

**NOEMI DA SILVEIRA PEREIRA**

**Degradação Anaeróbia de Formaldeído em  
Reator Operado em Bateladas Seqüenciais  
Contendo Biomassa Imobilizada**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Engenharia (Hidráulica e Saneamento).

**ORIENTADOR: Prof. Associado Marcelo Zaiat**

*São Carlos*

*2007*

*Aos anjos que iluminam meu caminho,  
espelhos de amor e humildade, minhas avós  
Maria e Manzezé.*

*A minha mãe, por todo amor, pelo  
exemplo de vida e pelas doses diárias de  
felicidade.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcelo Zaiat pela valiosa orientação e confiança durante a realização deste trabalho.

À Sônia pela colaboração, sugestões e trocas de experiência.

À professora Beth e à Janja pelo carinho, atenção, e por todos os ensinamentos no laboratório.

À Margarita pela companhia em todos os momentos, sua vontade de aprender, seus questionamentos e interesse pela pesquisa, que muito me incentivaram durante a realização deste trabalho, principalmente na parte experimental.

A TODOS os amigos do Laboratório de Processos Biológicos, em especial à Érica, Carol e Júlia pela companhia, e à Dani por adotar a Margarita na minha ausência.

Aos companheiros queridos, Marcelo, Jú, Othávio e Ana Flávia, que me proporcionaram momentos felizes em São Carlos e uma rica troca cultural.

À Elô pela orientação e ajuda nas microscopias.

Ao Rogers pela ajuda e sugestões na montagem do experimento.

À Ana Paula e à Carol pelas dicas de operação do reator.

À Dalva e à Sílvia (EMBRAPA) pela disponibilidade e apoio nos testes com espectrometria de massa.

Ao prof. Gallo, do Instituto de Física de São Carlos, pelas análises de MEV e EDX.

Ao Laboratório de Saneamento pelo empréstimo de reagentes.

Ao Laboratório de Resíduos Químicos do Campus de São Carlos, pela doação de frascos de formaldeído e recolhimento de resíduos gerados neste trabalho.

À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

A todos os funcionários e professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



## RESUMO

PEREIRA, N.S. (2007). *Degradação anaeróbia de formaldeído em reator operado em bateladas seqüências contendo biomassa imobilizada*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

Resíduos de formaldeído são descarregados de diversas formas no ambiente, resultantes de muitos processos industriais, e de seu uso como conservantes. A pesquisa por tecnologias adequadas para o tratamento de formaldeído aponta processos físico-químicos e biológicos, com atenção especial para os processos anaeróbios por constituírem sistemas compactos e de baixo consumo energético. No entanto, algumas lacunas presentes na pesquisa sobre tratamento anaeróbio de formaldeído e alguns pontos de discordância devem ser esclarecidos. Em muitos casos, esses resíduos são descartados de forma intermitente, motivando a opção por processos em batelada. Nesse contexto, o presente estudo avaliou a degradação de formaldeído em reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano. O desempenho do reator foi monitorado para várias concentrações afluentes de formaldeído, variando de 31,6 a 1104,4 mg/L. Os resultados obtidos indicaram excelente estabilidade do reator e eficiência de remoção de formaldeído acima de 99%. Entretanto foi constatado acúmulo de matéria orgânica no efluente devido à presença de ácidos orgânicos, principalmente acético e propiônico. Essa constatação levanta um questionamento importante sobre a rota anaeróbia de degradação do formaldeído, que pode diferir substancialmente do que foi registrado na literatura. Os ácidos gerados não foram degradados pela biomassa exposta ao formaldeído, contudo poderiam ser facilmente removidos com a utilização de um reator em série com inoculo adaptado à remoção de ácidos orgânicos.

Palavras-chave: formaldeído; degradação anaeróbia; bateladas sequenciais; biomassa imobilizada.

**ABSTRACT**

PEREIRA, N.S. (2007). *Anaerobic degradation of formaldehyde in sequencing batch reactor containing immobilized biomass*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

Formaldehyde residues are discharged into the environment in several different ways, as a result of several industrial processes, as well as its use as a preservative. Research for suitable technologies for treatment of formaldehyde points to physical-chemical and biological processes, with special attention to anaerobic processes, once they represent compact systems with low energy requirements. Nevertheless, some blank spaces still remaining in the research regarding anaerobic treatment of formaldehyde must be filled, and some points of disagreement must be clarified. In several cases, formaldehyde residues are discharged intermittently, favoring the choice of batch processes. In this context, the present study evaluated the degradation of formaldehyde in an anaerobic sequencing batch reactor, containing biomass immobilized in polyurethane foam matrices. Reactor performance was monitored for different influent formaldehyde concentrations, ranging from 31.6 to 1104.4 mg/L. Results obtained indicate excellent reactor stability and efficiency in formaldehyde removal above 99%. However, accumulation of organic matter was observed in the effluent, due to presence of non-degraded organic acids, especially acetic and propionic. This observation poses an important question regarding the anaerobic route of formaldehyde degradation, which might differ substantially from that reported in literature. The degradation of the generated products could occur in another reactor in serie containing biomass adapted to organic acids removal.

Keywords: formaldehyde; anaerobic degradation; sequencing batch; immobilized biomass.

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ASBBR – Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor

ASBR – Anaerobic Sequencing Batch Reactor

CAG – Carvão Ativado Granular

CAP – Carvão Ativado em Pó

CH<sub>4</sub> – Metano

CO<sub>2</sub> – Gás Carbônico

DMT – Dimetiltereftalato

DNA – Ácido Desoxirribonucléico

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EDX – Energy Dispersive X-ray

EEM – Escola de Engenharia Mauá

EESC – Escola de Engenharia de São Carlos

EGSB – Expanded Granular Sludge Bed

EPA – Environmental Protection Agency

HCHO – Formaldeído

IARC – International Agency for Research on Cancer

IFSC – Instituto de Física de São Carlos

IMT – Instituto Mauá de Tecnologia

IPH – Instituto de Pesquisas Hidráulicas

LD50 – 50% Lethal dose

LPB – Laboratório de Processos Biológicos

LRQ – Laboratório de Resíduos Químicos

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OSHA – Occupational Safety and Health Administration

pH – Potencial Hidrogeniônico

RNA – Ácido Ribonucléico

RAHLF – Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

SVT – Sólidos Voláteis Totais

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UCBR – Ultracompact Biofilm Reactor

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do Reator em batelada seqüencial .....	39
Figura 2 - Variação das concentrações afluente (◆) e efluente (■) de formaldeído ao longo da operação do reator.....	47
Figura 3 - Variação das concentrações efluentes de formaldeído em cada condição de operação.....	47
Figura 4 – Variação da eficiência de remoção de formaldeído em cada condição de operação .....	48
Figura 5 - Variação da DQO afluente (◆) e efluente (■) ao longo da operação do reator.....	49
Figura 6 - Variação de matéria orgânica no efluente em cada condição de operação .....	50
Figura 7 - Variação da eficiência de remoção de DQO em cada condição de operação .....	50
Figura 8 - Variação da eficiência de remoção de formaldeído (■) e DQO (◆) ao longo da operação do reator.....	51
Figura 9 - Variação temporal da relação DQO/formaldeído afluente (◆) e efluente (■).....	53
Figura 10 - Perfis temporais da degradação de formaldeído (◆) e DQO (■).....	53
Figura 11 - Variação da carga orgânica de DQO aplicada em função da carga orgânica removida .....	54
Figura 12 - Variação da carga orgânica de formaldeído aplicada em função da carga orgânica removida .....	54
Figura 13 - Distribuição temporal da concentração de ácido fórmico ao longo do ciclo para alimentações equivalentes a (○)111, (●) 296, (■) 530 e (□) 1104 mg/L de formaldeído. 55	
Figura 14 - Distribuição temporal da concentração de ácido fórmico ao longo do ciclo para alimentações equivalentes 735,1 mg/L de formaldeído .....	56



