldeído), e  $0,6670 \text{ mol.L}^{-1}$  (o dobro da concentração de formaldeído) a velocidade da reação de oxidação de formaldeído diminuiu drasticamente. Os resultados obtidos pelos autores indicam que a eficiência de remoção de formaldeído foi reduzida com o aumento da concentração de metanol, conforme Figura 9.

Figura 9- Efeito da concentração inicial de metanol em foto-oxidação de formaldeído (a) e metanol (b); condições experimentais:  $[\text{CH}_2\text{O}]=0,3330 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,6670 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=2,6 \pm 0,1$ .



(Fonte: Kajitvichyanukul et al., 2008)

### 2.7.2. INFLUÊNCIA DO pH NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR MEIO DE POAS

As principais desvantagens dos POAs são a exigência de um pH muito baixo, geralmente eficiente em torno de pH 3,0 e a interferência criada por material particulado na transmissão de luz UV, o que limita sua aplicação em campo (PIGNATELLO, 1992).

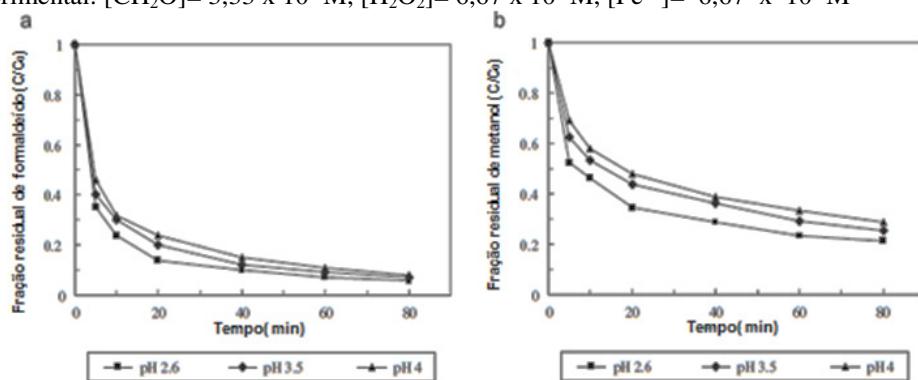
A taxa de degradação fotoquímica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é variável conforme determinadas condições de pH (LEGRINI et al., 1993). Sob condições alcalinas, ocorre a desprotonação do peróxido de hidrogênio formando  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$  em equilíbrio (von SONNTAG, 1995). A espécie  $\text{HO}_2^-$  possui um coeficiente de absorção significativamente maior que  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e assim compete pela radiação UV. A maioria dos POAs utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  por UV são conduzidos em soluções aquosas neutras a ácidas (LEGRINI et al., 1993), a fim de evitar a eliminação de radicais  $\cdot\text{OH}$  do sistema.

Além disso, de acordo com um estudo anterior (FAUST e HOIGNE, 1990), em valores de pH acima de 4, a degradação dos contaminantes orgânicos diminui fortemente porque os íons de ferro precipitam

como hidróxidos e isso reduz a transmissão da radiação e consequentemente reduz a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, em valores de pH muito baixos, a regeneração dos íons ferrosos através da reação de íons férricos com a água é dificultada devido a alta concentração de  $\text{H}^+$ , o que reduz a concentração dos compostos necessários à reação, diminuindo sua eficiência. Por esses motivos Kajitvichyanukule et al. (2008) estudaram os valores de pH inicial entre 2,6–4,0 e obtidos através da adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$  ao meio reacional.

A Figura 10 mostra a variação da fração residual de formaldeído e metanol com o tempo durante o processo foto-Fenton. Os autores conseguiram chegar a 93 % de eliminação do formaldeído e cerca de 70 – 80 % de eliminação do metanol após 80 min. Através dos resultados, pode-se dizer que o pH inicial não tem uma influência óbvia na decomposição de formaldeído e metanol por meio da reação de foto-Fenton, nos pHs estudados. O resultado está de acordo com Kanget al. (2000) onde a geração de radicais hidroxila parece não ser diferente em pH inicial variando-se de 3 a 5.

Figura 10 - Foto-oxidação de formaldeído (a) e metanol (b) em diferente pH inicial; condição experimental:  $[\text{CH}_2\text{O}] = 3,33 \times 10^{-1}\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,67 \times 10^{-1}\text{M}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 6,67 \times 10^{-2}\text{M}$



(Fonte: Kajitvichyanukule et al., 2008)

### 2.7.3. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE $\text{H}_2\text{O}_2$ NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR MEIO DE POAS

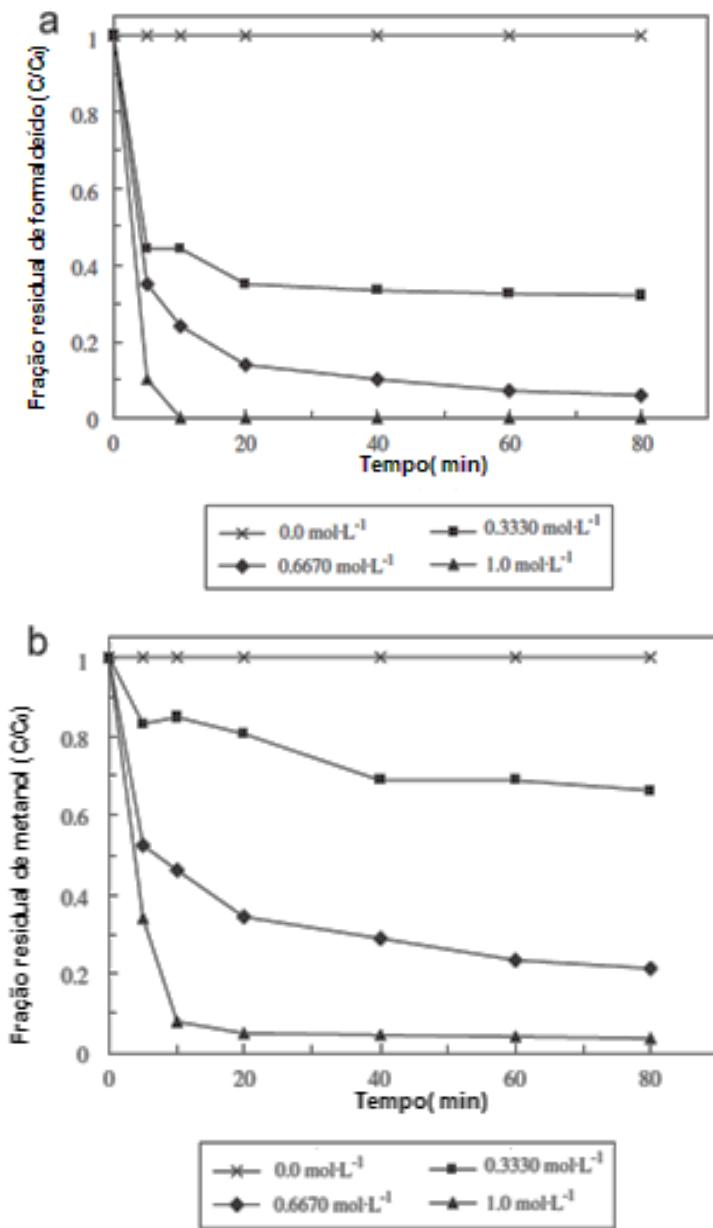
A degradação de formaldeído e metanol variando-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi estudada por Kajitvichyanukule et al. (2008), figura 11. Como observado, a eficiência de remoção de formaldeído e metanol é maior com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Este comportamento pode ser explicado, tendo em vista que, as reações de Fenton e foto-Fenton dominam

os primeiros minutos do processo e uma maior concentração de reagentes aumenta diretamente a velocidade da reação (PÉREZ et al., 2002).

Entretanto, como apontado por Rahhal e Richter (1988), quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio, mais rápido ele é decomposto em radicais hidroxila. Como apresentado em um estudo anterior (MOON et al., 1991), a velocidade de reação pode ser inibida por um excesso de peróxido de hidrogênio no sistema, devido à ocorrência de reações de auto eliminação, ou seja, reação de peróxido de hidrogênio com os radicais hidroxila, ou a combinação de dois radicais hidroxila, formando peróxido de hidrogênio. Dessa maneira o excesso de peróxido de hidrogênio reduz a quantidade de radicais hidroxila formando espécies menos reativas (KAJITVICHYANUKUL, 2008), Figura 3.

No entanto, no estudo de Kajitvichyanukule et al. (2008), a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado não atingiu o grau de inibição nas condições experimentais realizadas, por esse motivo a oxidação de formaldeído e metanol não foi inibida pelo aumento da concentração de peróxido de hidrogênio.

Figura 11- Foto-oxidação de formaldeído (a) e metanol (b) em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio; condição experimental:  $[\text{CH}_2\text{O}] = 0,333 \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0667 \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,6 \pm 0,1$ .

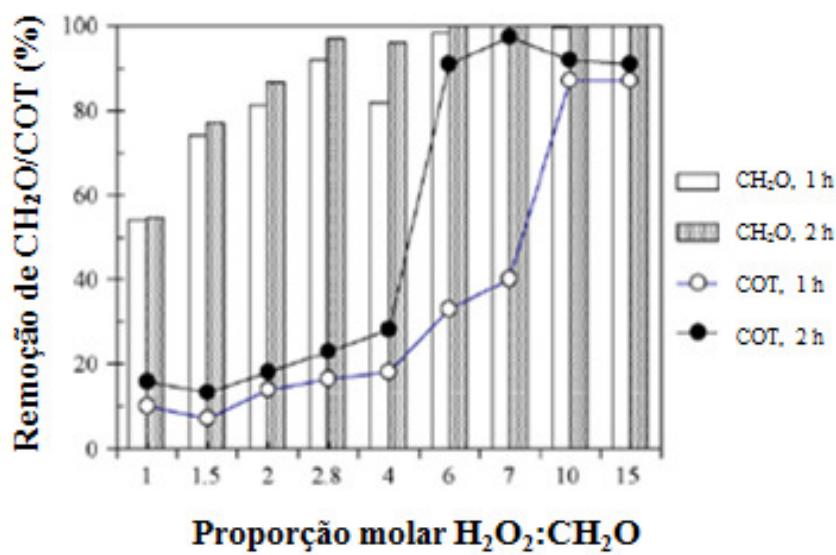


(Fonte: Kajitvichyanukulet al. 2008)

Agarwalet al. (2009) também estudaram a influência da quantidade de peróxido de hidrogênio na mineralização de formaldeído no processo de Fenton. O acompanhamento da reação foi feito por meio da medida de COT (carbono orgânico total) e os experimentos empregaram diferentes proporções molares de  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_2\text{O}$ , com tempos de 1 e 2 h de reação, conforme mostrado na Figura 12. Como se pode observar, a remoção de formaldeído foi superior a 85 % após 2 h empregando-se a razão de

$\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_2\text{O}$  igual a 2, mas a remoção de COT foi tão baixa quanto 18 % nas mesmas condições. O aumento da proporção de peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_2\text{O}$  igual a 4, provocou grande aumento na remoção de COT. Com relação à proporção  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_2\text{O}$  igual a 6, os autores obtiveram remoção de 91 % de COT após 2 h, enquanto apenas 33 % de COT removidos após 1 h. A mineralização foi quase completa com a proporção de  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_2\text{O}$  igual a 7 após 2 h e com o aumento do montante de peróxido de hidrogênio, o rendimento de oxidação do processo diminuiu.

Figura 12- Efeito da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação de  $\text{CH}_2\text{O}$  pelo processo Fenton:  $[\text{CH}_2\text{O}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$  (0,067 M),  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,013 \text{ M}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , pH inicial 2,5.

