

APLICAÇÃO DE FOTOCATALISE HETEROGÊNEA NA REMOÇÃO DE FORMALDEÍDO

Marizabel da Silva Ramos¹
Amanda Leticia Oliveira Silva²
Cleo Kaluaná Ferreira de Souza³
Marcia Ramos Luiz⁴
Neyliane Costa de Souza⁵

RESUMO

O formaldeído é uma substância química altamente danosa à saúde e que pode ser aplicado de diversas formas, desde para fins cosméticos até na conservação de cadáveres. A aplicação desta substância gera um resíduo contaminante que pode alcançar corpos aquáticos e assim fazendo com que o mesmo se torna inadequado para o consumo. Os sistemas oxidativos, vêm sendo muito estudados como alternativa para o tratamento de efluentes industriais e domésticos, dada a capacidade de degradação de compostos cromóforos ou recalcitrantes, e por não demandarem insumos químicos de elevado impacto ambiental. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo utilizar processos oxidativos avançados para degradação de formaldeído, visando o tratamento de efluentes gerados em laboratórios. Os ensaios foram realizados em reator fotocatalítico, aplicando-se peróxido de hidrogênio e dióxido de titânio (TiO₂) em suspensão, sob agitação, utilizando formaldeído a 10%. Foram analisados, através de tempos de radiação artificial, o pH, DQO. o processo que apresentou a melhor remoção de DQO, de 93,1%, foi o ensaio com tempo de exposição de 90min.

Palavras-chave: Fotodegradação, Formaldeído, Processos oxidativos avançados.

1. INTRODUÇÃO

As descargas de águas residuais com tratamento deficiente ou incompleto podem provocar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Compostos recalcitrantes ou persistentes, como agrotóxicos, formaldeído, compostos farmacêuticos, entre outros, geralmente não são degradados pelos organismos presentes em sistemas biológicos de tratamento. É de extrema importância à investigação de alternativas de remoção de contaminantes recalcitrantes em matrizes ambientais, pois a maioria destes contaminantes está associado doenças endócrinas e danos aos ecossistemas aquáticos.

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, marizabel.sramos.7@gmail.com;

² Graduanda do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, amandaoli.eng@gmail.com;

³ Graduanda do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, cleoksousa@gmail.com;

⁴ Doutora pelo Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, marciarluiz@gmail.com;

⁵ Professor orientador: Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará - UFC, professora do departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UEPB, neylianecs@yahoo.com.br.

As tecnologias de tratamento de águas residuárias envolvendo os processos oxidativos avançados (POA's) estão ganhando cada vez mais a atenção como uma metodologia eficaz na remoção de um grande espectro de contaminantes e microrganismos recalcitrantes (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2017). O mesmo se baseia na geração in situ do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) com irradiação da luz ultravioleta (UV), radical $\cdot\text{OH}$ altamente oxidante, que com ou sem catalisador, são suficientes para alcançar a degradação de compostos orgânicos (TAMBOSI, 2008).

O formaldeído é um dos mais comuns produtos químicos de uso atual. É o aldeído mais simples, é altamente inflamável, possui odor característico e é um gás a temperatura ambiente. Quando borbulhado em água, a solução resultante é chamada de formol ou formalina que possui propriedades conservantes e antissépticas. Além de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, o formol pode ser encontrado em efluentes de origem laboratorial, seja ele um laboratório químico ou de anatomia.