Figura 15 - Distribuição temporal da concentração de metanol ao longo do ciclo para alimentações equivalentes a (○) 111, (●) 296, (■) 530, (▲) 735 e (□) 1104 mg/L de formaldeído .....	57
Figura 16 - Variação das concentrações de metanol da alimentação ao descarte para concentrações de formaldeído equivalentes a (■) 530, (▲) 735 e (□) 1104 mg/L.....	57
Figura 17 - Concentração de ácidos (◆) capróico, (Δ) isovalérico, (▲)valérico, (□) isobutírico, e (■) butírico .....	58
Figura 18 - Concentração de ácidos acético (○) e propiônico (●).....	59
Figura 19 - Perfis temporais das concentrações de ácido acético (○) e propiônico (●) relativos às alimentações de 296 (a), 530 (b), 735 (c), e 1104 mg/L de formaldeído (d).....	59
Figura 20 - Variação das concentrações de ácido acético e propiônico com as concentrações de 296 (▲), 530 (■), 735 (●) e 1104 mg/L de formaldeído (○) .....	60
Figura 21 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 111,3 mg/L de formaldeído.....	64
Figura 22 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 296,0 mg/L de formaldeído.....	64
Figura 23 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 530,4 mg/L de formaldeído.....	65
Figura 24 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 735,1 mg/L de formaldeído.....	65

- Figura 25 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 1104,4 mg/L de formaldeído ..... 66
- Figura 26 - Variação temporal das concentrações de metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 1104,4 mg/L de formaldeído..... 66
- Figura 27 - Variação da concentração de metano (□) e CO<sub>2</sub> (■) ao longo da operação do reator ..... 70
- Figura 28 - Porcentagens relativas de metano (□) e CO<sub>2</sub> (■)..... 70
- Figura 29 - Variação do pH na alimentação (◆) e descarte (■) do reator ..... 72
- Figura 30 - pH médio afluente (◆) e efluente (■) em cada condição de operação do reator. 72
- Figura 31 - Evolução dos polímeros formados quando o reator foi alimentado com 296 (a), 530 (b), 735 (c) e 1104 mg/L de formaldeído(d)..... 74
- Figura 32 - Detalhe de incrustação na superfície da partícula de espuma submetida a 735 (a) e 1104 mg/L de formaldeído (b)..... 74
- Figura 33 - Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase: *Methanosarcina* sp em contraste de fase (a) e em fluorescência (b), bacilos curvos, bacilos arredondados e filamentos (c), *Methanosarcina* sp, filamentos e bacilos curvos (d), *Methanosaetas* sp (e), e material inerte extracelular (f) ..... 76
- Figura 34 - Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura: aderência da biomassa ao suporte – 200x (a) *Methanosarcina* sp – 3000x (b), filamentos – 3000x (c), cocos e filamentos – 5000x (d), bacilos e filamentos – 3000x (e), e bacilos delgados – 3000x (f) ..... 77
- Figura 35 – Observação do material aderido à face da espuma sob microscopia eletrônica de varredura. (a) superfície da espuma com aumento de 20x, (b) material inerte e

microorganismos na superfície “a” - 5000x, (c) corte transversal na superfície “a” - 60x, e  
aglomerado de bacilos observados nessa região -5000x (d)..... 80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do formaldeído em solução de formalina (37%). Fonte: The Merck Index (1996).....	21
Tabela 2 - Composição do substrato .....	40
Tabela 3 - Estatísticas básicas das concentrações afluentes de formaldeído .....	46
Tabela 4 - Estatísticas básicas das concentrações afluentes de DQO .....	48
Tabela 5 – Velocidades iniciais de conversão de formaldeído e constantes cinéticas de primeira ordem.....	67
Tabela 6 – Constante de velocidade de primeira ordem em diferentes concentrações iniciais de formaldeído – Fonte: Gonzalez-Gil (2000) .....	68
Tabela 7 - Composição do Biogás em cada condição de operação do reator .....	71
Tabela 8 - Morfologia dos microrganismos presentes em cada condição de operação do reator (++++ predominantes, +++ freqüentes, ++ pouco freqüentes, + raros, - não encontrados) .....	78

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
2.1	<i>Objetivo Geral</i>	19
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
3.1	<i>Formaldeído</i>	20
3.2	<i>Tecnologias Anaeróbias para Degradação de Formaldeído</i>	22
3.3	<i>Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Seqüenciais</i>	35
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>38</b>
4.1	<i>Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Seqüenciais (ASBBR)</i>	38
4.2	<i>Suporte para Imobilização da Biomassa Anaeróbia</i>	39
4.3	<i>Inóculo</i>	39
4.4	<i>Substrato</i>	39
4.5	<i>Métodos Analíticos</i>	41
4.6	<i>Procedimento Experimental</i>	43
4.6.1	<i>Imobilização da Biomassa em espuma de Poliuretano</i>	43
4.6.2	<i>Operação do ASBBR</i>	43
4.7	<i>Destino final do efluente do reator e resíduos de análises</i>	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>46</b>
5.1	<i>Remoção de Formaldeído e DQO</i>	46
5.2	<i>Ocorrências de Ácido Fórmico e Metanol</i>	55
5.3	<i>Ocorrências de ácidos voláteis</i>	58
5.4	<i>Variação temporal da conversão de formaldeído e formação de produtos</i>	63

5.5	<i>Estimativa dos parâmetros cinéticos de degradação do formaldeído</i>	67
5.6	<i>Composição do biogás</i>	69
5.7	<i>pH</i>	71
5.8	<i>Sólidos</i>	72
5.9	<i>Microbiologia</i>	75
6	<b>CONCLUSÕES</b>	81
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	83

## 1 INTRODUÇÃO

O formaldeído é utilizado freqüentemente como matéria prima em um grande número de processos industriais. É utilizado na produção de resinas como uréia-formaldeído, melamina-formaldeído e fenol-formaldeído, empregadas em diversa gama de produtos de madeira e têxteis. É comumente empregado como desinfetante e agente preservativo de algumas tintas, cosméticos e têxteis; em laboratórios de anatomia é bastante utilizado na preservação de peças anatômicas e embalsamamento. Esse composto encontra grande variedade de uso devido à sua alta reatividade, natureza incolor, estabilidade, pureza na forma comercial e baixo custo (LOTFY; RASHED, 2002).

Concentrações de formaldeído geralmente encontradas em efluentes industriais podem inibir a atividade microbiana em processos biológicos (GONZALEZ-GIL, 2000). Na produção industrial de adesivos, as águas residuárias podem conter concentrações de formaldeído de 0,2 a 4,0 g/L (GARRIDO; MENDES; LEMA, 2000); outros efluentes industriais podem chegar a concentrações de 10 g/L (GONZALEZ-GIL, 2000). Em tanques para preservação de peças anatômicas esse composto pode ser encontrado na concentração de 32,4 g/L (OLIVEIRA, 2001). O formaldeído pode reagir com DNA, RNA e proteínas danificando as células, o que pode causar a morte dos microrganismos (LU; HEGEMANN, 1998). Devido a seus efeitos mutagênicos e carcinogênicos, descargas diretas de efluentes contendo formaldeído nos corpos receptores podem causar grandes prejuízos à vida aquática.

Processos aeróbios e físico-químicos são geralmente empregados para o tratamento de águas residuárias contendo formaldeído e, ultimamente os processos anaeróbios estão sendo cada vez mais utilizados, embora ainda persista uma visão de que esses processos requerem um longo período de partida e elevados tempos de detenção hidráulica. O tratamento anaeróbio é um método alternativo para a degradação de compostos orgânicos tóxicos como o formaldeído, empregando baixo consumo energético.

No entanto, a literatura contém pouca informação sobre a degradação anaeróbia e a toxicidade do formaldeído. Muitos estudos foram realizados com diversos tipos de reatores anaeróbios, utilizando formaldeído como única fonte de carbono ou com co-substratos variados, e alimentados de forma contínua ou pontual. Os estudos realizados até o momento não apontam para um consenso sobre as concentrações de inibição da atividade microbiana.

Além disso, o caminho da degradação anaeróbia do formaldeído e os microrganismos envolvidos nesse processo ainda não estão bem definidos.