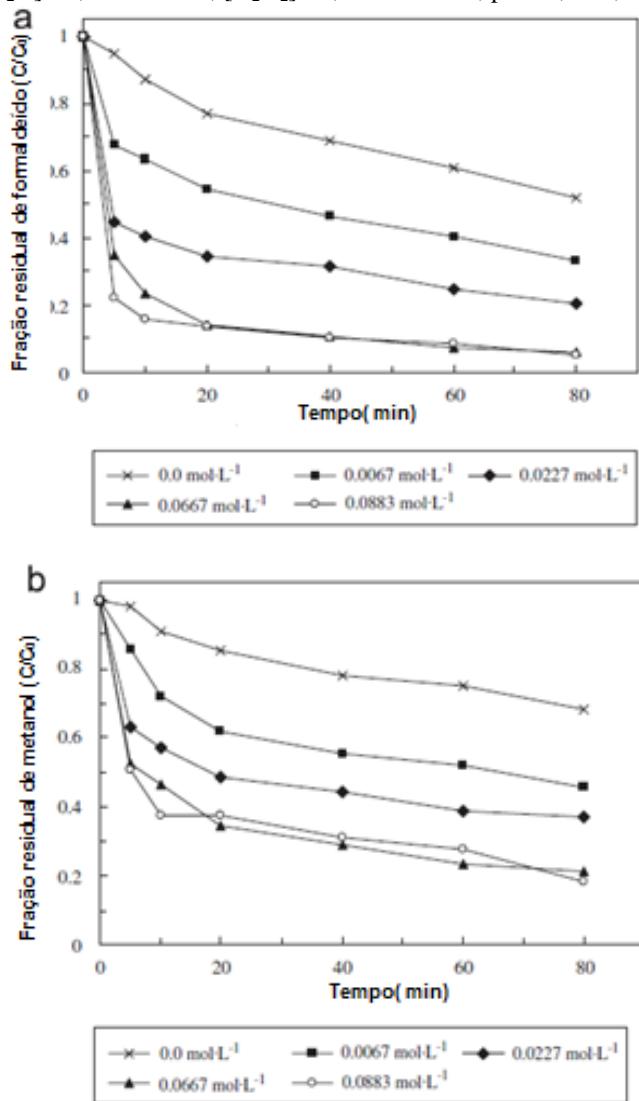


(Fonte: Agarwalet al., 2009)

#### 2.7.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERROSOS NA DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR MEIO DE POAS

Para pesquisar os efeitos da variação da concentração dos íons ferrosos no processo de tratamento de formaldeído e metanol por foto-Fenton, ainda no mesmo estudo, Kajitvichyanukulet al. (2008), realizaram experimentos com diferentes quantidades de íons ferrosos, os resultados obtidos pelo autor são mostrados na Figura 13. Os resultados mostraram que ocorreu aumento da eficiência de remoção de formaldeído e metanol com o aumento de concentração de íons ferrosos. Porém, na concentração de íons ferrosos de 0,0667 e 0,0833 mol.L<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção de formaldeído e metanol não sofreu grande alteração. Esse resultado pode ser explicado pela inibição devida a uma concentração demasiada elevada de íons ferrosos que podem reagir com os radicais hidroxila, Figura 5, resultando no retardamento da reação (LIOU et al., 2003).

Figura 13- Efeito da concentração inicial de íons ferrosos na foto-oxidação de formaldeído (a) e metanol (b); condição experimental:  $[CH_2O]= 0,333 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2]= 0,0667 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $pH= 2,6 \pm 0,1$ .



(Fonte: Kajitvichyanukul et al., 2008)

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. EFLUENTE DO PROCESSO DE SÍNTESE RESINA FENÓLICA

O efluente real a ser tratado é uma mistura aquosa resultante da produção de resina fenólica, utilizada na preparação de vernizes. Os ingredientes ou impurezas que contribuem a toxicidade e perigo do efluente estão descritos na Tabela 1, segundo informações obtidas do fabricante da resina.

**Tabela 1–Principais substâncias químicas que contribuem para a toxicidade do efluente estudado**

Substância	Número CAS	Faixa de Concentração (%)
Formaldeído	50-00-00	3 – 5
Metanol	67-56-1	0,1 – 1,0

O peso específico do material é 1,000 g.cm<sup>-3</sup>, ponto de ebulição e fulgor é > 100°C sendo o material miscível em água.

O efluente é tóxico em contato com a pele, causa queimaduras severas e pode causar reações alérgicas. Causa danos oculares graves sendo fatal se inalado, é mutagênico e carcinogênico. Pode prejudicar a fertilidade ou o feto. Causa danos ao sistema respiratório e ao sistema nervoso central pela exposição repetida ou prolongada sendo tóxico para a vida aquática (FISPQ material, 2013), tabela 2.

Tabela 2 – Classificação de segurança do efluente, fabricante

Classificação do produto químico:
Toxicidade aguda oral – Categoria 3
Toxicidade aguda inalação – Categoria 1
Corrosivo/Irritação à pele – Categoria 1C
Irritação ocular – Categoria 1
Sensibilização à pele – Categoria 1
Mutagenicidade – Categoria 2
Carcinogenicidade – Categoria 1A
Tóxico à reprodução – Categoria 1B
Toxicidade sistêmica em órgãos alvo após única exposição – Categoria 1
Toxicidade sistêmica em órgão alvo após exposição repetida – Categoria 1
Perigoso para o ambiente aquático – Categoria 2

(Fonte: FISPQ material, 2013)

Na Figura 14 estão apresentados os pictogramas do efluente, segundo informações do fabricante.

Figura 14 - Pictogramas do efluente



(Fonte: FISPQ material, 2013)

### 3.2.REAGENTES

A tabela 3 a seguir apresenta os reagentes empregados no estudo do tratamento da água residual da produção de uma resina fenólica. Todos os reagentes foram empregados sem purificação adicional.

**Tabela 3 – Reagentes e seus fabricantes/ fornecedores**

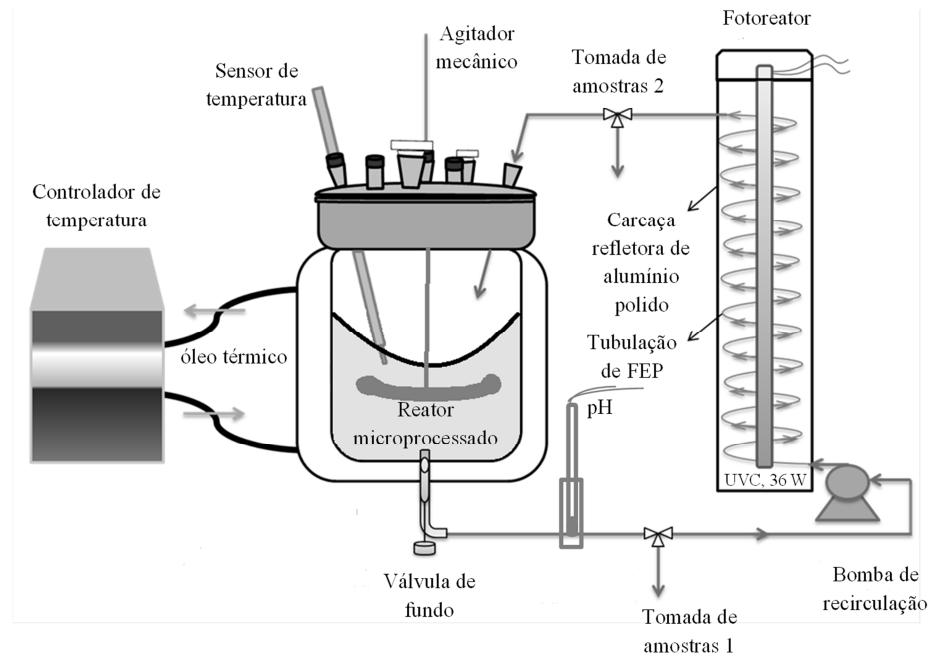
Reagentes	Marca / Fabricante
Ácido Sulfúrico 95-98%	Sigma Aldrich, Co.
DimetilSulfóxido P.A.	Neon ComercialLtda
Hidróxido de Sódio micropérolas P.A.	Vetec Química Fina Ltda
Peróxido de Hidrogênio 30-32% Suprapuro	Vetec Química Fina Ltda
Sulfato Ferroso P.A.	Vetec Química Fina Ltda
Sulfito de Sódio P.A.	Riedel-De-Haën Ag Seelze-Hannover
Vanadato de Amônio 99%	Sigma Aldrich, Co.
2,4 Dinitrofenilhidrazina P.A.	Vetec Química Fina Ltda

(Fonte: O autor)

### 3.3.REATOR FOTOQUÍMICO

No estudo do processo oxidativo avançado foi empregado um reator batelada microprocessado encamisado, marca Atlas Potassium da Syrris Brasil. Para a recirculação do meio reacional foi utilizada uma bomba de diafragma, marca ProMinent, modelo Beta/4, com capacidade de bombeamento de  $28,6 \text{ L.h}^{-1}$ . Neste reator acoplou-se uma lâmpada germicida de 36 W, e esta foi envolvida por um tubo de um fluoropolímero transparente, o FEP, à radiação UV (FEP: copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno, volume 75,8 mL, dimensões: 6,35 x 4,76 x 4270 mm), Figura 15.

Figura 15 - Esquema do reator fotoquímico em batelada com recirculação

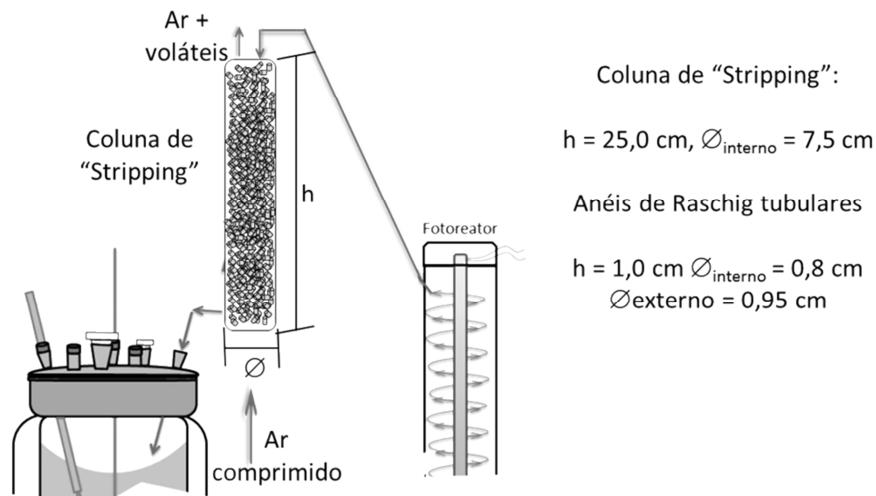


(Fonte: O autor)

O reator foi operado no modo batelada alimentada e as amostras destinadas ao estudo da remoção da carga orgânica (COT) foram retiradas através da tomada de amostra 1, Figura 15.

Em alguns experimentos foi acoplada à recirculação do reator uma coluna de “*air-stripping*”. Após a irradiação, o fluido presente no fotoreator é encaminhado para uma coluna de “*air-stripping*”, que é preenchida com anéis de *Rasching de vidro*. O fluido então entra em contato com ar filtrado em carvão ativo e algodão em contracorrente, fornecido por uma bomba a uma vazão de  $900 \text{ L.h}^{-1}$ . A Figura 16 ilustra o detalhe da passagem do efluente através da coluna de “*air-stripping*”.

Figura 16 - Esquema do reator fotoquímico em batelada com recirculação com coluna de “air-stripping” acoplada



(Fonte: O autor)

### 3.4.DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

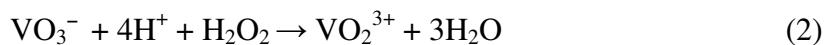
#### 3.4.1. DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CONSUMIDO

As amostras coletadas no reator foram analisadas com relação à concentração de peróxido de hidrogênio sendo diluídas 25 vezes para que a concentração de peróxido estivesse na faixa linear da curva de calibração. Para essa análise empregou-se um espectrofotômetro SmartSpectro e vanadato de amônio em meio ácido como reagente colorimétrico, equação 2 (NOGUEIRA, OLIVEIRA e PATERLINI, 2004). O equipamento é ilustrado na Figura 17.

Figura 17- Espectrofotômetro



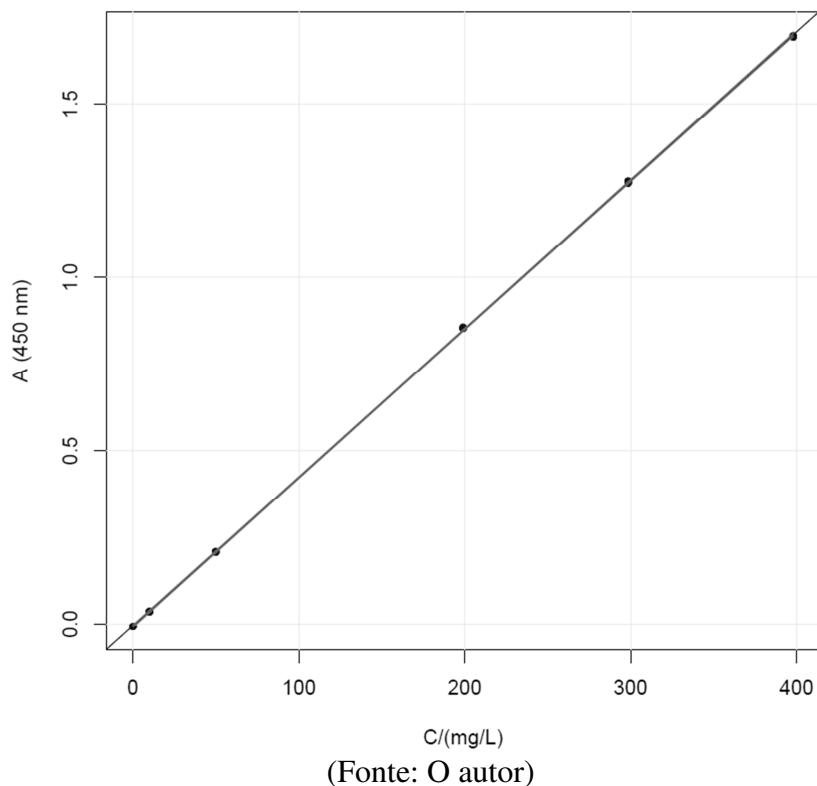
(Fonte: O autor)



Esta reação tem como produto o íon  $\text{VO}_2^{3+}$ , o qual possui coloração avermelhada. O valor máximo de absorção do íon  $\text{VO}_2^{3+}$  ocorre em 450 nm.