Devido à sua ampla gama de aplicações, torna-se necessário uso de meios de tratamento deste composto que por vezes acaba sendo descartado diretamente na rede de esgoto. Isso pode ocorrer durante lavagens de equipamentos e descarte dos laboratórios. Portanto, o objetivo deste trabalho foi aplicar fotocatalise heterogênea na remoção de formaldeído e analisar os parâmetros pH e demanda química de oxigênio.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

• Formaldeído (formol)

O formaldeído é um composto orgânico volátil (VOC) feito a partir do metanol, que é um álcool muito tóxico à saúde. Tem como finalidade, impedir o crescimento de microrganismos em diversos produtos, portanto possui ação conservante (KISEN, 2014). Os principais usos deste composto encontram-se na produção de resinas, revestimento de superfícies, em adubos, além da aplicação nas indústrias farmacêuticas, têxteis, de papel e de embalagens. Há também a aplicação em laboratórios de estudo de anatomia e histologia, de análises anatomopatológicas e hospitais (OZORIO, 2012; OLIVEIRA, 2014).

É altamente inflamável, possui odor característico e é um gás a temperatura ambiente. Quando borbulhado em água, a solução resultante é chamada de formol ou formalina que possui propriedades conservantes e antissépticas.

O formol é considerado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e o Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) uma substância cancerígena para humanos, enquadrando-se no grupo 1, ou seja, com fortes evidências de carcinogênese em humanos e em animais. Além de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, o formol pode ser encontrado em efluentes de origem laboratorial, seja ele um laboratório químico ou de anatomia.

Em 2001, a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 162 publicou a lista de substâncias de ação conservante permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes restringindo a porcentagem do formol nas misturas. Em junho de 2009 foi publicada a Resolução RDC nº 36, que proíbe a comercialização do formol em estabelecimentos como drogarias, farmácias, supermercados e lojas de conveniências. A finalidade desta Resolução é restringir o acesso da população ao formol, coibindo o desvio de uso do formol como alisante capilar protegendo a saúde de profissionais cabeleireiros e dos consumidores. Já a RDC nº 58, de novembro de 2009, elenca as substâncias de ação conservante permitidas para produtos de limpeza (Instituto INCA). Mas não foi identificada nenhuma legislação que estabelece a quantidade mínima de formol permitida em efluentes de laboratórios.

- **Processos oxidativos avançados**

As tecnologias de tratamento de águas residuárias envolvendo os processos oxidativos avançados (POA's) estão ganhando cada vez mais a atenção como uma metodologia eficaz na remoção de um grande espectro de contaminantes recalcitrantes (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2017). Esses processos se baseiam no princípio de geração de radicais hidroxilas que possuem um alto poder de oxidação, não possuindo seletividade, o que a faz uma das técnicas mais almejadas e mais estudadas nas últimas décadas (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

A produção do radical hidroxila, pode ocorrer por aplicação de UV ou utilização de agentes oxidantes fortes como o ozônio ou Peróxido de Hidrogênio, bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes. O radical possui um potencial padrão de redução (E°) superior ao das demais espécies de oxidantes, desta forma, dependendo das condições operacionais pode-se levar a mineralização de uma ampla faixa de compostos orgânicos (PINGATELLO *et al.*, 2006).

Os POA's são subdivididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, sendo que nos homogêneos o princípio da reação de promoção da geração de radicais hidroxilas está na ausência de catalisadores sólidos, geralmente nessa fase utilizam-se compostos com alto poder

de oxidação como peróxido de hidrogênio e ozônio (H_2O_2/UV , O_3/UV), já o contrário se aplica para os sistemas heterogêneos que utilizam condutores ou semicondutores que aumentam a velocidade das reações como o dióxido de titânio (TiO_2/UV , $TiO_2/H_2O_2/UV$), são utilizados para se atingir o equilíbrio químico sem sofrer alterações químicas, quando os mesmos estão sobre o efeito de reações catalíticas (BRITO e SILVA, 2012).

3. METODOLOGIA

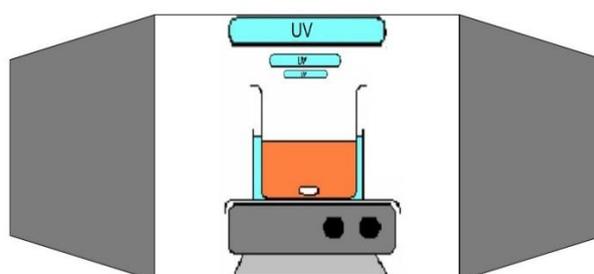
Os experimentos e as análises de caracterização foram realizados no Laboratório de Pesquisa em ciências ambientais (LAPECA), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi preparada uma solução sintética de formaldeído a 10% em reator fotocatalítico, e aplicado ensaios o catalizador dióxido de titânio (TiO_2).