Os trabalhos realizados até o momento indicaram que concentrações maiores de formaldeído foram toleradas quando adicionadas continuamente, e que sistemas com maior tempo de retenção de sólidos tiveram melhor desempenho (BHATTACHARYA; PARKIN, 1988). No entanto, os reatores em batelada estudados foram, geralmente, desenvolvidos para estudos fundamentais e para elucidação de rotas, sem a intenção de desenvolvimento desta tecnologia para a degradação do composto.

Em muitos casos, o efluente contendo formaldeído é descartado de forma intermitente, exigindo dispositivos de regularização de vazão para alimentação do reator contínuo. Nesses casos, a opção pelo processo operado em batelada deve ser vista como alternativa capaz de minimizar os custos de implantação do processo de tratamento.

Estudos realizados com reatores contínuos já apontam o tratamento anaeróbio como tecnologia viável para o tratamento de formaldeído, contudo ainda resta investigar a possibilidade de tratamento desse resíduo por sistemas operados em batelada, o que resultaria em mais uma alternativa para a escolha do sistema de tratamento.

Nesse sentido, o presente trabalho visou avaliar o desempenho de um reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais contendo biomassa imobilizada (ASBBR - Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor) na degradação de formaldeído.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 *Objetivo Geral*

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, para o tratamento de água residuária sintética, proveniente de solução de formalina, contendo formaldeído (38% v/v) e pequena quantidade de metanol (8% v/v) como fontes únicas de carbono.

### 2.2 *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- ✓ Avaliação da toxicidade exercida pelo formaldeído sobre a biomassa anaeróbia, imobilizada em espuma de poliuretano, durante a operação do reator;
- ✓ Determinação das velocidades de degradação de formaldeído, ajuste de modelo reacional e estimativa dos parâmetros cinéticos de degradação;
- ✓ Avaliação da biomassa envolvida na degradação do formaldeído;
- ✓ Investigação da rota de degradação anaeróbia do formaldeído.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 *Formaldeído*

Em sua forma pura o formaldeído é um gás inflamável, incolor, de odor pungente e sufocante, e com alta reatividade química (EPA, 1991). Combina prontamente com muitas substâncias e forma polímeros facilmente. É formado pela combustão incompleta de muitas substâncias orgânicas, e está presente na atmosfera, especialmente sobre os grandes centros urbanos. É empregado normalmente para a produção de resinas uréicas, melamínicas e fenólicas, adesivos, fertilizantes, produtos de madeira e plástico, auxiliar na indústria têxtil, couro, borracha e cimento, como agente bactericida, estabilizante e desinfetante.

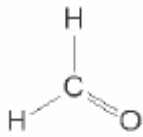
O formaldeído reage facilmente quando em contato com fenol e anilina, liberando calor, e reage violentamente em contato com oxidantes, como permanganato de potássio, nitritos, peróxidos, cloratos e percloratos. É incompatível, também, com amônia, alcalis, bissulfetos, sais de cobre, sais de ferro, sais de prata e iodetos. Quando em contato prolongado, o formaldeído causa corrosão de metais como alumínio, aço e cobre.

O formaldeído é produzido comercialmente pela oxidação catalítica do metanol, usando ar como agente oxidante, através do oxigênio atmosférico, e prata, cobre, alumina ou coque como catalizador. A equação (3.1) é um exemplo de sua produção.



Comercialmente o formaldeído é encontrado normalmente em solução aquosa a 37%, sendo mais conhecido como formalina. Essas soluções geralmente contêm um agente estabilizante para inibir a formação de polímeros, sendo metanol freqüentemente empregado em concentrações de 8 a 15% (WALKER, 1963). Segundo The Merck Index (1996) em descanso as soluções de formalina podem se tornar turvas, e um precipitado de trioximetileno pode ser formado, especialmente em temperaturas baixas. As principais propriedades do formaldeído em solução são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1 - Propriedades do formaldeído em solução de formalina (37%). Fonte: The Merck Index (1996)**

<b>Fórmula molecular</b>	<b>CH<sub>2</sub>O</b>
Fórmula estrutural	
Massa molecular	30
Estado Físico	Líquido volátil
Cor	Incolor
Odor	Irritante
pH	4,3
Ponto de ebulição a 760 mmHg (°C)	96
Ponto de ignição (°C)	430
Solubilidade	Água até 55 %, álcool e acetona
Pressão de Vapor a 40°C (mmHg)	4,2
Densidade de vapor (Ar=1)	1,03
Densidade a 25 °C	1,084

A solução de formalina é um composto líquido incolor de odor pungente, com várias aplicações, sendo usada normalmente como preservativo, desinfetante e anti-séptico. É muito utilizada em laboratórios para preservar propriedades físicas e químicas de materiais biológicos, especialmente em laboratórios de anatomia na preservação de peças anatômicas. Seu emprego é ainda muito comum na desinfecção de ambientes hospitalares.

O formaldeído também é comercializado na forma de hidrato polimérico: paraformaldeído. Em laboratório, soluções de formaldeído podem ser obtidas pelo aquecimento de paraformaldeído, polímero sólido de formaldeído (95%) também conhecido como polioximetileno. O paraformaldeído, o mais famoso dentre os polímeros de formaldeído, é preparado pela evaporação de soluções de formaldeído. Esse polímero se comporta quimicamente como um sólido, é um precipitado branco, o qual é formado quando uma solução pura de formaldeído contendo 30% de aldeído está em descanso.

O formaldeído é considerado um composto tóxico passível de causar danos à saúde humana, sendo irritante para as mucosas dos olhos, nariz e garganta. É considerado como provável carcinógeno humano pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC,

1982), pela Agência de Proteção Ambiental (EPA, 1991), e pela Associação de Saúde e Segurança Ocupacional (OSHA, 1987).

Nogueira *et al.* (1997) relataram que a severidade dos efeitos exercidos pelo formaldeído é dependente da concentração e do tempo de exposição. Casteel, Vernon e Bailey (1987) demonstraram que níveis elevados de exposição crônica produzem tumores nasais em ratos e camundongos. Segundo eles, a exposição ao vapor de formaldeído causa irritação nos olhos e trato respiratório superior em humanos. The Merck Index (1996) cita uma dose LD50 oral em ratos equivalente a 0,80 g /kg.

Grafstrom, Curren e Harris (1985) mostraram que o formaldeído também pode causar mutação em células humanas, afetando diretamente o DNA, ou inibindo o reparo de lesões mutagênicas e carcinogênicas no DNA causadas por outros carcinógenos químicos e físicos.

Moteleb *et al.* (2002) relataram que uma dose oral de 30 a 100 mL de formalina a 37% pode ser fatal para seres humanos. Os mesmos autores citaram uma dose oral em ratos LD 50 de 0,50 g/kg.

### **3.2 Tecnologias Anaeróbias para Degradação de Formaldeído**

Embora em muitos processos industriais seja empregado tratamento aeróbio e físico-químico para o tratamento de efluentes contendo formaldeído, é crescente a busca por tecnologias anaeróbias, sobretudo do ponto de vista econômico. O tratamento anaeróbio deve ser visto como uma boa alternativa devido, principalmente, ao consumo energético baixo e pequena produção de lodo associados a esse processo. Alguns trabalhos realizados para tratamento de formaldeído apontaram para viabilidade de sua degradação anaeróbia.

Zoutber e de Been (1997) apresentaram o reator Biobed, um reator de leito granular expandido em escala real, que foi adequado para o tratamento de efluente de indústria química contendo cerca de 20 g/L, de metanol e 10 g/L, de formaldeído. O reator possibilitou o crescimento de lodo granular e aplicação de altas velocidades ascensionais de líquido e de gás de cerca de 10 e 7 m/h, respectivamente. Esses autores observaram remoção de DQO acima de 98%.

Moteleb *et al.* (2002) apresentaram o tratamento bem sucedido de formaldeído em reator anaeróbio de leito fluidificado com carvão ativado granular. O reator de 10 litros de volume foi eficiente na remoção de matéria orgânica alcançando eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido acima de 95%. Da mesma forma, Oliveira *et al.* (2004) mostraram que o reator horizontal de leito fixo, em escala de laboratório, foi adequado para a

degradação anaeróbia de formaldeído, apresentando estabilidade operacional, e eficiências médias de remoção de DQO e formaldeído de 95% e 92%, respectivamente. A biodegradação de formaldeído e fenol durante o processo de desnitrificação foi realizada por Eiroa *et al.* (2005), em reator UASB em escala de laboratório, mostrando a viabilidade da remoção simultânea dos dois compostos sem prejuízos para desnitrificação desde que a concentração de fenol seja controlada.