A curva de calibração do equipamento para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio presente na amostra foi construída a partir de concentrações conhecidas de peróxido de hidrogênio em solução com íons vanadato em meio ácido(NOGUEIRA, OLIVEIRA e PATERLINI, 2004). A Figura 18 apresenta a curva de calibração utilizada para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio presente na amostra.

Figura 18– Curva de calibração para análise de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$



A concentração da solução de peróxido de hidrogênio inicial, estoque, foi determinada através do método da permanganometria(VOGEL, 1989).

As análises efetuadas foram realizadas por meio de coleta de amostra do fotoreator, a partir da tomada de amostra 1, Figura 15, tomando-se o cuidado de recircular 3 vezes o volume amostrado para evitar erros devido ao volume morto presente na válvula.

As amostras para a medida da concentração de peróxido de hidrogênio são misturadas com volumes iguais do reagente de vanadato de amônio e a medida é efetuada em 450 nm. O valor de absorção do branco é medido com o reagente de vanadato e igual volume de água desionizada de acordo com NOGUEIRA, OLIVEIRA e PATERLINI (2004).

A partir da medida da absorbância da amostra preparada com volumes iguais da solução de vanadato de amônio e da amostra diluída colhida do reator, conhecendo-se a equação 3 que é obtida através do ajuste da reta à curva de calibração é possível determinar a quantidade residual de peróxido de hidrogênio existente na amostra. Para obter o valor real deve-se multiplicar por 25 para considerar a diluição da amostra. A equação 3 é válida para nosso equipamento somente, não sendo universal.

$$\text{Absorbância} = 0,0042 * [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,0062 \quad (3)$$

### 3.4.2. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Os valores do carbono orgânico total (COT) foram obtidos empregando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total SieversInnovOx 900, GE Water&Process Technologies Analytical Instruments utilizando-se como agente oxidante o persulfato de sódio em meio aquoso ácido (condições padrão do aparelho: 1% (v/v) de ácido fosfórico 6M e 30% (v/v) de persulfato de sódio 30% (m/v) são adicionados à amostra da solução a ser analisada, a oxidação sendo feita no estado supercrítico da água. O aparelho foi calibrado utilizando-se soluções padrão de biftalato de potássio seco em estufa a 110 °C até peso constante. O equipamento é ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Analisador de COT



(Fonte: O autor)

A determinação da concentração de carbono orgânico total foi realizada em amostras coletadas durante a reação de oxidação por Foto-Fenton, nos tempos de 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 min.

Para que a análise fosse realizada, as amostras foram diluídas 25 vezes e acomodadas em vials, em um volume de 40 mL. Para garantir a não continuidade das reações de oxidação com o peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o sulfito de sódio em quantidade estequiométrica em relação ao peróxido de hidrogênio, descrito conforme a equação 4:



O sulfito de sódio reage com o peróxido de hidrogênio, formando água e sulfato de sódio. Pela estequiometria da reação pode-se determinar a quantidade de sulfito de sódio necessária para cessar a reação de oxidação. Com a concentração de peróxido,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , obtida pela equação 3, tem-se que esta é a massa contida em um litro de solução, como o vial tem capacidade para 40 mL de amostra, obtém-se a equação 5:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{40 * [\text{H}_2\text{O}_2]}{1000} \quad (5)$$

Com a relação estequiométrica de 1:1 entre os reagentes sulfito de sódio e peróxido de hidrogênio e suas massas molares de  $126 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $34 \text{ g.mol}^{-1}$ , respectivamente, obtém-se a equação 6 que fornece a massa de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) necessária para paralisar a reação.

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 0,1482 * m_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (6)$$

A análise do COT, no aparelho, foi conduzida em condições supercríticas ( $375^\circ\text{C}$  e  $22,1 \text{ MPa}$ ), e utiliza como agente oxidante o persulfato de sódio em meio ácido contendo ácido fosfórico. A análise é baseada na geração de  $\text{CO}_2$ , a partir dos poluentes orgânicos presentes na amostra, que foi analisado através de infravermelho (IR).

As leituras do equipamento foram dadas em ppm de C e cada amostra foi analisada quatro vezes. O valor utilizado foi a média destas quatro medidas, considerando-se o intervalo de confiança como erro da medida.

### 3.4.3. DETERMINAÇÃO DO FORMALDEÍDO

Os valores de concentração de formaldeído foram obtidos pela técnica de CLAE com detecção UV-Vis, equipamento Alliance (Waters), Figura 20. Este método se baseia na reação colorimétrica desse composto com 2,4-Dinitrofenil hidrazina (2,4-DNPH) em meio ácido. Para essa reação, no mesmo dia da análise, foi preparada solução de 700 mg de DNPH em 50 mL de acetonitrila acidificada com ácido fosfórico aquoso na concentração de 0,51%. O efluente foi diluído 250 vezes em água para efetuar a análise. Com o objetivo de realizar a avaliação de recuperação em uma fração dessa amostra foi adicionado 991 ppm de formaldeído padrão. Foi coletada uma alíquota de 0,5 mL do efluente diluído 250 vezes e colocada em um vial adicionando-se em seguida 2 mL da solução de DNPH, 1 mL da solução de ácido fosfórico 0,51% e 0,5 mL de acetonitrila, completando-se assim um volume total de 4 mL de solução no vial. Essa mistura foi deixada por 30 minutos para promover a reação entre o DNPH e formaldeído, sendo a solução final filtrada e colocada em outro vial para análise.

Figura 20– Cromatografia líquida de alta precisão (CLAE)



(Fonte: O autor)

A detecção do formaldeído foi realizada conforme os parâmetros a seguir.

Fluxo:  $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Coluna: symmetry C18 5 um 3.9x150mm

Temperatura da coluna: 30°C

Volume de injeção: 20  $\mu\text{l}$

Comprimento de onda do detector: 365 nm

Tempo de análise: 20 min

Tempo de equilíbrio entre cada análise: 20 min

Para a quantificação do formaldeído, uma curva de calibração foi construída com soluções padrões no intervalo de concentrações: 0ppm, 4,96ppm, 9,91ppm, 19,82ppm, 29,73ppm e 34,69ppm. Esses padrões foram obtidos da mesma forma como descrito no preparo de amostra, com a diferença de que, ao invés de adicionar 0,5 mL da amostra foram adicionados volumes apropriados de um padrão de formaldeído com concentração de 991ppm, 2 mL da solução de 2,4-DNPH, 1 mL da solução de ácido fosfórico 0,51% e acetonitrila até completar um volume total de 4 mL.

#### 3.4.4. DETERMINAÇÃO DO METANOL

O valores de concentração inicial de metanol foi obtidos pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa(GC-MS), equipamento Bruker, Figura 21.

Figura 21– Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS)



(Fonte: O autor)

As amostras foram preparadas em vial de 20 mL de Headspace, onde foram adicionados 100  $\mu$ L da amostra e 900  $\mu$ L de dimetilsulfóxido, totalizando um volume de 1mL. Para análise de avaliação de recuperação, um vial foi preparado com 100  $\mu$ L de uma amostra previamente contaminada com 2700 ppm de padrão de metanol e 900  $\mu$ L de dimetilsulfóxido. Os padrões foram preparados no intervalo de concentração de 0 a 9000 ppm de metanol em dimetilsulfóxido, com volumes apropriados completando com dimetilsulfóxido para totalizar 1mL total.

Após o preparo das amostras, as mesmas foram incubadas no forno do “*Head-Space*” por 20 min a 110°C com agitação a 500 rpm, agitando-se por 40s e pausando-se de 10s . Uma fração de 500,0  $\mu$ L da fase gasosa de cada amostra foi injetada no Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massa com a coluna DB-Wax (60m X 0,25mm X 0,25 $\mu$ m). A temperatura inicial do forno de 40°C mantida por 3 min, seguida de aquecimento a 8°C. $\cdot$ min<sup>-1</sup> até 230°C, mantendo esta temperatura por 3,15 min, totalizando 30 min de análise. A temperatura do injetor foi de 250°C e o split utilizado inicialmente foi de 1:50.

### 3.5.PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.5.1. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA

Em todos os experimentos efetuados fixou-se o volume do reator em 1,5 L. O reator, Figura 15, foi carregado com o efluente de produção de resina fenólica na diluição necessária para o teste, empregando-se água destilada. O pH inicial do meio reacional foi ajustado para 2,4 empregando-se ácido sulfúrico diluído (1:3 em água deionizada). A variação do pH ao longo do tempo foi medida por meio de pHmetro acoplado ao reator logo após a tomada de amostra 1 e foi ajustado para pH 2,4 empregando-se hidróxido de sódio diluído durante o processo oxidativo. Todos os testes empregaram 642 mg de sulfato de ferro heptahidratado. A recirculação de água ( $28,6 \text{ L.h}^{-1}$ ) para passagem do efluente através do reator fotoquímico, e a lâmpada UVC foram ligados em todos os testes efetuados. Quando aplicado, foi acoplada a coluna de “*air-stripping*”, Figura 16.

Por fim, uma quantidade equivalente a  $4.000 \text{ mg.L}^{-1}$  ou  $8.000 \text{ mg.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, base 100%, foi adicionada ao reator.

Após a adição dos reagentes, o meio reacional foi mantido em  $40^\circ\text{C}$  e a velocidade de agitação foi ajustada para 300 rpm empregando-se o agitador tipo ancora. Nos testes em que se empregou “*air-stripping*” o fluxo de ar filtrado pela coluna de “*air-stripping*” a  $900 \text{ L.h}^{-1}$  foi mantido durante o período da reação. Durante o tempo, uma amostra foi coletada para posterior análise do consumo de peróxido de hidrogênio e da quantidade de carbono orgânico presente no meio. A amostragem foi realizada através de uma válvula localizada na tubulação que liga o reator ao foto-reator (tomada de amostra 1, figura 15).

A reação foi conduzida adotando-se o método de batelada alimentada. Quando a concentração de peróxido de hidrogênio analisada atingisse valores menores que  $2.000 \text{ mg.L}^{-1}$ , uma quantidade equivalente a  $4.000 \text{ mg.L}^{-1}$  ou  $8.000 \text{ mg.L}^{-1}$ , dependendo do experimento, era novamente adicionada ao reator. A reação foi conduzida pelo período de 180 min.