Foi utilizado o dióxido de titânio (TiO_2) P25, Degussa (Anatase). A concentração do catalisador nos experimentos utilizada foi de 1g/L em solução de formaldeído, após cada batelada a amostra foi submetida a filtração para a retirada de dióxido de titânio residual em suspensão.

Os ensaios foram realizados em bateladas com o efluente contido em um recipiente de vidro sob agitação constante e incidência de radiação. A incidência da radiação UV foi realizada na superfície da solução, a partir de 3 lâmpadas de vapor de mercúrio (Germetec) de 30 cm, com uma potência nominal de 15 W e de comprimento 254 nm cada. O tempo de detenção do efluente no reator fotocatalítico variou de 15 a 90 minutos nos ensaios aplicados. Podemos observar esquematicamente o aparato na Figura 1.

Figura 1 - Aparato experimental para ensaios fotocatalíticos em batelada.



Fonte: Adaptado de Ferreira (2005)

Para a degradação do formaldeído, foram realizados ensaios, utilizando como catalizador o dióxido de titânio em suspensão. Os ensaios foram subdivididos em duas (2) etapas, ver Quadro 1.

Quadro 1 – Ensaios fotocatalíticos heterogêneo, aplicados no estudo.

Etapas	Constituintes*	Exposição UV
1	TiO ₂ + UV	60 min
2	TiO ₂ + UV	90 min

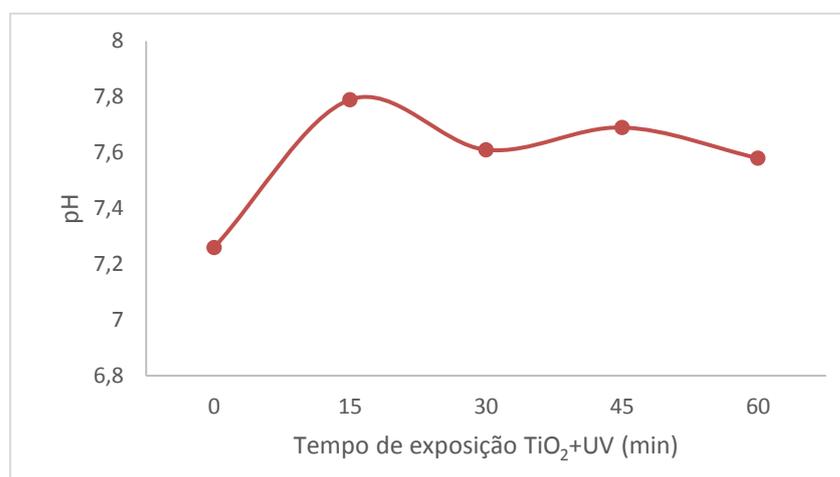
*TiO₂ - dióxido de titânio; UV– radiação ultravioleta.

Fonte: Autoria própria

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro ensaio realizado, com tempo de exposição de 60min, observou-se o comportamento do pH, ver Figura 2.

Figura 2 - Comportamento do pH no ensaio com dióxido de titânio em suspensão e radiação UV.