Embora várias configurações de reatores contínuos tenham sido estudadas, muitos trabalhos foram realizados com experimentos em batelada focados apenas na inibição da atividade metanogênica na presença de formaldeído. Os reatores em batelada estudados consistiram, na maioria dos casos, de sistemas muito pequenos, visando principalmente estudos fundamentais e elucidação de rotas, sem a intenção de desenvolvimento desta tecnologia para a degradação do composto.

Ainda que existam alguns estudos para degradação anaeróbia de formaldeído, algumas incógnitas referentes a esse assunto persistem. As concentrações de formaldeído consideradas doses limites para inibição da biomassa anaeróbia, citadas por diversos autores, são controversas. Além disso, ainda não está claro se os sistemas em batelada são capazes de resistir à toxicidade de formaldeído. Gonzalez-Gil (2000) mostrou que independentemente do tipo de dose, pontual ou contínua, há uma dada quantidade de formaldeído que reduz a velocidade de produção de metano. Segundo esse trabalho, a adição da mesma quantidade de formaldeído, tanto em doses contínuas quanto pontuais, causou a mesma perda na velocidade de produção de metano. Parkin *et al.* (1983) indicaram uma dose limite inferior a 100 mg/L de formaldeído, a partir da qual resultará queda na produção de gás,

Diferentes concentrações de formaldeído responsáveis por causar 50% de inibição na metanogênese foram relatadas. Todini e Hushoff Pol (1992) encontraram 254 mg DQO/L, e Lu e Hegemann (1998) relataram cerca de 300 mg/L, enquanto que para Vidal *et al.* (1999) o valor observado foi de 100 mg/L. Segundo Omil *et al.* (1999), as concentrações de formaldeído que causaram 50% de inibição da atividade específica variaram de 125 mg/L a 100 mg/L para duas misturas de substrato.

Vale lembrar que mesmo no tratamento aeróbio o formaldeído foi considerado tóxico para os microrganismos. Ong *et al.* (2006) investigaram o efeito do formaldeído na morfologia e atividade do biofilme utilizando um reator aeróbio de biofilme ultracompacto (UCBR – Ultracompact biofilm reactor) tratando água residuária sintética contendo glicose e quantidades variáveis de formaldeído. Os autores concluíram que o efeito tóxico do formaldeído foi prejudicial para a atividade e morfologia do biofilme quando a concentração

afluente de formaldeído foi aumentada acima de 214,4 mg/L e aconselharam manter a concentração afluente de formaldeído sempre abaixo de 202,2 mg/L.

Vários pesquisadores mostraram que um tempo de retenção de sólidos adequado é essencial para se alcançar o bom desempenho do sistema. No trabalho de Bhattacharya e Parkin (1988) os sistemas com maior tempo de retenção celular apresentaram melhor desempenho e Sharma *et al.* (1994) mostraram que reatores contendo biomassa imobilizada suportaram maior dosagem de tóxico. Parkin e Speece (1982) enfatizaram a importância do tempo de retenção de sólidos em minimizar a severidade da resposta à exposição a compostos tóxicos, permitindo que os microrganismos não sejam lavados do sistema antes que a adaptação e o metabolismo ocorram. Da mesma forma, Parkin *et al.* (1983) indicam que para permitir que a adaptação ocorra é indispensável um tempo de retenção celular elevado para assegurar a recuperação do sistema, evitando o arraste de biomassa até adaptação. Entretanto, tempos de retenção celular distintos (de 40 a 200 dias) foram citados por diversos trabalhos como adequados para uma remoção eficiente de formaldeído (PARKIN *et al.*, 1983; BHATTACHARYA e PARKIN, 1988; SHARMA *et al.*, 1994).

Quanto à toxicidade, Parkin e Speece (1982) comentam que arqueias metanogênicas podem se recuperar e adaptar à exposição ao tóxico, e que extensos períodos de nula produção de gás não são indicativos de falha final do processo. Segundo Speece (1996), é possível alcançar adaptação da biomassa com exposição a concentrações inicialmente baixas e aumento gradativo até a concentração de interesse. Outro ponto de concordância entre muitos trabalhos é que o efeito da inibição metanogênica aumenta com o aumento da concentração de formaldeído, e que a inibição é reversível uma vez que a atividade metanogênica pode ser parcialmente recuperada após o composto tóxico ser removido do meio (PARKIN *et al.*, 1983; LU e HEGEMANN, 1998; VIDAL *et al.*, 1999; GONZALEZ-GIL, 2000; HIDALGO *et al.*, 2002).

Além da controvérsia sobre as doses limites de inibição, há, na literatura, controvérsia sobre a rota de degradação do formaldeído. Nesse sentido, Gonzalez-Gil (2000) questionou se o formaldeído era convertido diretamente a metano, ou se seus produtos de desproporcionamento eram os substratos reais para a metanogênese, e se dedicou a investigar o destino do formaldeído em biorreatores anaeróbios. A provável rota de degradação do formaldeído, proposta nesse trabalho, está apresentada na equação (3.2). Entretanto, essa rota de conversão biológica não foi confirmada nos estudos de Oliveira *et al.* (2004), os quais indicaram que a rota proposta por Gonzalez-Gil é semelhante à “reação de Cannizzaro”,

publicada em 1853. Nessa reação, uma molécula de formaldeído se oxida e a outra se reduz, sendo necessário um meio alcalino.

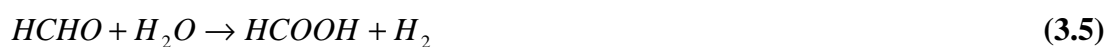


Esse mesmo mecanismo de conversão de formaldeído foi proposto em estudos realizados com culturas aeróbias. Kato *et al.* (1983), trabalhando com *Pseudomonas putida*, propuseram que a bactéria resistente a formaldeído catalisa a conversão do formaldeído a metanol e ácido fórmico usando a enzima *formaldehyde dismutase*, sendo esta enzima capaz de catalisar o desproporcionamento do formaldeído (reação de Cannizzaro), sob condições favoráveis de pH e temperatura. Adroer *et al.* (1990) estudaram a degradação microbiana de formaldeído por *Pseudomonas putida* (A2) em um reator de leito fluidificado tratando efluente industrial. A degradação do formaldeído levou ao aparecimento simultâneo de metanol e ácido fórmico seguindo a reação de desproporcionamento proposta por Kato *et al.* (1983). Os autores consideraram a possibilidade da atividade da *formaldehyde dismutase* estar presente independente da presença da fonte de carbono. Segundo Mitsui *et al.* (2005), existem vários tipos de enzimas capazes de oxidar formaldeído. Entre elas estão as *aldehyde dehydrogenases* e *formaldehyde dismutases*.

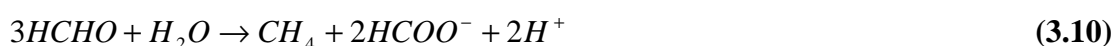
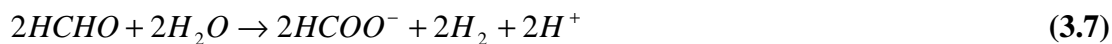
Omil *et al.* (1999) relatam que a degradação anaeróbia do formaldeído envolve as reações descritas nas equações (3.3) e (3.4), com a formação de metanol e hidrogênio.



Gonzalez-Gil (2000) também cita a formação de hidrogênio como via intermediária da degradação de formaldeído, além do ácido fórmico e metanol. A formação do metanol se dá da mesma maneira, entretanto ácido fórmico é formado primeiro, como pode ser visto nas equações (3.5) e (3.6).



Escalante-Semerena e Wolfe (1984) propuseram um equacionamento, semelhante aos citados anteriormente, para a oxidação de formaldeído por extratos celulares de *Methanobacterium thermoautotrophicum* sob atmosfera de nitrogênio. As equações (3.7), (3.8), (3.9) e (3.10) são apresentadas a seguir.