### 3.5.2. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE ARRASTE POR AR

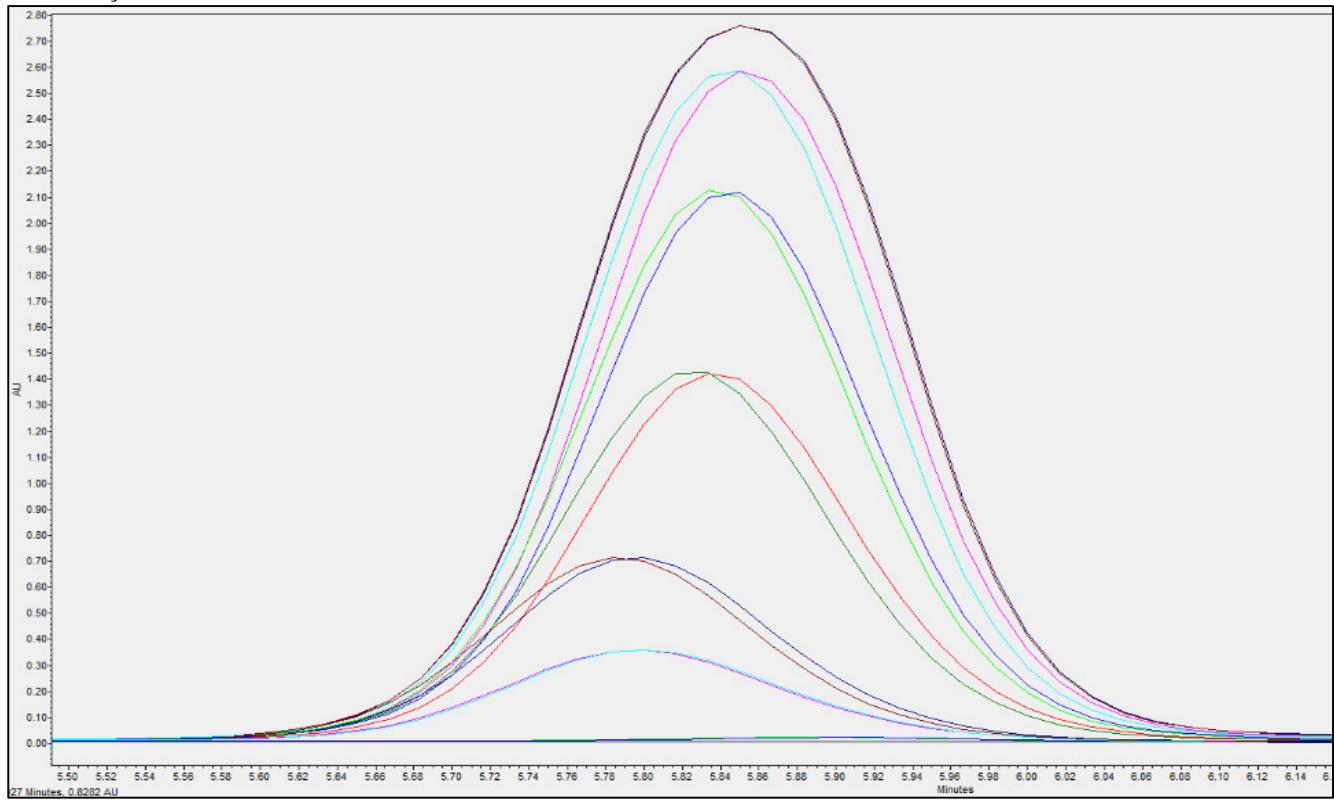
Fixou-se o volume do reator em 1,5 L. O reator, Figura 15, acoplado a coluna de “*air-stripping*”, Figura 16, foi carregado com o efluente de produção de resina fenólica diluída 50% para o estudo empregando-se água destilada. O pH inicial do meio reacional foi ajustado para 2,4 empregando-se ácido sulfúrico diluído (1:3 em água deionizada). A variação do pH ao longo do tempo foi medida por meio de pHmetro acoplado ao reator logo após a tomada de amostra 1. O meio reacional foi mantido em 40°C e a velocidade de agitação foi ajustada para 300 rpm empregando-se o agitador tipo ancora, o fluxo de ar filtrado pela coluna de “*air-stripping*” a 900 L.h<sup>-1</sup> por 3 h. Durante o tempo, uma amostra foi coletada para posterior análise da quantidade de carbono orgânico presente no meio. A amostragem foi realizada através de uma válvula localizada na tubulação que liga o reator ao foto-reactor (tomada de amostra 1, Figura 15).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE FORMALDEÍDO NO EFLUENTE

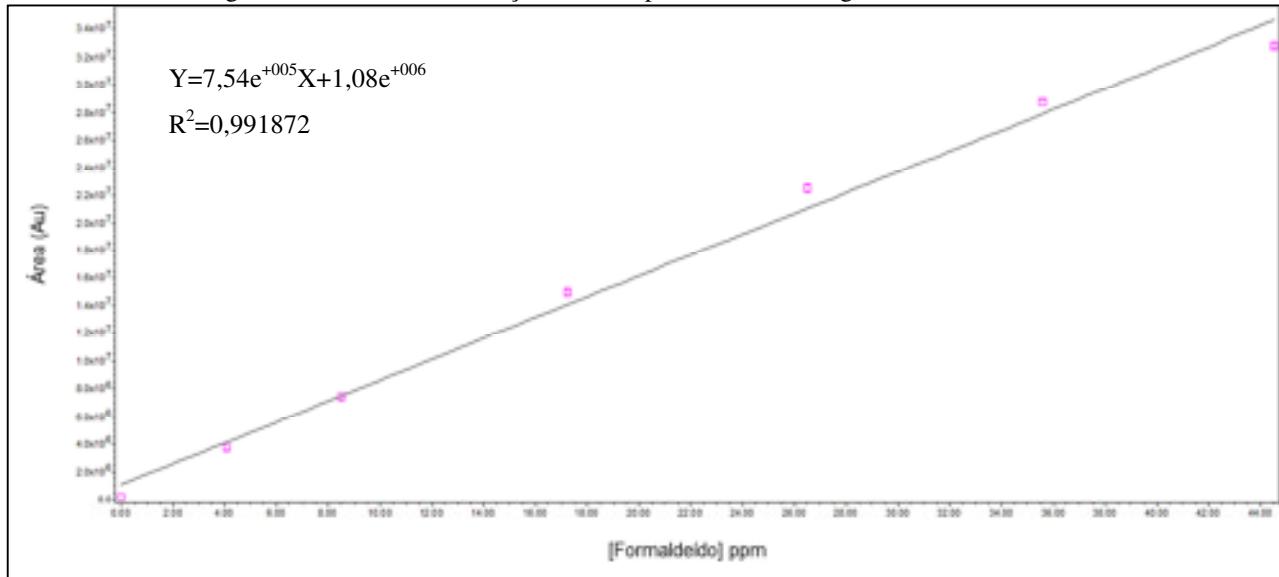
A seguir estão apresentados os cromatogramas obtidos (Figura 22) para construção da curva de calibração de formaldeído (Figura 23) por CLAE (Cromatografia líquida de alto desempenho).

Figura 22 – Cromatogramas sobrepostos obtidos na presença de soluções padrões de formaldeído em diferentes concentrações



(Fonte: O autor)

Figura 23 – Curva de calibração obtida a partir dos cromatogramas de formaldeído



(Fonte: O autor)

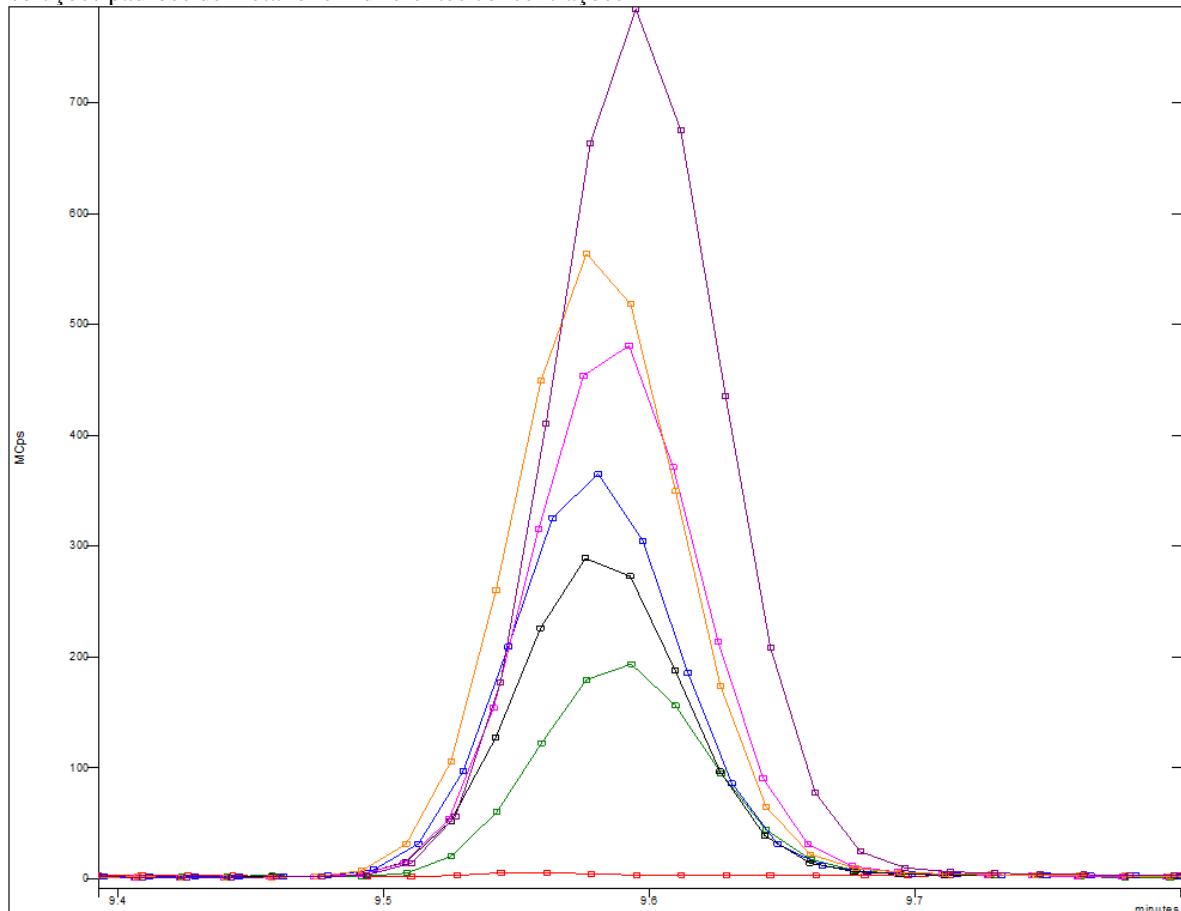
A partir das análises da curva de calibração, foi possível quantificar o formaldeído presente no efluente. A amostra do efluente apresentou o valor real de 2,1%, ou  $21.000 \text{ mg.L}^{-1}$ , de formaldeído na sua composição, abaixo da faixa de concentração indicada pelo fabricante.

O teste de recuperação de formaldeído foi realizado com o intuito de validar a metodologia proposta. A recuperação do padrão foi de 103,35 %.

#### 4.2.DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE METANOL NO EFLUENTE

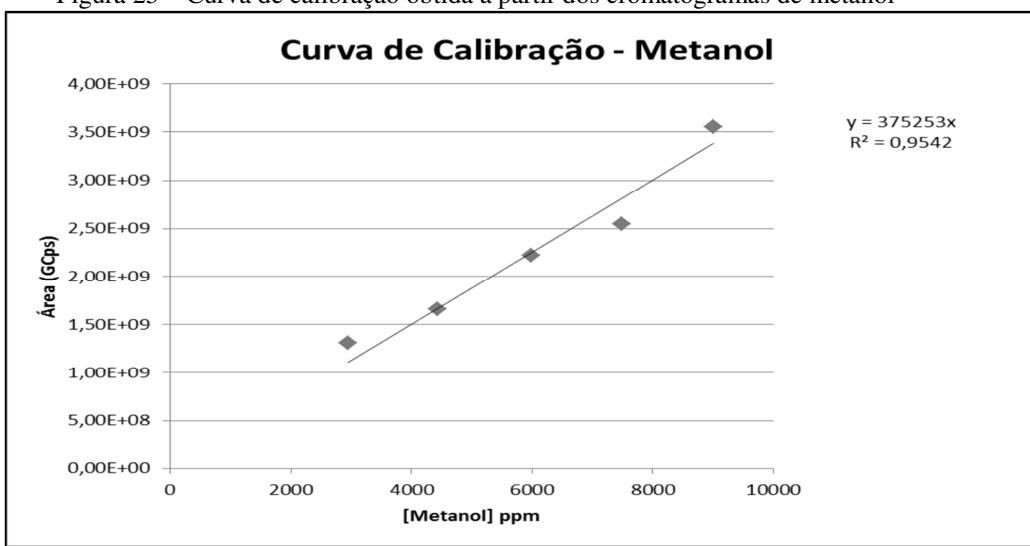
A seguir estão apresentados os cromatogramas obtidos (Figura 24) para construção da curva de calibração de metanol (Figura 25) por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS).

Figura 24 – Cromatogramas sobrepostos, com o pico base do metanol selecionado, obtidos na presença de soluções padrões de metanol em diferentes concentrações



(Fonte: O autor)

Figura 25 – Curva de calibração obtida a partir dos cromatogramas de metanol



(Fonte: O autor)

A partir das análises e da curva de calibração, foi possível quantificar o metanol presente no efluente. A amostra do efluente apresentou o valor de 5,8 % de metanol na sua composição.

O teste de adição e recuperação com a amostra foi realizado com o intuito de validar a metodologia proposta. A recuperação foi de 92,04%.

A concentração encontrada é cerca de 6 vezes maior do que o especificado na FISPQ do fabricante, 0,1 a 1 %. Outros componentes do efluente não foram analisados.

#### **4.3. EXPERIMENTOS DE REMOÇÃO DOS POLUENTES**

Foi efetuado um teste de remediação da água contaminada com formaldeído oriunda de processo de síntese de resina fenólica tomando-se como base o trabalho de Kajitvichyanukul (2006). O efluente industrial foi tratado por processo de POA, variando a carga orgânica através de diferentes diluições do efluente. Além disso, foram testadas duas diferentes concentrações iniciais de  $H_2O_2$ . O processo foi testado com e sem “*air-stripping*” acoplado ao sistema.