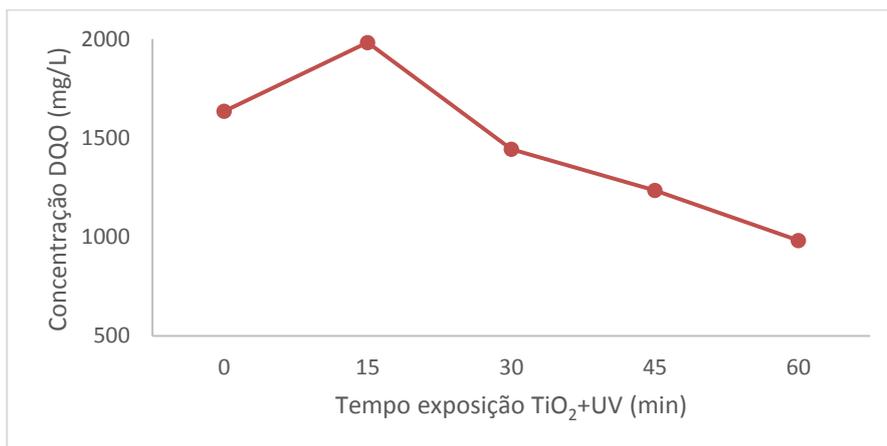


A partir da Figura 2, podemos observar que não houve variação considerável no pH, durante e depois o processo, o pH da solução se manteve no intervalo entre 7 e 7,8, na qual considera-se uma faixa de pH neutro de acordo com a escala pH.

O outro parâmetro analisado foi a DQO, demanda química de oxigênio, obtida após análise em espectrofotômetro no comprimento de onda de 600nm e por meio de interpolação a partir da curva de calibração, observa-se os resultados na Figura 3. Os valores de concentrações

de DQO, pode-se observar que a DQO aumentou em 15min, comparando com a amostra bruta, e após houve declínio na curva, ou seja, durante o procedimento, a concentração da demanda química de oxigênio foi diminuindo. Este aumento pode ser característico da formação de subprodutos ou reações incompletas de degradação do formol.

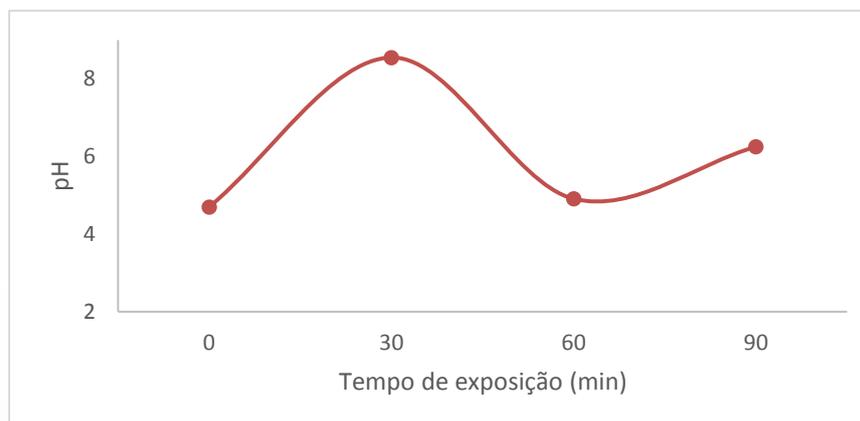
Figura 3 - Demanda química de oxigênio para o ensaio com dióxido de titânio em suspensão e radiação UV.



De acordo com a Figura 3, a concentração da amostra bruta foi de 163,47 mg/L e a de 15 minutos uma concentração de 198,26 mg/L, a última coleta, após 1h do início do processo obteve uma concentração de 98,26 mg/L. Remoção de 58,9% de DQO do formaldeído.