No trabalho de Oliveira *et al.* (2004), embora tenha sido encontrado ácido fórmico, não foi possível a detecção do metanol. No entanto, a presença de ácidos com até 5 átomos de carbono indicou que a degradação não obedeceu somente a essas rotas. A síntese de ácidos graxos com cinco carbonos por via biológica é uma hipótese pouco provável. Analisando-se uma das características químicas básicas do formaldeído, sua polimerização, é possível justificar a presença desses ácidos com até cinco carbonos, como o isovalérico (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>). Portanto, esses resultados deixam dúvidas em relação à real rota de degradação anaeróbia do formaldeído.

De acordo com os relatos encontrados na literatura a remoção de formaldeído por processos abióticos, como adsorção e volatilização, é inferior a 15%. Segundo Omil *et al.* (1999), a fração de formaldeído removida por processos abióticos foi de 10 a 11% em experimentos realizados na ausência de lodo. Bhattacharya e Parkin (1988) mostraram que a perda de formaldeído por volatilização foi inferior a 15%, e que sua remoção por adsorção na biomassa ou transformação química, ou ambos, foi inferior a 10%. Valores semelhantes foram encontrados por Gonzalez-Gil (2000) em estudos abióticos com células autoclavadas, mostrando que a remoção de formaldeído devido à adsorção ou reação química com a biomassa foi cerca de 10 a 15%. Hidalgo *et al.* (2002), investigando a remoção de formaldeído por cultura de *Rhodococcus erythropolis* UPV-1, também verificaram a ocorrência de mecanismos de adsorção na biomassa. Para isso, a remoção de formaldeído foi avaliada na presença de células autoclavadas, células inteiras e intactas (controle) e células inteiras e inativas incubadas com azida de sódio. Não houve remoção na presença de azida ou células autoclavadas sugerindo que células metabolicamente ativas foram requeridas para o processo. A adsorção do formaldeído também foi verificada em carvão ativado em pó e



granular (CAP e CAG). Lotfy e Rashed (2002) e Moteleb *et al.* (2002) desprezaram a adsorção do composto em CAP e CAG.

Parkin *et al.* (1983) avaliaram as características de reversibilidade e adaptação de organismos metanogênicos expostos a 4 tóxicos que podem estar presentes em efluentes industriais, entre eles o formaldeído. Culturas enriquecidas de acetato foram usadas para estudar a resposta dos sistemas de fermentação de metano à exposição ao tóxico. Os experimentos foram realizados a 35°C, em frascos de soro de 150 mL, operados nos modos batelada ou semicontínuo, e em filtros anaeróbios operados continuamente. Nos experimentos com formaldeído os estudos de toxicidade em batelada mostraram inibição progressiva da produção de metano conforme a concentração de formaldeído foi aumentada de 100 a 500 mg/L, sendo observadas tanto fase lag até o início da produção de gás, quanto decréscimo da produção. Os experimentos semicontínuos mostraram um decréscimo brusco na produção de gás após a introdução de formaldeído, sendo que o período de decréscimo da produção, ou de produção nula, foi proporcional à concentração de formaldeído (15 a 35 dias). Uma dose de 250 mg/L de formaldeído resultou num período de 20 dias sem produção de gás, até ocorrer completa recuperação do sistema. Os autores concluíram que os períodos de produção nula de gás, que seguiram as adições pontuais de tóxico, não são indicativos de falha do processo, dada a capacidade de recuperação do sistema. Os experimentos de reversibilidade foram realizados com concentrações de 300, 600 e 1800 mg/L de formaldeído. Esses experimentos mostraram que a exposição ao formaldeído apresentou toxicidade reversível, e que a remoção do formaldeído do sistema acelerou a recuperação, mas essa recuperação foi lenta, e incompleta, no caso do sistema de 1800 mg/L.

Além desses resultados, esses autores observaram que a adição contínua de formaldeído em filtro anaeróbio não causou inibição para concentrações até 400 mg/L de formaldeído. Segundo os autores, a magnitude do decréscimo da produção de metano, e a velocidade de recuperação da produção completa dependem do tipo de tóxico, da concentração a que o sistema está submetido e do tempo de exposição ao tóxico.

Bhattacharya e Parkin (1988) utilizaram quimiostatos anaeróbios para estudar os efeitos cinéticos de adições contínuas e pontuais de formaldeído e cloreto de metileno em sistemas enriquecidos de acetato e propionato. Os quimiostatos foram operados em 3 tempos de retenção celular diferentes: 40, 25 e 15 dias. Quando os sistemas foram submetidos a adições pontuais de formaldeído, uma concentração de 128 mg/L foi responsável por causar a falência dos sistemas enriquecidos de acetato e propionato com tempo de retenção celular de 25 e 40 dias. Entretanto, concentrações de 400 mg/L de formaldeído foram suportadas nesses sistemas

quando foram utilizadas adições contínuas. Assim, os autores concluíram que maiores concentrações foram toleradas quando adicionadas continuamente.

Nesses quimiostatos, o efeito de 100 mg/L de formaldeído num sistema de 15 dias foi o mesmo observado com 150 mg/L de formaldeído num sistema de 25 dias. Microrganismos que utilizam acetato foram afetados mais severamente que aqueles que utilizam propionato, pois em sistemas de mesmo tempo de retenção celular, submetidos à mesma concentração de formaldeído, o acúmulo de acetato foi muito superior ao de propionato.

Todini e Hushoff Pol (1992) investigaram a degradação anaeróbia de benzaldeído em batelada e em reatores UASB. O formaldeído foi empregado como um composto de referência na avaliação da presença de co-substratos. Os estudos de toxicidade foram realizados em frascos de soro de 500 mL com concentrações diferentes do composto a ser investigado. Os frascos foram inoculados com 1 g SSV/L de lodo granular metanogênico, 3680 mg DQO/L de sacarose, nutrientes e elementos traços, e tamponados em pH 7,0. Morte celular começou a ser observada nos experimentos com 535 mg DQO/L de formaldeído, após uma semana de experimento. Nessa concentração de formaldeído só foi alcançada produção de metano após a concentração inicial de lodo ser triplicada. Ainda assim, a atividade foi apenas 5% do controle. A concentração de formaldeído que causou 50% de inibição foi de 254 mg DQO/L.

Sharma *et al.* (1994) avaliaram a biodegradação anaeróbia de efluente de indústria petroquímica (dimetiltereftalato), contendo formaldeído, usando biomassa imobilizada em partículas cilíndricas de polietileno. Os experimentos foram conduzidos a 35°C utilizando reatores de mistura contínua em escala experimental (2,5 L de volume útil). Os reatores foram operados continuamente com tempo de detenção hidráulica de 10 dias e carga orgânica (expressa em DQO) de 3,3 g/L.d. Um reator não recebeu partículas para imobilização da biomassa e foi considerado o controle. A adição das partículas resultou na redução dos sólidos em suspensão no efluente de 900 para 180 mg/L.

As partículas proporcionaram retenção de cerca de 7000 mg/L de biomassa seca e tempo de retenção de sólidos acima de 200 dias, em contraste com o reator controle que apresentou tempo de retenção de sólidos de 8 a 10 dias sob condições similares e 2200 mg/L, de biomassa. A remoção de matéria orgânica (como DQO) e a formação de biogás apresentaram melhora de 5 a 10%. A utilização de biomassa imobilizada proporcionou maiores acréscimos na concentração de dimetiltereftalato (DMT) e recuperação mais rápida do sistema quando a dosagem aplicada causou inibição, em comparação com o controle. Para avaliar a natureza da toxicidade observada, os autores realizaram uma análise detalhada do

efluente de dimetiltereftalato e detectaram metil acetato, ácido fórmico e formaldeído. A toxicidade foi atribuída ao formaldeído, uma vez que os outros compostos são conhecidos por serem facilmente degradados. O reator controle apresentou queda na remoção de DQO e produção de biogás quando a concentração de formaldeído esteve acima de 125 mg/L e o reator com biomassa imobilizada foi afetado com concentração de formaldeído acima de 375 mg/L. Quando os reatores foram submetidos às respectivas concentrações limites, a remoção de formaldeído foi cerca de 85 a 88% no reator controle e 95 a 98% no sistema imobilizado.