#### 4.3.1. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 50% SEM “AIR-STRIPPING”

Fez-se o ensaio com uma diluição em 50% (v/v) do efluente contendo formaldeído empregando-se água deionizada. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4 e 5 (duplicata).

Tabela 4- Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50% por meio de processo foto-Fenton

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
1	0	2,4	21780	± 2129	0,00	± 0,00	8000	-
	5	2,2	21249	± 345	0,02	± 0,00	6350	-
	15	2,2	20821	± 167	0,04	± 0,00	3611	-
	30	2,4	20349	± 327	0,07	± 0,01	395	8000
	60	2,2	19677	± 242	0,10	± 0,01	2692	-
	90	2,4	19964	± 470	0,08	± 0,01	103	8000
	120	2,3	18810	± 431	0,14	± 0,01	3442	-
	150	2,4	18754	± 206	0,14	± 0,01	141	-
	180	2,4	18527	± 622	0,15	± 0,02	0	-

$C_{0Fe2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ; lâmpada UVC ligada;  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$

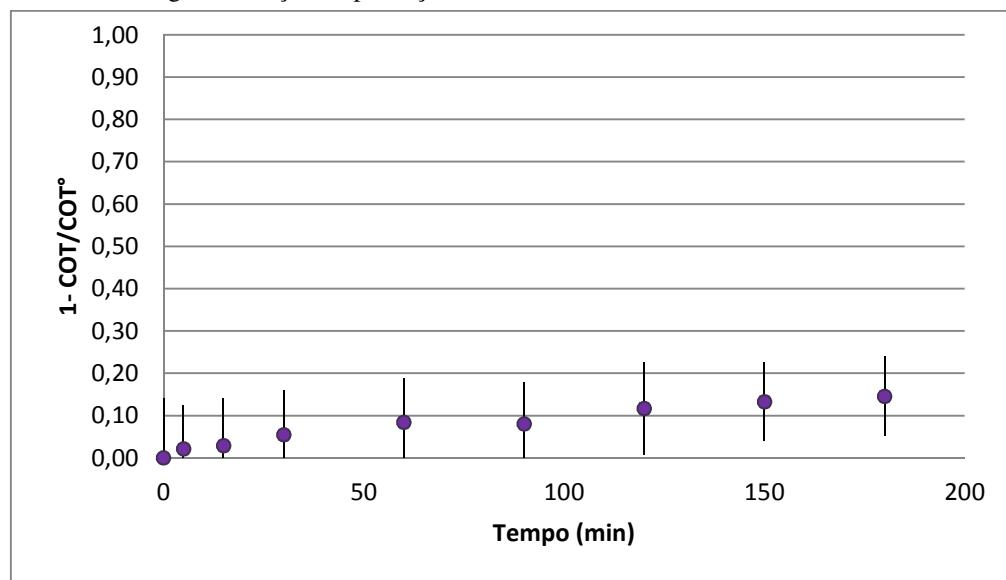
Tabela 5- Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50% por meio de processo foto-Fenton (duplicata)

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
2	0	2,4	21557	± 185	0,00	± 0,01	8000	-
	5	2,4	21152	± 26,6	0,02	± 0,01	7104	-
	15	2,2	21260	± 378	0,01	± 0,02	5818	-
	30	2,3	20618	± 134	0,04	± 0,01	1288	8000
	60	2,2	19993	± 245	0,07	± 0,01	3148	-
	90	2,4	19893	± 194	0,08	± 0,01	54	8000
	120	2,3	19449	± 59,8	0,10	± 0,01	3755	-
	150	2,4	18819	± 72,8	0,13	± 0,01	500	-
	180	2,4	18498	± 110	0,14	± 0,01	0	-

$C_{0Fe2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ; lâmpada UVC ligada;  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$

A Figura 26 sumariza os resultados obtidos no processo foto-Fenton com 50% de diluição, quanto à variação do carbono orgânico total, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. A redução de COT foi  $0,15 \pm 0,09$ .

Figura 26- Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 50% de diluição no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído



Não houve mineralização expressiva após o processo foto-Fenton, como é possível observar pela variação nos valores de COT. A presença de metanol, um inibidor de reações radicalares, pode ter contribuído para diminuir a eficiência do processo oxidativo.

A elevada carga orgânica e o surgimento de coloração escura durante o processo oxidativo podem ter contribuído para a diminuição da eficiência do processo oxidativo já que, provavelmente, a transmissão da luz UV diminuiu.

#### 4.3.2. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 50% COM “AIR-STRIPPING”

Fez-se o ensaio com coluna de “air-stripping” e com uma diluição a 50 % (v/v) do feluente contendo formaldeído empregando-se água deionizada. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6 e 7 (duplicata).

Tabela 6 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50% por meio de processo foto-Fenton com “air-stripping”

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
3	0	2,4	21528	± 22	0,00	± 0,00	8000	-
	5	2,2	19925	± 987	0,07	± 0,05	6442	-
	15	2,1	19197	± 197	0,11	± 0,01	4460	-
	30	2,2	18600	± 230	0,14	± 0,01	1229	8000
	60	2,2	16570	± 59	0,23	± 0,00	3313	-
	90	2,4	15583	± 135	0,28	± 0,01	242	8000
	120	2,3	14191	± 200	0,34	± 0,01	3732	-
	150	2,4	13580	± 60	0,37	± 0,00	500	-
	180	2,4	12773	± 87	0,41	± 0,00	91	-

$C_{0Fe2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ; V= 1,5 L; lâmpada UVC ligada; T = 40 °C; Vazão<sub>recirc.</sub> = 28,6 L.h<sup>-1</sup>  
 $^1; Vazão_{ar} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

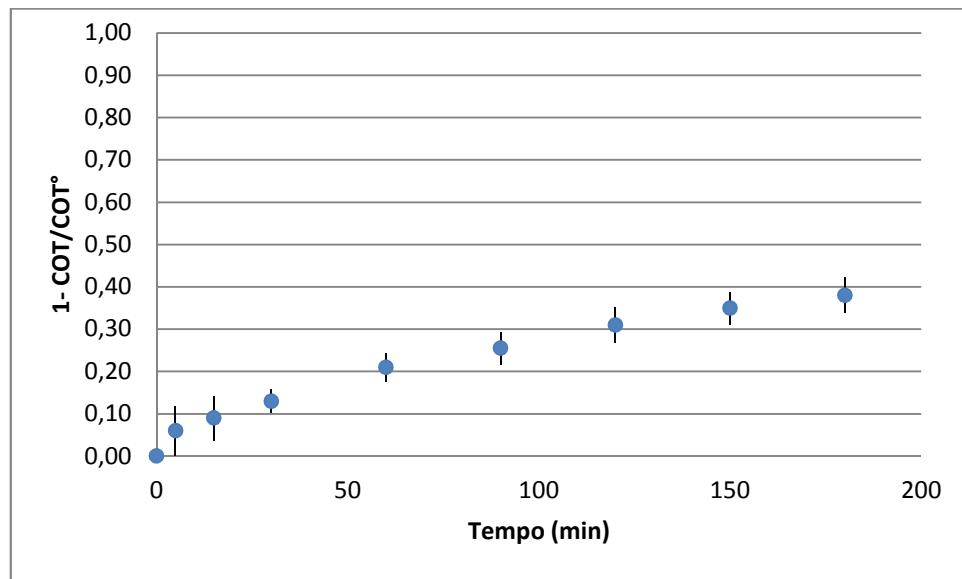
Tabela 7 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50% por meio de processo foto-Fenton com “air-stripping” (duplicata)

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
4	0	2,4	20569	± 35	0,00	± 0,00	8000	-
	5	2,3	19629	± 107	0,05	± 0,01	6382	-
	15	2,3	19176	± 590	0,07	± 0,03	4294	-
	30	2,3	18166	± 222	0,12	± 0,01	1280	8000
	60	2,2	16706	± 222	0,19	± 0,01	3800	-
	90	2,3	15793	± 167	0,23	± 0,01	518	8000
	120	2,3	14831	± 44,5	0,28	± 0,00	4039	-
	150	2,4	13721	± 315	0,33	± 0,02	824	-
	180	2,4	13348	± 176	0,35	± 0,01	90	-

$C_{0Fe2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ; V= 1,5 L; lâmpada UVC ligada; T = 40 °C; Vazão<sub>recirc.</sub> = 28,6 L.h<sup>-1</sup>  
 $^1; Vazão_{ar} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

A Figura 27sumariza os resultados obtidos no processo foto-Fenton com 50% de diluição e “air-stripping”, quanto à variação do carbono orgânico total, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. A redução de COT foi  $0,38 \pm 0,04$ .

Figura 27- Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 50% de diluição e “air-stripping” no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído



#### 4.3.3. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 75% COM “AIR-STRIPPING”

Tabela 8 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 75% por meio de processo foto-Fenton com “air-stripping”

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
5	0	2,4	11000	± 142	0,00	± 0,02	8000	-
	5	2,2	10342	± 79,7	0,06	± 0,01	6683	-
	15	2,3	9772	± 70,4	0,11	± 0,01	4989	-
	30	2,2	9129	± 99,6	0,17	± 0,01	2291	8000
	60	2,2	8251	± 368	0,25	± 0,03	5155	-
	90	2,3	7813	± 226	0,29	± 0,02	1072	8000
	120	2,3	7154	± 153	0,35	± 0,02	4133	-
	150	2,4	6486	± 40,9	0,41	± 0,01	56	-
	180	2,4	6277	± 95,8	0,43	± 0,01	0	-

$C_{0Fe2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ; lâmpada UVC ligada;  $T = 40^\circ\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$   
 $\text{Vazão}_{\text{ar}} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

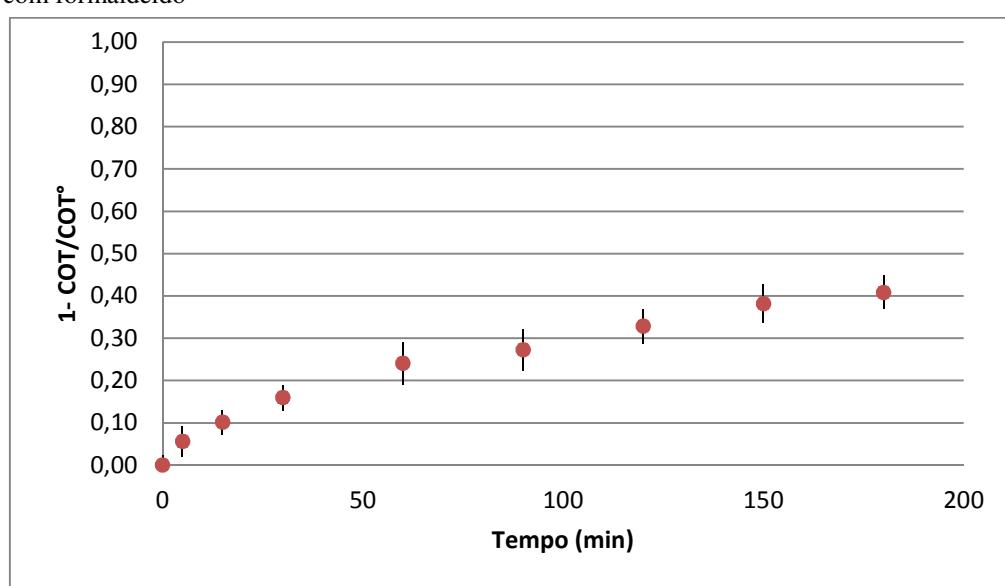
Tabela 9 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 75% por meio de processo foto-Fenton com “air-stripping” (duplicata)

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
6	0	2,4	10872	± 80	0,00	± 0,01	8000	-
	5	2,3	10304	± 283	0,05	± 0,03	6345	-
	15	2,3	9874	± 74	0,09	± 0,01	4796	-
	30	2,3	9253	± 83	0,15	± 0,01	2401	8000
	60	2,3	8345	± 186	0,23	± 0,02	5400	-
	90	2,3	8087	± 207	0,26	± 0,02	1727	8000
	120	2,4	7526	± 32	0,31	± 0,01	5385	-
	150	2,4	7036	± 119	0,35	± 0,01	1403	-
	180	2,4	6661	± 118	0,39	± 0,01	134	-

$C_{0Fe2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ; lâmpada UVC ligada;  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{ar}} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

A Figura 28sumariza os resultados obtidos no processo foto-Fenton com 75% de diluição do efluente industrial contendo formaldeído e empregando-se “air-stripping”, quanto à variação do carbono orgânico total, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. A redução de COT foi  $0,41 \pm 0,04$ .