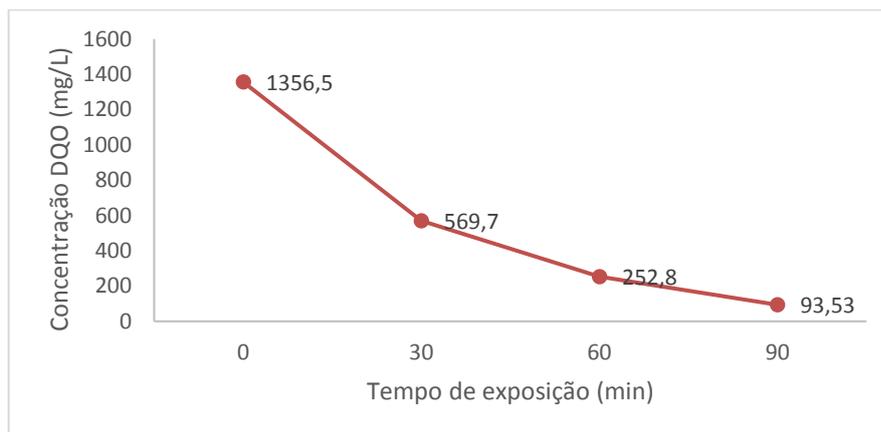
Para o segundo ensaio, utilizou-se dióxido de titânio com concentração de 1g/L e duração do tratamento para 120 min, e realizando coleta das alíquotas a cada 30 min. A Figura 4, demonstra a variação do pH em 90min de tratamento.

Figura 4 - Comportamento do pH da solução de formaldeído após o tratamento com TiO₂+UV (90 min)



O pH das amostras após exposição, variou o pH entre consideravelmente ácido, neutro e consideravelmente alcalino. A Figura 5 expõe os resultados de DQO após o experimento de 90 min.

Figura 5 - Demanda química de oxigênio da solução de formaldeído após o tratamento com TiO_2 +UV (90 min)



Assim como no primeiro ensaio, a DQO diminuiu de acordo com o tempo de exposição, na qual obtemos uma remoção de 93,1% de DQO no tempo de 90min, podemos considerar como um resultado positivo e satisfatório. O dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais comumente utilizado, por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997).

Verifica-se que na maioria dos estudos sobre processos fotocatalíticos a taxa de oxidação cresce com o aumento de intensidade luminosa numa relação não linear (WEI e WAN, 1991; BRITO e SILVA, 2012) se assemelhando ao comportamento nos perfis temporais de degradação visto nos experimentos deste estudo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados dos ensaios realizados, podemos afirmar que o processo utilizando a combinação radiação UV + TiO_2 , é um processo que tem sua aplicação considerada viável para a degradação de formaldeído, pois o mesmo obteve desempenho satisfatório nos ensaios realizados em laboratório.

Este tipo de estudo é de suma importância, pois sabemos o quanto o formaldeído é prejudicial a saúde e ao meio ambiente de diversas formas, seja o solo ou um corpo aquático subterrâneo. E com os problemas hídricos vivenciados nos últimos anos em nossa região, aumenta ainda mais a relevância deste estudo.

REFERÊNCIAS

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. RECENT ADVANCES IN PHOTOCATALYSIS FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS. Journal of Environmental Chemical Engineering, jul.2017.

INSTITUTO INCA. Disponível em: < <https://www.inca.gov.br/perguntas-frequentes/formol> >
Acesso em: 20 de julho de 2019.

FERREIRA, I. V. L. and DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Eng. Sanit. Ambient. [online]. 2004, vol.9, n.4.

G. G. C. LIMA; C. A. P. LIMA; F. F. VIEIRA, E. M. SILVA. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 1 2014. 22–27.

KONSTANTINO, I.; ALBANIS, T. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. journal catalysis b: environmental. v. 49, 2004.

Nogueira, R. F. P.; Alberici, R. M.; Jardim, W. F.; *Ciência e Cultura*, 1997, 49, 14.

OZORIO, J. E. V. AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE FORMALDEÍDO LIBERADO POR CIMENTOS ENDODÔNTICOS. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012. 157 p.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, p. 1-84, 2006.

TAMBOSI, J. L. REMOÇÃO DE FÁRMACOS E AVALIAÇÃO DE SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO ATRAVÉS DE TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO. 2008. 141 Doutorado (Doutorado em Engenharia Química). Engenharia Química do Centro Tecnológico Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.