Lu e Hegemann (1998) estudaram a degradação anaeróbia de formaldeído em culturas em batelada. O estudo investigou o grau de toxicidade na degradação anaeróbia causado pelo formaldeído em efluentes de cola de madeira (resina uréia-formaldeído) e mostrou uma comparação com efluente sintético contendo uma mistura de glicose (5,5 g/L) e formaldeído (0 a 3000 mg/L) como substrato. A toxicidade foi avaliada em frascos de vidro de 500 mL com diferentes concentrações de formaldeído incubados a 35°C. Cada frasco continha 100 mL de lodo (12,72 g SVT/L) e 300 mL de esgoto. Os testes mostraram que o formaldeído foi tóxico para a degradação anaeróbia. O efeito tóxico do formaldeído no processo anaeróbio foi observado na produção de biogás e a remoção de DQO, e foi encontrado ser dependente da concentração de formaldeído, dos componentes do esgoto e do tempo de teste. A inibição aumentou com o aumento da concentração de formaldeído. A concentração de 50% de inibição foi cerca de 300 mg/L com esgoto sintético. Diferentes efluentes mostraram diferentes concentrações críticas acima das quais quase não houve produção de gás. Essas concentrações foram entre 200 e 400 mg/L para esgoto sintético e 100 a 200 mg/L para esgoto real. Embora a produção de gás tenha sido afetada nessas concentrações, a remoção de formaldeído foi inibida somente com concentrações consideradas relativamente altas pelos autores.

Foi alcançada remoção de DQO de 70%, nos testes com esgoto sintético, quando uma concentração de 10 mg/L de formaldeído foi aplicada, e o aumento da concentração de formaldeído provocou grande queda na remoção de DQO, de forma que em 3000 mg/L de formaldeído não houve remoção de DQO. Nos testes com esgoto real, 92,4% de DQO foi removida com 100 mg/L, de formaldeído. Essa remoção caiu para 22,8% quando a concentração de formaldeído foi aumentada para 200 mg/L. Foi alcançada remoção de formaldeído acima de 90%, nos testes com esgoto sintético, quando doses abaixo de 400 mg/L foram utilizadas, e para a dose de 3000 mg/L apenas 14% de remoção foi atingida. A remoção nos testes com esgoto real foi superior a 98% para concentração de formaldeído abaixo de 200 mg/L e caiu para 28% em 400 mg/L. Os resultados indicaram que quando a

carga aplicada de formaldeído foi superior a 63 mg/g SVT, para efluente de cola de madeira, ou 126 mg/g SVT, para esgoto sintético, foi observada forte inibição na remoção de formaldeído.

Avaliando as concentrações de diferentes ácidos voláteis no final do experimento, os autores observaram que maiores concentrações de ácidos voláteis foram encontradas em concentrações de formaldeído abaixo de 400 mg/L, e os ácidos acético (952 mg/L) e butírico (831 mg/L) foram os que apareceram em maior concentração.

Omil *et al.* (1999) estudaram a degradação anaeróbia de formaldeído em experimentos de batelada na ausência e na presença de ácidos voláteis como co-substratos. Duas diferentes misturas de ácidos, compostas por acetato, propionato e butirato, foram usadas para determinar o efeito da utilização de co-substratos na remoção de formaldeído, e também, o efeito tóxico exercido pelo formaldeído na remoção dos ácidos. Os experimentos foram realizados em frasco de soro de 500 mL, com 250 mL de volume líquido, sem agitação, e com 1 a 1,5 g/L, de sólidos suspensos voláteis. As atividades metanogênicas específicas máximas determinadas na primeira e na segunda alimentação foram de 0,75 e 0,88 g DQO/SSV.dia, respectivamente. As atividades obtidas nas segundas alimentações indicaram o potencial de adaptação da biomassa após alimentações sucessivas.

Os estudos de biodegradabilidade indicaram degradação completa de formaldeído com geração de metanol. Entretanto, quando concentrações iniciais de formaldeído de 100 mg/L foram usadas, apenas 60% do substrato inicial foi convertido a metano, e metanol acumulou no meio, apesar da completa remoção de formaldeído. Quando concentrações de formaldeído um pouco mais altas foram utilizadas, como 280 mg/L, nenhum metano foi produzido, e a eficiência de remoção de formaldeído foi muito baixa, cerca de 24%. As velocidades de remoção de formaldeído foram significativamente mais baixas na ausência de co-substrato (27 a 42 mg/g SSV.d, que quando misturas de substratos foram usadas 51 a 81 mg/g SSV.d).

Os experimentos de toxicidade foram realizados com concentrações de formaldeído variando de 0 a 200 mg/L. Em baixas concentrações (50 e 100 mg/L), acetato foi o ácido degradado mais facilmente, foi obtida remoção completa de formaldeído, com aparecimento de metanol como intermediário, o qual permaneceu no meio, sendo degradado apenas no fim do experimento. Com o aumento da concentração de formaldeído, apenas uma pequena parcela dos ácidos foi consumida, o formaldeído foi degradado mais lentamente, e o metanol gerado permaneceu acumulado no meio. Metanol foi detectado em todos os experimentos, exceto quando a concentração mais baixa de formaldeído foi usada. O formaldeído exerceu claro efeito tóxico na degradação dos ácidos, especialmente propionato e butirato.

Vidal *et al.* (1999) investigaram a toxicidade do formaldeído em experimentos de batelada, usando ácidos graxos voláteis como co-substrato, e o tratamento anaeróbio contínuo de efluentes contendo formaldeído em reatores UASB. Os experimentos de toxicidade foram realizados com concentrações de formaldeído variando de 25 a 200 mg/L. Esses experimentos mostraram a influência da concentração de formaldeído na produção específica de metano. A presença de formaldeído causou decréscimo na velocidade de produção de metano em concentrações acima de 50 mg/L. Esse efeito aumentou com o aumento da concentração até 150 mg/L apesar da completa remoção de ácidos voláteis ter sido alcançada. Acima de 200 mg/L não houve produção de metano. Em outra alimentação sem adição de formaldeído os experimentos submetidos previamente a concentrações de 50 e 100 mg/L mostraram completa recuperação da atividade metanogênica. Sob 150 mg/L, certa inibição foi observada e sob 200 mg/L, longa fase lag inicial, de cerca de 12 dias, foi observada, após a qual a produção contínua de metano teve início.

Os autores concluíram que o efeito tóxico que o formaldeído exerce na degradação dos ácidos voláteis é dependente da dose e há um limite dentro do qual a atividade metanogênica se torna severamente inibida, 150 mg/L. Por outro lado as arqueias metanogênicas não foram irreversivelmente afetadas pelas concentrações de formaldeído testadas, pois, quando o composto foi removido do meio, a atividade metanogênica foi recuperada. O período de tempo requerido para recuperação parece estar diretamente relacionado à dose de formaldeído a que o microrganismo foi exposto.

Para avaliar a viabilidade do tratamento anaeróbio de esgotos contendo formaldeído os autores realizaram dois experimentos, variando a composição do substrato orgânico em reatores UASB. Para estudar o tratamento contínuo de uma solução de glicose e formaldeído, e determinar a mínima relação DQO/formaldeído na qual a operação procederia de forma estável, o reator foi operado em tempo de detenção hidráulica constante, entre 0,60 a 0,65 dia e com taxa de carregamento orgânico de 2,3 a 6,0 g DQO/L.d. Pôde-se concluir da operação contínua com formaldeído e glicose que uma operação estável e eficiente pode ser obtida ao se trabalhar com uma taxa de carregamento orgânico de cerca de 6 g DQO/L.d e com uma razão DQO/formaldeído de 1,4.