Figura 28- Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 50% de diluição e “air-stripping” no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído



#### 4.3.4. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 25% COM “AIR-STRIPPING”

Tabela 10 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 25% por meio de processo foto-Fenton com “air-stripping”

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
7	0	2,4	31699	± 763	0,00	± 0,03	8000	-
	5	2,1	30982	± 317	0,02	± 0,03	6279	-
	15	2,2	30282	± 671	0,04	± 0,03	3063	-
	30	2,4	28763	± 428	0,09	± 0,03	243	8000
	60	2,1	26233	± 519	0,17	± 0,03	2431	-
	90	2,4	24607	± 487	0,22	± 0,02	163	8000
	120	2,2	23196	± 361	0,27	± 0,02	3096	-
	150	2,4	21854	± 223	0,31	± 0,02	151	-
	180	2,4	21514	± 112	0,32	± 0,02	0	-

$C_{0Fe2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ; lâmpada UVC ligada;  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$   
 $\text{Vazão}_{\text{ar}} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

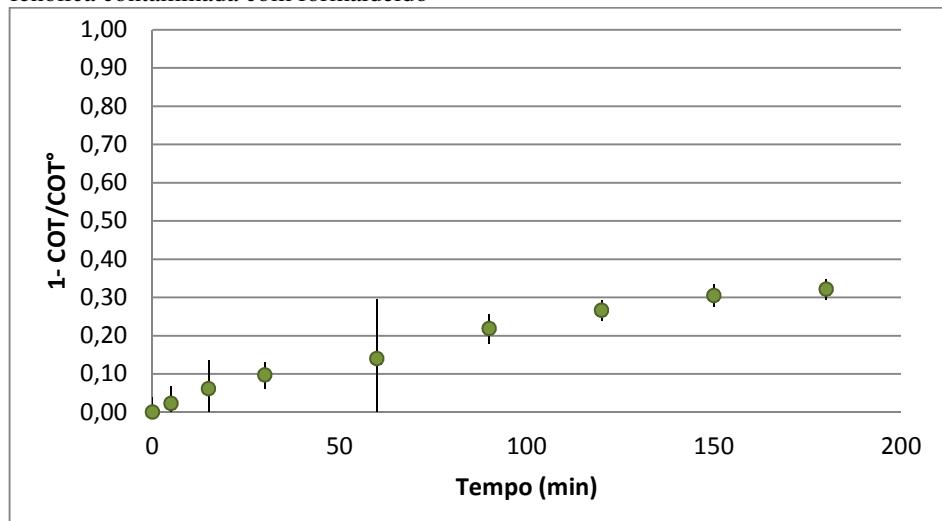
Tabela 11- Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 25% por meio de processo foto-Fenton com “air-stripping” (duplicata)

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
8	0	2,4	31734	± 318	0,00	± 0,01	8000	-
	5	2,3	31016	± 1099	0,02	± 0,04	6423	-
	15	2,3	29230	± 1357	0,08	± 0,04	4038	-
	30	2,3	28513	± 250	0,10	± 0,01	765	8000
	60	2,1	28332	± 3737	0,11	± 0,12	2509	-
	90	2,3	24949	± 555	0,21	± 0,02	56	8000
	120	2,3	23358	± 35,9	0,26	± 0,01	3841	-
	150	2,4	22249	± 236	0,30	± 0,01	549	-
	180	2,4	21546	± 526	0,32	± 0,02	0	-

$C_{0Fe2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ; lâmpada UVC ligada;  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$   
 $\text{Vazão}_{\text{ar}} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

A Figura 29sumariza os resultados obtidos no processo foto-Fenton com 25% de diluição e “air-stripping”, quanto à variação do carbono orgânico total, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. A redução de COT foi  $0,32 \pm 0,02$ .

Figura 29- Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 25% de diluição e “air-stripping” no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído



#### 4.3.5. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE POA COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 50% COM “AIR-STRIPPING” COM REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE $\text{H}_2\text{O}_2$

Tabela 12 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50% por meio de processo foto-Fenton com “air-stripping” com metade da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação aos experimentos anteriores.

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ (mg.L <sup>-1</sup> )
9	0	2,4	21561	± 223	0,00	± 0,01	4000	-
	5	2,3	20642	± 774	0,04	± 0,04	3052	-
	15	2,3	20535	± 1420	0,05	± 0,07	1665	4000
	30	2,3	18798	± 444	0,13	± 0,02	3345	-
	60	2,3	17921	± 1650	0,17	± 0,08	203	4000
	90	2,3	17021	± 146	0,21	± 0,01	705	4000
	120	2,3	15828	± 181	0,27	± 0,01	1180	4000
	150	2,3	15782	± 898	0,27	± 0,04	2008	4000
	180	2,4	13959	± 186	0,35	± 0,01	2341	-

$\text{C}_{0\text{Fe}2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ; lâmpada UVC ligada;  $T = 40^\circ\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{ar}} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

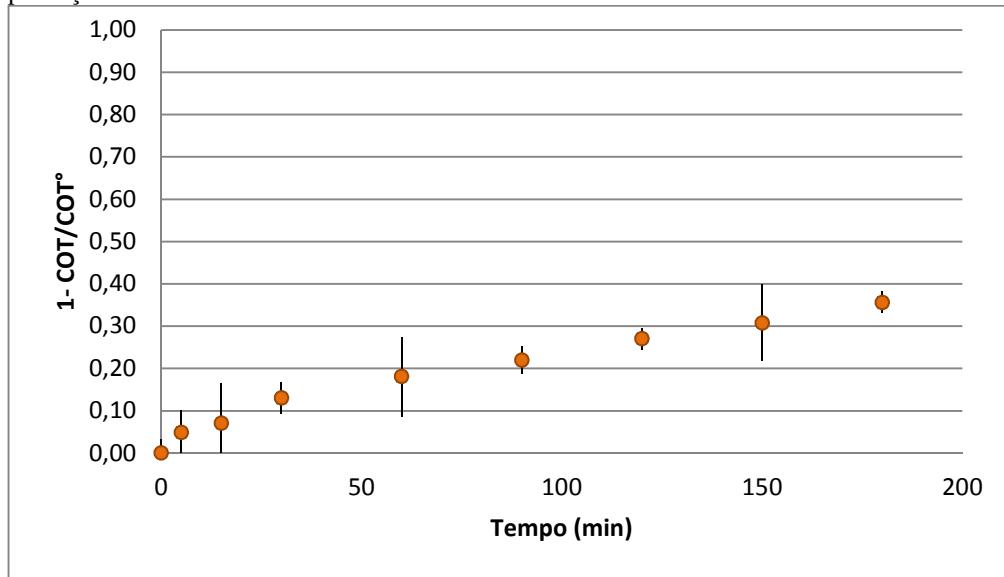
Tabela 13 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50% por meio de processo foto-Fenton com “air-stripping” com metade da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação aos experimentos anteriores (duplicata)

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ (mg.L <sup>-1</sup> )
10	0	2,4	22163	± 431	0,00	± 0,03	4000	-
	5	2,3	20940	± 304	0,06	± 0,02	3201	-
	15	2,3	20086	± 178	0,09	± 0,02	1915	4000
	30	2,3	19234	± 393	0,13	± 0,02	3482	-
	60	2,3	17886	± 220	0,19	± 0,02	236	4000
	90	2,3	17101	± 263	0,23	± 0,02	1188	4000
	120	2,3	16059	± 83,6	0,28	± 0,01	1829	4000
	150	2,3	14472	± 431	0,35	± 0,02	2466	4000
	180	2,4	14194	± 252	0,36	± 0,02	3202	-

$C_{0\text{Fe}2+} = 642 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ; lâmpada UVC ligada;  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$   
 $\text{Vazão}_{\text{ar}} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

A Figura 30sumariza os resultados obtidos no processo foto-Fenton com 50% de diluição e “air-stripping”, com metade da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quanto à variação do carbono orgânico total, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. A redução de COT foi  $0,36 \pm 0,02$ , e a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos dois experimentos não foi toda consumida pela reação de oxidação após 180 min, dessa maneira a reação poderia continuar.

Figura 30- Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton com 50% de diluição e “air-stripping”, com metade da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído



#### 4.3.6. EXPERIMENTO DE REMOÇÃO DOS POLUENTES EMPREGANDO-SE “AIR-STRIPPING” COM DILUIÇÃO DO EFLUENTE EM 50%

Foi efetuado um teste de remediação da água contaminada com formaldeído oriunda de processo de síntese de resina fenólica por meio de emprego de arraste por ar. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabela 14 e 15 (duplicata).

Tabela 14 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50% por meio de processo “air-stripping”

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°		
11	0	2,4	21158	± 199	0,00	±	0,01
	5	2,4	20431	± 278	0,05	±	0,02
	15	2,3	19878	± 175	0,08	±	0,01
	30	2,3	19240	± 681	0,11	±	0,03
	60	2,3	18106	± 404	0,16	±	0,02
	90	2,3	17568	± 582	0,19	±	0,03
	120	2,3	16487	± 212	0,24	±	0,01
	150	2,3	16309	± 458	0,24	±	0,02
	180	2,3	15923	± 181	0,26	±	0,01

$V = 1,5 \text{ L}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{ar}} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

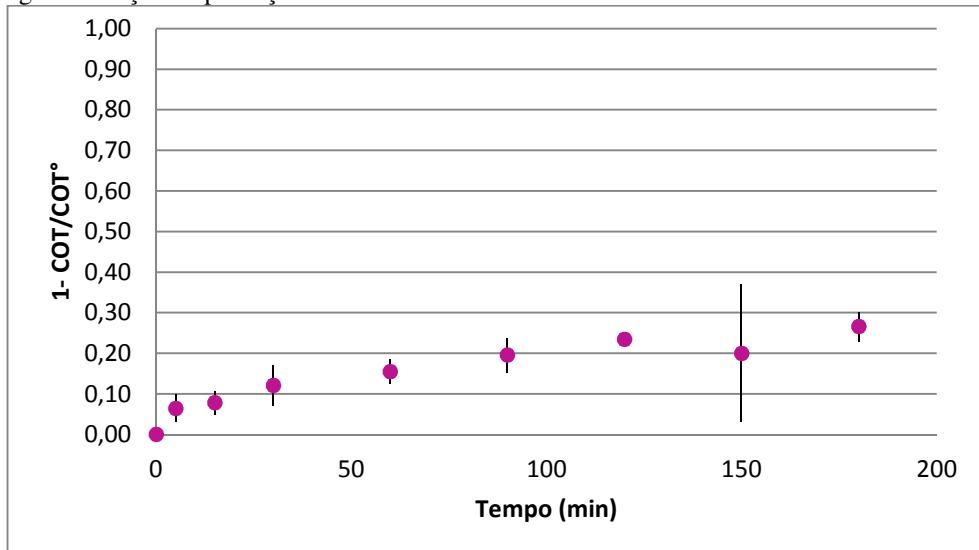
Tabela 15 - Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diluição 50% por meio de processo “air-stripping” (duplicata)

Exp. n°	Tempo (min)	pH	COT (ppm)		1-COT/COT°	
	0	2,4	21377	± 76	0,00	± 0,01
	5	2,4	19902	± 242	0,08	± 0,01
	15	2,3	19843	± 493	0,08	± 0,02
	30	2,3	18669	± 149	0,13	± 0,01
12	60	2,3	18323	± 240	0,15	± 0,01
	90	2,3	17107	± 194	0,21	± 0,01
	120	2,3	16531	± 138	0,23	± 0,01
	150	2,3	18187	± 2628	0,16	± 0,12
	180	2,3	15721	± 565	0,27	± 0,03

$V = 1,5 \text{ L}$ ;  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$ ;  $\text{Vazão}_{\text{ar}} = 900 \text{ L.h}^{-1}$

A Figura 31sumariza os resultados obtidos no processo de “air-stripping” com 50% de diluição, quanto à variação do carbono orgânico total, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído. A redução de COT foi  $0,27 \pm 0,03$ .

Figura 31- Variação da carga orgânica durante o processo de arraste por ar no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído

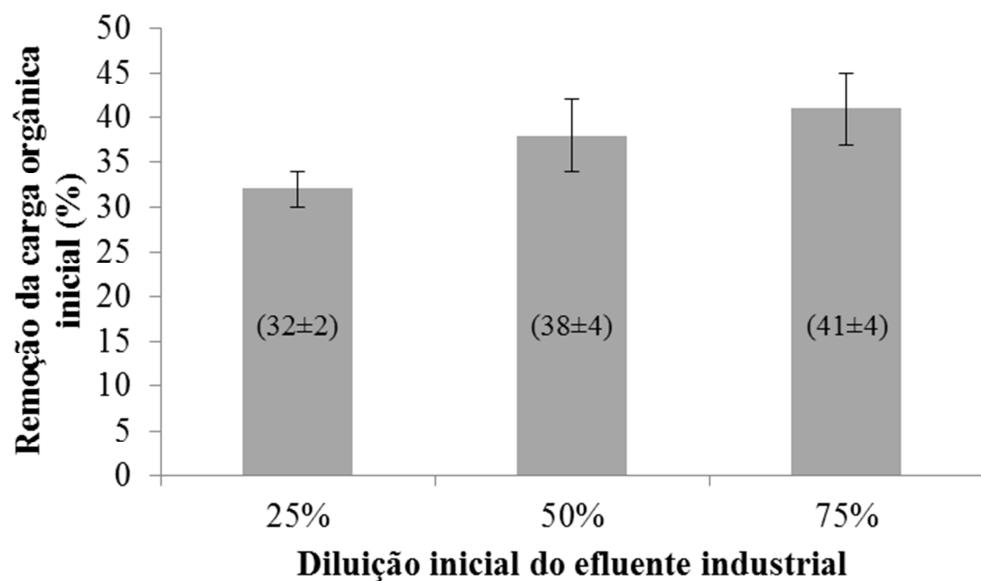


As variações nos valores de COT mostram que a água de reação de produção da resina fenólica possui substâncias voláteis passíveis de arraste por ar a  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4. COMPARAÇÃO DA % DE REMOÇÃO DE COT COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE

A Figura 32 compara a redução de COT de experimentos com diferentes diluições do efluente no processo de foto-Fenton. O tratamento com efluente diluído 50% reduziu COT em  $7988 \pm 767$  de COT; 75% reduziu COT em  $4467 \pm 256$ ; 25% reduziu COT em  $10187 \pm 2$ .

Figura 32- Variação da carga orgânica durante o processo de foto-Fenton no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diferentes diluições

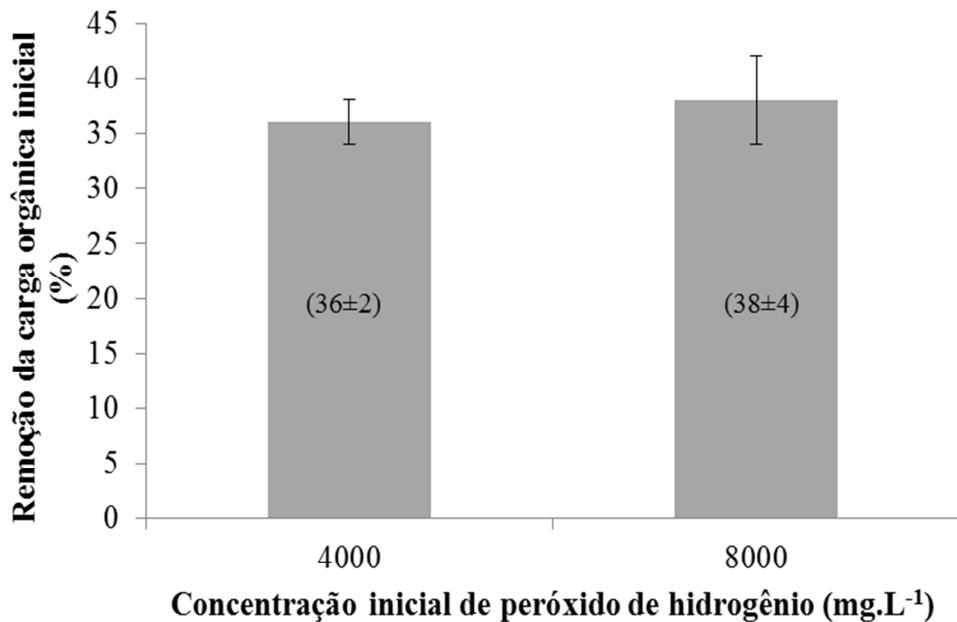


A redução do COT em porcentagem foi maior quando a diluição a 75%, (41 ±4) %, porém a 25% reduziu maior quantidade de COT.

#### 4.5. COMPARAÇÃO DA % DE REMOÇÃO DE COT COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE $\text{H}_2\text{O}_2$

A Figura 33 compara a redução de COT de experimentos com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no tratamento do efluente no processo de foto-Fenton.

Figura 33- Variação da carga orgânica durante o processo de foto-Fenton no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído com diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$

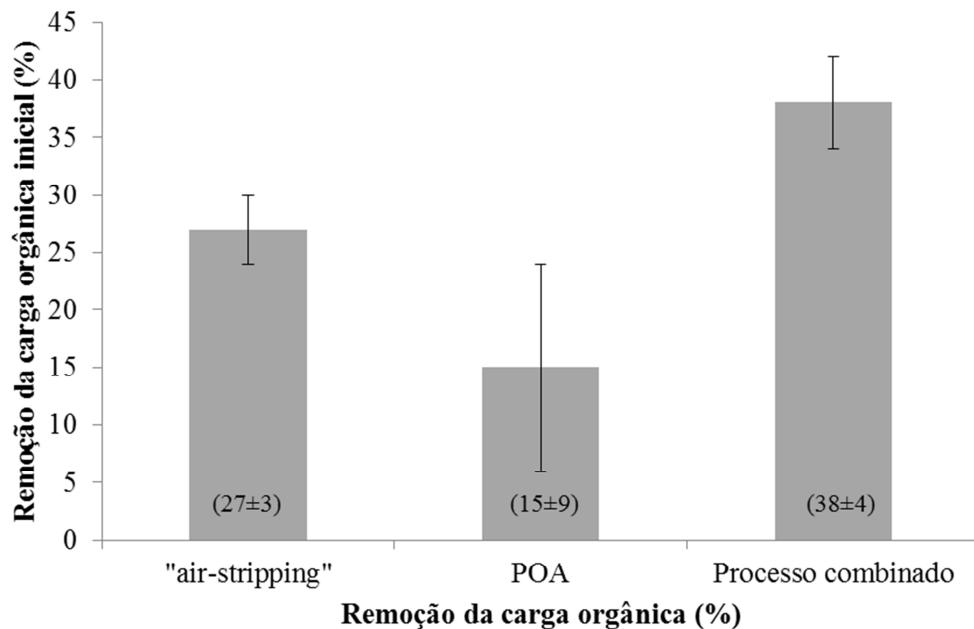


A redução de COT não apresentou diferença significativa entre os tratamentos utilizando 4.000 e 8.000  $\text{mg.L}^{-1}$ , porém após 3 h de reação, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi igual a zero no experimento que utilizou-se 8.000  $\text{mg.L}^{-1}$ , enquanto que no tratamento com concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a 4.000  $\text{mg.L}^{-1}$ , ainda havia mais de  $2.341 \text{ mg.L}^{-1}$  no primeiro experimento e  $3.202 \text{ mg.L}^{-1}$  na duplicata, o que possibilitaria a extensão da reação por mais tempo. Esse fato se deve ao possível excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  inibir a reação radicalar devido a terminação dos radicais hidroxila, conforme observado por Rahhal e Richter (1988).

#### 4.6. COMPARAÇÃO DOS TRATAMENTOS FOTO-FENTON, “AIR-STRIPPING” E COMBINAÇÃO FOTO-FENTON E “AIR-STRIPPING”

A Figura 34 compara a redução de COT de experimentos com diferentes processos: foto-Fenton(POA), “air-stripping” e processo combinado de foto-Fenton (POA) e “air-stripping”.

Figura 34- Variação da carga orgânica durante o processo de foto-Fenton (POA), “air-stripping” e combinação foto-Fenton e “air-stripping”, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído



O tratamento que combina POA e “Air Stripping” foi o que apresentou maior redução de carga orgânica, seguido do “Air Stripping” e por último o POA.

#### 4.7.DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO NO EFLUENTE APÓS OSTRATAMENTOS

Na Tabela 16 estão apresentados os valores de concentração de formaldeído no efluente após tratamentos, por HPLC e curva de calibração obtida para formaldeído. O menor ponto da curva obtido foi 0,34 % de formaldeído (3400ppm) e os valores abaixo desse valor foram obtidos através da extrapolação da curva pelo equipamento.

Tabela 16 - Resultados das análises da concentração de formaldeído no efluente após tratamentos por HPLC e curva de calibração de formaldeído

Tratamento	[formaldeído] ppm	[formaldeído ] %
POA + "airstripping" com 50% de diluição do efluente	646,64	ND
POA + "airstripping" com 50% de diluição do efluente com menor concentração de peróxido	1513,36	ND
POA com 50% de diluição do efluente	0,00	ND
"Air stripping" com 50% de diluição do efluente	1228,60	ND

Em todos os tratamentos analisados a quantidade de formaldeído encontrada por HPLC foi menor do que o menor ponto da curva de calibração e, por isso, não pôde ser determinada. Podemos afirmar apenas que todos os tratamentos reduziram o formaldeído a uma quantidade menor que 3400ppm, equivalente a redução de ao menos 84 % do formaldeído presente no efluente inicialmente.

## 4.8. RESULTADOS CONSOLIDADOS

A Tabela 17 mostra os resultados da redução de COT consolidados dos tratamentos realizados neste trabalho.

Tabela 177 - Resultados das análises da concentração de formaldeído no efluente após tratamentos por HPLC e curva de calibração de formaldeído

## 5. CONCLUSÕES

O formaldeído é um composto tóxico, porém não consta na legislação brasileira como restrição para descarte. Como referencia foi utilizado no presente trabalho a concentração mediana de formaldeído que causa morte de 50 % da população de peixes que é de  $52,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (IFA – InstitutfurArbeitsschutz, 2015). O valor da concentração inicial de formaldeído encontrada no efluente estudado foi de  $21.000 \text{ mg.L}^{-1}$ , o que comprova a necessidade de tratamento antes do descarte do efluente.

O metanol também não consta da legislação brasileira, porém é muito menos tóxico quando comparado com o formaldeído. A concentração mediana de metanol que causa morte de 50 % da população de peixes é de  $24.000 \text{ mg.L}^{-1}$  (IFA – InstitutfurArbeitsschutz, 2015). O valor da concentração inicial de metanol encontrada no efluente estudado foi de  $58.200 \text{ mg.L}^{-1}$ , o que também justifica a necessidade de tratamento antes do descarte do efluente.

A análise da carga orgânica, COT, indica a presença de aproximadamente  $40.000 \text{ mg de C.L}^{-1}$  no efluente inicial notando-se alguma variação dependendo da amostragem. Conforme as concentrações iniciais encontradas, o formaldeído contribui com  $8.400 \text{ mg.L}^{-1}$  e o metanol com  $21.825 \text{ mg.L}^{-1}$ , totalizando  $30.225 \text{ mg.L}^{-1}$ . Podemos concluir que há outros compostos no efluente além dos estudados nesse trabalho.

Dois diferentes processos para remoção da carga orgânica e do conteúdo de formaldeído foram testados na remediação de água residual de resina fenol-formaldeído: POAs e “*Air Stripping*”. A aplicação de processos oxidativos avançados neste caso requer diluição do efluente já que a elevada carga orgânica torna necessário o uso de concentrações muito altas de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio. A concentração do efluente foi estudada no tratamento utilizando POAs e “*air-stripping*” combinados. O tratamento com efluente diluído a 50% reduziu em  $(7988 \pm 767)$  de COT ou  $(38 \pm 4)\%$ ; a 75% de diluição do efluente reduziu COT em  $(4467 \pm 256)$  ou  $(41 \pm 4)\%$ ; a 25% reduziu COT em  $(10187 \pm 2)$  ou  $(32 \pm 2)\%$ . A redução do COT percentualmente foi maior quando a diluição a foi de 75%, porém na diluição de 25% houve maior redução absoluta na quantidade de COT.

Este resultado esta de acordo com Guimarães et al. (2012) que estudou diferentes concentrações de formaldeído em tratamentos por foto-Fenton e, em termos de redução da concentração de COD, diminuiu com o aumento da concentração de formaldeído, requerendo mais tempo em concentrações mais elevadas. Nesse estudo o processo de foto-Fenton levou 390 min para reduzir a demanda química de oxigênio em 65 %, enquanto no atual estudo a reação foi estudada até 180 min.

O “*air-stripping*”, com diluição em 50 % do efluente, resultou em  $(27 \pm 3)$  % de remoção do COT, os POAs com diluição em 50 % do efluente resultou em  $(15 \pm 9)$  % de remoção do COT e os processos “*air-stripping*” e POAs combinados com diluição em 50 % do efluente resultaram em  $(38 \pm 4)$  % de remoção do COT, entretanto todos os processos reduziram quantidade igual ou maiores que 84 % de formaldeído em relação ao efluente inicial.