Gonzalez-Gil (2000) estudou a toxicidade e caminho de conversão do formaldeído em reatores anaeróbios. Os estudos de conversão foram realizados em frascos de soro de 250 mL inoculados com 0,8 g SSV/L de lodo granular anaeróbio previamente ativado com metanol, utilizando formalina como fonte de carbono, em diferentes concentrações. Estudos de toxicidade foram realizados para baixa concentração de biomassa em reatores de batelada, de

2,5 L de volume, continuamente agitados, inoculados com 1,4 g SSV/L de lodo em suspensão; e para alta concentração de biomassa em reator EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) de 4 L, inoculado com 23 g SSV/L de lodo granular. Nesses estudos, metanol também foi utilizado como fonte de carbono. O inóculo foi proveniente de reator EGSB tratando efluente contendo metanol e formaldeído.

Os estudos de conversão indicaram que parte do formaldeído foi rapidamente transformada em metanol. Em concentrações de formaldeído de 200 e 600 mg DQO/L todo substrato foi recuperado como metano e quando a concentração de 1400 mg DQO/L foi aplicada, o formaldeído foi altamente tóxico e nenhuma produção de metano foi observada, embora a produção de metanol ainda tenha sido observada. Nessa concentração de formaldeído (1400 mg DQO/L) a velocidade de reação decresceu, sugerindo que alguma enzima pode ter sido inativada devido ao excesso de formaldeído.

Nos ensaios de toxicidade com baixa concentração de biomassa, doses pontuais de formaldeído foram adicionadas em sistemas alimentados com metanol. Os efeitos na produção de metano mostraram que o tempo para obtenção da velocidade de produção máxima, após adição de formaldeído, está relacionado à concentração do tóxico. Baixas concentrações de biomassa apresentaram recuperação mesmo com concentrações de formaldeído de 600 mg/L. Em altas concentrações de biomassa, após adições pontuais de formaldeído, a velocidade de produção de metano foi imediatamente inibida. A toxicidade foi reversível, pois a velocidade de produção de metano foi recuperada após a conversão de formaldeído sem, no entanto, atingir os valores observados previamente. Quando doses contínuas foram utilizadas, também foi observado decréscimo na velocidade de produção de metano. A adição da mesma quantidade de formaldeído, tanto em doses contínuas quanto pontuais, causou a mesma perda na velocidade de produção de metano.

Posteriormente, outros estudos foram realizados para averiguar a conversão de formaldeído, dessa vez em frascos de soro de 300 mL, com 150 mL de volume líquido, e lodo disperso (3,5 g SSV/L) previamente ativado com acetato. O inóculo utilizado foi proveniente de reator EGSB tratando efluente de cervejaria. Formaldeído foi adicionado como única fonte de carbono, livre da presença de metanol, a partir de uma solução de paraformaldeído. Esses estudos também indicaram a formação de metanol e formiato.

Moteleb *et al.* (2002) avaliaram o tratamento biológico de efluente contendo 1100 mg/L de formaldeído, 2200 mg/L de isopropanol e 367 mg/L de metanol para simular um efluente industrial de produção de resinas. Foi utilizado um reator anaeróbio de leito fluidificado de 10 L, empregando carvão ativado granular como meio suporte, e mantido à temperatura

constante de 35°C. Segundo os autores, a adsorção dos compostos estudados no carvão ativado foi desprezível. Durante os experimentos contínuos o reator foi alimentado inicialmente apenas com isopropanol para favorecer o crescimento e adaptação dos microrganismos anaeróbios. Quando formaldeído foi introduzido inicialmente em 20 mg/L e aumentado gradualmente até 1100 mg/L, o reator apresentou remoção média de formaldeído de 97,34%. A redução de matéria orgânica, expressa como carbono orgânico dissolvido, foi de 97 a 98%. A remoção de formaldeído foi observada tanto na condição de carregamento contínuo como em carregamento dinâmico (em ciclos). Ácido fórmico foi encontrado em pequenas concentrações no efluente (0,5 a 16 mg/L) como produto de transformação do formaldeído. Ácidos voláteis também foram detectados e foram atribuídos a biotransformação de isopropanol.

Oliveira *et al.* (2004) avaliaram a degradação e toxicidade de formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo, com 798 mL de volume líquido. O reator foi operado continuamente a 35°C e tempo de detenção hidráulica de 12 h, durante 151 dias. Espuma de poliuretano foi utilizada como material suporte para imobilização da biomassa. Na alimentação foi utilizado substrato sintético à base de formalina com concentrações crescentes de formaldeído, variando de 26,2 a 1158,6 mg/L, enriquecido com meio de cultura descrito por Angelidaki (1990). A biomassa empregada nesse trabalho foi previamente adaptada a fenol durante 1 ano, com eficiência de remoção de fenol de aproximadamente 95%, durante esse período. A operação do reator apresentou um curto período de partida, de cerca de 20 dias, que foi atribuído à operação prévia com fenol, e à alta retenção de biomassa proporcionada pelo material suporte. A concentração de biomassa aderida ao material suporte foi de 67,2 g SSV/L, baseado no volume líquido do reator. Essa concentração de biomassa foi praticamente constante durante todo o experimento.

As eficiências de remoção de DQO e de formaldeído foram acima de 92% e 95%, respectivamente. A relação entre DQO e concentração de formaldeído no afluente foi de aproximadamente 1,7. No entanto, essa relação sofreu alteração em amostras tomadas no efluente, chegando a cerca de 26, quando o reator foi submetido a concentrações acima de 808 mg/L de formaldeído, indicando que outros subprodutos não detectados nesse trabalho teriam contribuído para a DQO efluente.

Por meio de perfis de concentração de formaldeído ao longo do comprimento do reator, foram estimados parâmetros cinéticos aparentes da degradação anaeróbia do formaldeído. O modelo cinético de Monod se ajustou aos dados experimentais, e a velocidade específica máxima de conversão de formaldeído e a constante de meia saturação encontradas foram 2,79

( $\pm 0,37$ ). $10^{-3}$  mg HCHO/mg SSV.h e 242,8 ( $\pm 114,1$ ) mg HCHO/L, respectivamente. Não foi observada inibição da atividade celular com concentrações de formaldeído de até 1416,8 mg/L.

Eiroa *et al.* (2005) estudaram a remoção simultânea de formaldeído e fenol, e seus efeitos no processo de desnitrificação em experimentos em batelada e em reator contínuo em escala de laboratório. Os experimentos em batelada foram realizados em frascos de 300 mL, com 2 g de SSV/L de lodo anóxico e 250 mL de meio suplementado com nutrientes. Os experimentos foram realizados a 20°C e 200 rpm. Um reator UASB de 0,92 L de volume útil, inoculado com 8,5 g SSV/L de lodo anóxico, foi usado nos experimentos contínuos. Nos experimentos em batelada, formaldeído (260 mg/L) foi utilizado como única fonte de carbono ou na presença de concentrações de fenol variando de 30 a 580 mg/L. A degradação completa de formaldeído foi alcançada em menos de 24 horas, e as velocidades iniciais de degradação permaneceram quase constantes, em torno de 0,5 g HCHO/g SSV.d, em todos os experimentos, indicando que a remoção de formaldeído não foi afetada pela concentração de fenol.

Nos experimentos contínuos foi obtida remoção de formaldeído acima de 99% em todos os carregamentos de formaldeído aplicados, variando de 0,89 a 0,14 g DQO/L.d. Nesses experimentos foi mantida uma concentração afluenta de nitrato de 400 mg N/L, enquanto as concentrações de formaldeído e fenol variaram de 1505 a 0 mg/L, e 27 a 1010 mg/L, respectivamente. A concentração de formaldeído no efluente foi sempre abaixo de 2,8 mg/L, com um valor médio de 0,7 mg/L. Durante a degradação de formaldeído foi detectada a presença de metanol e de ácido fórmico. Os autores concluíram que a remoção anóxica de formaldeído não é afetada pela presença de fenol.