O tratamento que combina “*air-stripping*” e foto-Fenton foi o mais eficiente para remoção de carga orgânica, seguido do “*air-stripping*”. Esse fato pode ser explicado pela possível presença de substâncias com características voláteis no efluente, provavelmente álcoois e hidrocarbonetos. A reação que ocorre nos POAs converte os compostos em materiais mais voláteis, o que justifica o aumento da eficiência quando combinados os dois processos. Também devido à reação nos POAs converter os compostos orgânicos em fragmentos menores e mais voláteis, o que possivelmente explica o aumento da eficiência quando combinados os dois processos.

O tratamento por POAs quando aplicado sozinho teve resultado praticamente nulo quanto à redução de carga orgânica, uma vez que a adição de peróxido dilui a amostra em pouco menos de 10 %, porém foi igualmente eficiente na remoção de formaldeído. Como observado na Figura 4, onde foi apresentado por Oppenländer (2003) o mecanismo de mineralização de formaldeído por radicais hidroxila, podemos concluir que a reação não chegou ao fim, assim não liberando CO<sub>2</sub>, o que reduziria o COT. A redução do pH do meio provavelmente é devida à formação de ácido fórmico.

A alta concentração inicial de metanol, cerca de 3 vezes maior que a concentração inicial de formaldeído, também justifica a baixa eficiência de remoção no tratamento por POAs, devido à competição pelos radicais hidroxila. Os resultados obtidos por Kajitvichyanukule et al. (2008) indicam que a eficiência de remoção de formaldeído foi reduzida com o aumento da concentração de metanol, Figura 8.

Nota-se o escurecimento do meio reacional durante o POA o que prejudica a transmissão da radiação UVC e provavelmente contribui para a diminuição da eficiência da degradação da matéria orgânica.

Doses iniciais elevadas de peróxido de hidrogênio podem contribuir para a recombinação dos radicais hidroxila e para a formação de radicais peroxila pouco reativos prejudicando o processo oxidativo. Foram realizados testes com a concentração de peróxido adicionada na batelada alimentada com concentração de 8.000 mg.L<sup>-1</sup> e 4.000 mg.L<sup>-1</sup> e a redução de COT não apresentou diferença significativa entre os tratamentos, porém após 3 h de reação, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi igual a zero no experimento que utilizou-se 8.000 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto que no tratamento com concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> igual a 4.000 mg.L<sup>-1</sup>, ainda haviam cerca de 3.000 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que possibilitaria a extensão da reação por mais tempo.

Não se pode afirmar que houve diminuição da toxicidade do meio reacional já que não foram efetuados experimentos com essa finalidade.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S.; FERREIRA, A. E.; REIS, M. T. A.; ISMAEL, M. R. C.; FERREIRA, L. M.; MACHADO, R.M.; CARVALHO, J.M.R.; **A study on a combined process for the treatment of phenolic resin plant effluents.** *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, p. 659-666, 2009.
- AL MOMANI, F.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; **A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol.** *J. Hazard. Mater.*, vol. 107, p. 123–129, 2004.
- CHANG, C. C., GERSHWIN, M. E.; **Perspectives on formaldehyde toxicity: separating fact from fantasy.** *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 16, p. 150-160, 1992.
- DEVI, L. G.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; **Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder.** *J. Tai. Inst. Chem. Eng.*, ELSEV., vol. 42, p. 341–349, 2011.
- DUNFORD, H.B.; **Oxidations of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide: from aquo to enzyme.** *Coord. Chem.*, Rev. 233–234, 311–318, 2002.
- EDWARDS, F.G.; EGEMEN, E.; BRENNAN, R.; NIRMALAKHANDAN, N.; **Ranking of toxics release inventory chemicals using a level III fugacity model and toxicity.** *Water Sci. Technol.*, vol. 39, p. 83-90, 1999.
- FAUST, B.C.; HOIGNE, J.; **Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog, and rain.** *Atmos. Environ.*, vol. 24A, p. 79–89, 1990.
- FAZENDA, J.; **Tintas & Vernizes –Ciência e Tecnologia.** São Paulo, Brasil, 2005.
- GAMA, M.R.; **Processos fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais.** *Revista Virtual de Química*, vol. 4, nº6, p. 777-787, 2012.

GESTIS SUBSTANCE DATA BASE, Disponível em: [www.dguv.de/ifa/gestis-database](http://www.dguv.de/ifa/gestis-database) (acesso 21.03.2015).

GETOFF, N.; **Purification of Drinking Water by Irradiation.A Review**, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, vol. 105, n°. 6, p. 373–391, 1993.

GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D.; CZAPSKI, G.; **The Fentonreagents**. *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 15, p. 435–445, 1993.

GONZALEZ, M. C.; BRAUN, A. M.; **Vacuum UV Photolysis of Aqueous Solutions of Nitrate. Effect of Organic Matter. II. Methanol**, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 95, p. 67–72, 1996.

GONZALEZ-GIL, G.; KLEEREBEZEM, R.; VAN AELST, A.; ZOUTBERG, G. R.; VERSPRILLE, A. I.; LETTINGA, G.; **Toxicity effects of formaldehyde on methanol degrading sludge and its anaerobic conversion in biobed expanded granular sludge bed(EGSB) reactors**. *Water Sci. Technol.* vol. 40, p. 196–202, 1999.

GUAN, X. H.; HE, D.; MA, J.; CHEN, G. H.; **Application of permanganate in the oxidation of micropollutants: a mini review**. *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 4, p. 405- 413, 2010.

GUIMARÃES, J. R.; FARAH, C. R. T.; MANIERO, M. G. e FADINI, P. S.; **Degradation of formaldehyde by advanced oxidation process**. *J. Environ. Manage*, vol. 107, p. 96 –101, 2012.

HEIT, G.; NEUNER, A.; SAUGY, P-Y.; BRAUN, A. M.; **Vacuum-UV (172 nm) Actinometry. The Quantum Yield of the Photolysis of Water**, *J. Phys. Chem.A*, vol. 102, n°. 28, p. 5551– 5561, 1998.

HOIGNE, J.; **Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters**. 879 *Water Sci. Technol*, vol. 35, p. 1 – 8, 1997.

HUBER, S. A.; FRIMMEL, F. H.; **Flow Injection Analysis of Organic and Inorganic Carbon in the Low-ppb Range**. *Anal. Chem.*, vol. 63, p. 2122–2130, 1991.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M.; LIAO, C.; WIROJANAGUD, W., KOOTTATEP, Y.; **Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation process.** *J. Hazard. Mater.*, vol. B135, p. 337-343, 2006.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M. C.; JAMROENSAN, A.; **Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process.** *J. Environ. Manage*, vol. 86, p. 545–553, 2008.

KANG, S. F.; LIAO, C. H.; PO, S. T.; **Decolorization of textile wasterwater by photo-Fenton oxidation technology.** *Chemosphere*; vol. 41, 1287-1294, 2000.

KASZYCKI, P.; KOŁOCZEK, H.; **Formaldehyde and methanol biodegradation with the methylotrophic yeast Hansenula polymorpha in a model wastewater system.** *Microbiol Res.*; vol. 154 n°4:289-296, 2000.

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

KASZYCKI, P.; TYSZKA, M.; MALEC, P.; KOŁOCZEK, H.; **Formaldehyde and methanol biodegradation with the methylotrophic yeast hansenula polymorpha. an application to real wastewater treatment.** *Biodegradation*, vol. 12(3), p. 169-77, 2001.

KREMER, M.L.; **Mechanism of the Fenton reaction, evidence for a new intermediate.** *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 1, p. 3595–3605, 1999.

LANOUETTE, K. H.; **Treatment of phenolic wastes.** *Chemical Engineerin; DeskbookIssu*, vol. 84, p. 99-106, 1977.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M.; **Photochemical processes for water treatment.** *Chem. Rev.*, vol. 93, p. 671–698; 1993.

LIOU, M.J.; LU, M.C.; CHEN, J.N.; **Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes.** *Water Res.*, vol. 37, p. 3172–3179, 2003.

LUNAK, S.; SEDLAK, P.; **Photoinitiated Reactions of Hydrogen Peroxide in the Liquid Phase.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 68, p. 1–33, 1992.

MOON, D.K.; MARUYAMA, T.; OSAKADA, K., YAMAMOTO, T.; **Chemical oxidation of polyaniline by radical generating reagent.** *Chem. Lett.*, p. 1633–1636, 1991.

MOUSSAVI, G.; HEIDARIZAD, M.; **Biodegradation of mixture of phenol and formaldehyde in wastewater using a single-basin MSCR process.** *J. Biotech.*, vol. 150, p. 240-245, 2010.

MOUSSAVI, G.; HEIDARIZAD, M.; **The performance of SBR, SCR, and MSCR for simultaneous biodegradation of high concentrations of formaldehyde and ammonia.** *Sep. Purif. Technol.*, vol. 77, p. 187-195, 2011.

MOUSSAVI, G.; BAGHERI, A.; KHAVANIN, A.; **The investigation of degradation and mineralization of high concentration of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation.** *J. Hazard. Mater.*, p. 237-238, 147-152, 2012.

MUNTER, R., **Advanced oxidation processes-current status and prospects.** *Proc. Est. 883 Acad. Sci. Chem.*, vol. 50, p. 59–80, 2001.

Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 2011. Resolução N° 430, 05/13/2011. Disponível em: [www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol\\_lanceflue\\_30e31mar11.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf) (acesso 14.06.13)

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C.; **Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate.** *Talanta*, vol. 66, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Química Nova*, vol. 32(1), p. 188-197, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C.; **Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate.** *Institute of Chemistry of Araraquara.* Araraquara. 2004.

OGATA, Y.; TOMIZAWA, K.; TAKAGI, K.; **Photo-oxidation of Formic, Acetic and Propionic Acids with Aqueous Hydrogen Peroxide.** *Can. J. Chem.*, vol. 59, p. 14–18, 1980.

OLLER, A.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PERÉZ, J. A.; **Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review.** *Sci. Tot. Environ.*, vol. 409, p. 4141–4166, 2011.

OPPENLANDER, T.; **Photochemical Purification of Water and Air.** *Villingen-Schwenningen, Alemanha*, 2003.

PEYTON, G. R.; RAM, N. M.; CHRISTMAN, R. F.; CANTOR, K. O.; **Oxidative Treatment Methods for Removal of Organic Compounds from Drinking Water Supplies. In Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies.** Lewis Publ.: Chelsea MI, p. 313 – 362, 1990.

PIGNATELLO, J. J.; **Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide.** *Environ. Sci. Techno.*, vol. 26, p. 944–951, 1992.

RAHHAL, S.; RICHTER, H.W.; **Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N,N,N0,N,N0-pentaacetate.** *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, p. 3126–3133, 1988.

RESTANI, P., GALLI, C. L.; **Oral toxicity of formaldehyde and its derivatives.** *Crit. Rev. Toxicol.*, vol. 21, p. 315-328, 1991.

SALAICES, M.; SERRANO, B.; DE LASA, H.; **Experimental Evaluation of Photon absorption in an aqueous TiO<sub>2</sub> Slurry reactor.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 90, p. 219-229, 2002.

SPEECE, R. E.; **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters.** *Archae Press, Nashville, Tennessee*, 1996.

SPELLMAN, F. R.; **Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations**. Cap. 1, 2003.

STEFAN, M.I.; BOLTON, J.R.; **Mechanism of degradation of 1,4-Dioxane in dilute aqueous solution using the UV/Hydrogen peroxide process**. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, p. 1588-1595, 1998.

SONNTAG, C. VON; **Chemische Grundlagen der Oxidationsverfahren und neuere Erkenntnisse bei der Bildung von Zwischenprodukten**. *CUTEC-Schriftenreihe, Vogelpohl A*, vol. 20, p. 1-11, 1995.

SUTHERLAND, J.; ADAMS, C.; KEKOBAD, J.; **Treatment of MTBE by air-stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters**. *Water Research*, vol. 38, p. 193-205, 2004.

TANG, W. Z.; **Physicochemical treatment of hazardous wates**. 1st ed. Boca Raton, Florida, CRC Press., 2003.

US PEROXIDE, Available at: <http://www.H2O2.com/intro/analytical.html> (acesso 21.08.2014).

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J.; **Environmental Chemistry, A Global Perspective**, Oxford University Press, Oxford, 2000.

VOGEL, A. I.; **Volgel's textbook of quantitative chemical analysis**. London: LongmanGroup, v. 5<sup>a</sup> Edição, p. 372, 1989.

WALKER, L. F., **Formaldehyde**. Reinhold Publ. Co., NY, London, 3<sup>rd</sup> Edn., series nº 159, 1964.

ZHANG, J.; SUN, B.; GUAN, X.; **Oxidative removal of bisphenol A by permanganate: Kinetics, pathways and influences of co-existing chemicals**. *Separ. Purif. Technol.*, vol. 107, p. 48 – 53, 2013.