As mesmas condições experimentais foram utilizadas no estudo simultâneo da biodegradação de formaldeído, hidrólise de uréia e desnitrificação realizado por Eiroa, Kennes e Veiga (2004). Nesse trabalho, a degradação de 430 mg/L de formaldeído foi avaliada na ausência e na presença de concentrações de uréia variando de 90 a 370 mg  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ /L. Similar ao estudo de Eiroa *et al.* (2005), citado anteriormente, alcançou-se a degradação completa de formaldeído e velocidades iniciais de degradação por volta de 0,7 g HCHO/g SSV.d foram obtidas em todos os experimentos, indicando que a velocidade de degradação de formaldeído não foi afetada. Mais uma vez foi registrada a transformação do formaldeído em ácido fórmico e metanol. Concentrações de formaldeído abaixo de 10,3 mg/L foram detectadas no efluente. O tratamento contínuo também apresentou resultados similares



com remoção de formaldeído acima de 99% para cargas aplicadas entre 0,37 a 2,96 gDQO/L.d

### 3.3 Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Seqüenciais

Reatores anaeróbios operados em bateladas Seqüenciais (ASBR - Anaerobic Sequencing Batch Reactor), desenvolvidos inicialmente por Dague, Habben e Pidaparti (1992), vêm recebendo maior atenção nos últimos anos, estando o seu uso prático voltado para o tratamento de águas residuárias em geral. Embora ainda em estágio de desenvolvimento, seu uso se revela promissor, uma vez que os resultados demonstraram que este tipo de reator é adequado para efluentes de baixa concentração, caso dos esgotos sanitários, e também para operação a temperaturas mais baixas.

Segundo Zaiat *et al.* (2001), a aplicação de sistemas em batelada é geralmente adequada nos casos de efluentes lançados de forma intermitente ou atividades que produzam efluentes apenas em algumas épocas do mês ou do ano; nos casos de padrões de emissão muito restritivos ou compostos de difícil degradação; em sistemas que visam o reuso de águas residuárias; e, finalmente, em trabalhos fundamentais que visem à elucidação de alguns fenômenos da degradação anaeróbia, devido à facilidade de instrumentação e controle.

No Brasil, esse processo vem sendo estudado como uma alternativa para os processos contínuos de tratamentos anaeróbios por pesquisadores do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IPH - UFRGS), da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM - IMT) e da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC-USP). Os primeiros resultados apontam para um bom desempenho desses reatores no tratamento de esgotos sintéticos, de esgotos sanitários e de alguns despejos industriais. No entanto, estudos visando a aplicação de tais processos para tratamento de águas residuárias contendo compostos tóxicos ou persistentes são escassos na literatura.

Novas configurações de reatores anaeróbios descontínuos são alternativas para solução de problemas relacionados à aplicação de tais reatores. Por exemplo, a utilização de suportes inertes permite melhor retenção de biomassa, assim como, eliminação da fase de sedimentação, proporcionando redução de tempo no ciclo total (ZAIAT *et al.*, 2001). Esses reatores têm sido denominados “Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor (ASBBR)”.

A literatura registra trabalhos com o enfoque na otimização do processo em batelada, por meio do entendimento de variáveis de influência na operação dos reatores.

Paralelamente, novas abordagens para o desenvolvimento dos sistemas anaeróbios descontínuos vêm sendo apresentadas ao longo dos últimos anos.

Segundo Vallero (1999) os biofilmes otimizam as operações e processos envolvidos no tratamento de águas residuárias, favorecendo a retenção da biomassa no meio. Além disso, reatores anaeróbios com microrganismos imobilizados apresentam melhores respostas quando submetidos a cargas de choque ou substâncias tóxicas, ocorrendo, em muitos casos, recuperação total do sistema (CABRAL, 2000). Ao analisar a atividade biológica de células livres e imobilizadas em quatro suportes inertes diferentes, formadas em um reator anaeróbio, Vallero (1999) observou que tanto a porosidade quanto a espessura do biofilme influenciaram na velocidade global de consumo de substrato.

A utilização de espuma de poliuretano como meio suporte inerte foi avaliada por Huysman *et al.* (1983) em um reator metanogênico de fluxo ascendente. Neste estudo, observou-se a influência do tamanho dos cubos de espuma, uma vez que na utilização de um único pedaço do material, houve acidificação rápida no reator. Os autores sugerem que a aderência dos microrganismos metanogênicos em espuma de poliuretano é comparativamente, mais mecânica do que eletrostática. Gijzen *et al.* (1988) concluíram, após estudos de tratamento de água residuária proveniente da manufatura de papel, que a espuma de poliuretano pode ser utilizada como um ótimo material de suporte para o crescimento do consórcio microbiano em sistemas anaeróbios. Os avanços conseguidos com a utilização de reatores em batelada contendo biomassa imobilizada em matrizes de espuma de poliuretano (RATUSZNEI *et al.*, 2000) permitem vislumbrar a aplicação para uma extensa gama de águas residuárias. Entretanto, estudos mais aprofundados devem ser realizados com a finalidade de avaliar a real aplicabilidade deste tipo de sistema.

Cubas (2004) avaliou os efeitos da transferência de massa na fase sólida, em reator anaeróbio em batelada seqüencial com biomassa imobilizada em partículas cúbicas de espuma de poliuretano, em função do tamanho de partículas (0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm de lado), e verificou que a transferência de massa na fase sólida não foi a etapa limitante na conversão da matéria orgânica, quando partículas de 0,5 cm a 2,0 cm de aresta foram usadas no reator anaeróbio em batelada seqüencial. Para avaliar os efeitos da transferência de massa nas fases sólida e líquida foram realizados experimentos com quatro tipos de impelidores: hélice, turbina plana, turbina inclinada e turbina curva, com intensidades de agitação na faixa de 100 rpm a 1100 rpm. A resistência à transferência de massa na fase líquida foi afetada pela intensidade de agitação, e também pela eficiência da mistura obtida por cada tipo de impelidor, sendo que a mistura no reator obtida pelo impelidor da turbina plana foi a mais

eficiente. O uso deste tipo de impelidor resultou em menores consumos de energia e ótimo desempenho do reator com baixas taxas de agitação.

Pinho (2004) também utilizando um reator semelhante ao anterior, com o mesmo suporte para imobilização da biomassa, e agitação mecânica realizada com mais quatro tipos de impelidores (turbina tipo hélice, lâminas planas, lâminas planas inclinadas e lâminas curvas), avaliou que o tipo de impelidor exerceu grande influência na qualidade final do efluente, e que o tamanho da biopartícula teve influência decisiva no desempenho do sistema, nas condições testadas. Nesse trabalho foi possível afirmar que a agitação em reatores em batelada mostrou-se importante não somente para proporcionar boas condições de mistura ou melhorar a transferência de massa na fase líquida, mas também para melhorar a solubilização da matéria orgânica particulada, melhorando as velocidades de consumo de matéria orgânica.

Os diversos trabalhos apresentados focados na otimização do processo em batelada, e o uso cada vez mais comum desse tipo de reator mostram que o processo em batelada é viável para o tratamento anaeróbio de esgotos sanitários. Estudos mais aprofundados são importantes para efluentes onde o reator em batelada ainda é empregado com cautela, para avaliar a aplicabilidade desse processo e definir os parâmetros ótimos de operação do sistema.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

O protocolo experimental adotado neste trabalho é similar ao adotado por Oliveira *et al.* (2004) para fins de comparação dos resultados de desempenho obtidos em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) e em reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais contendo biomassa imobilizada (ASBBR).

### 4.1 Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Seqüenciais (ASBBR)

O reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais contendo células imobilizadas, apresentado na Figura 1, foi constituído por um frasco de vidro cilíndrico de 23 cm de diâmetro e 33 cm de altura com capacidade total de cinco litros e volume útil de 4,2 litros, após o preenchimento com a espuma de poliuretano. As biopartículas para imobilização da biomassa foram confinadas em um cesto de aço inox – 316 perfurado, introduzido no interior do reator. Esse cesto continha um cilindro oco central de 4 cm de diâmetro, onde foi introduzida a barra de agitação. A agitação foi suprida por um agitador mecânico com 2 impelidores tipo turbina de 3 cm de diâmetro com 3 pás planas, distanciados 8 cm um do outro. A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma Prominent, modelo  $\alpha$ . Para a operação proceder em temperatura constante de 35°C o reator foi encamisado com uma estrutura de vidro que possibilitou a circulação de água aquecida em Banho Ultratermostatizado Marconi modelo BTC-9090.

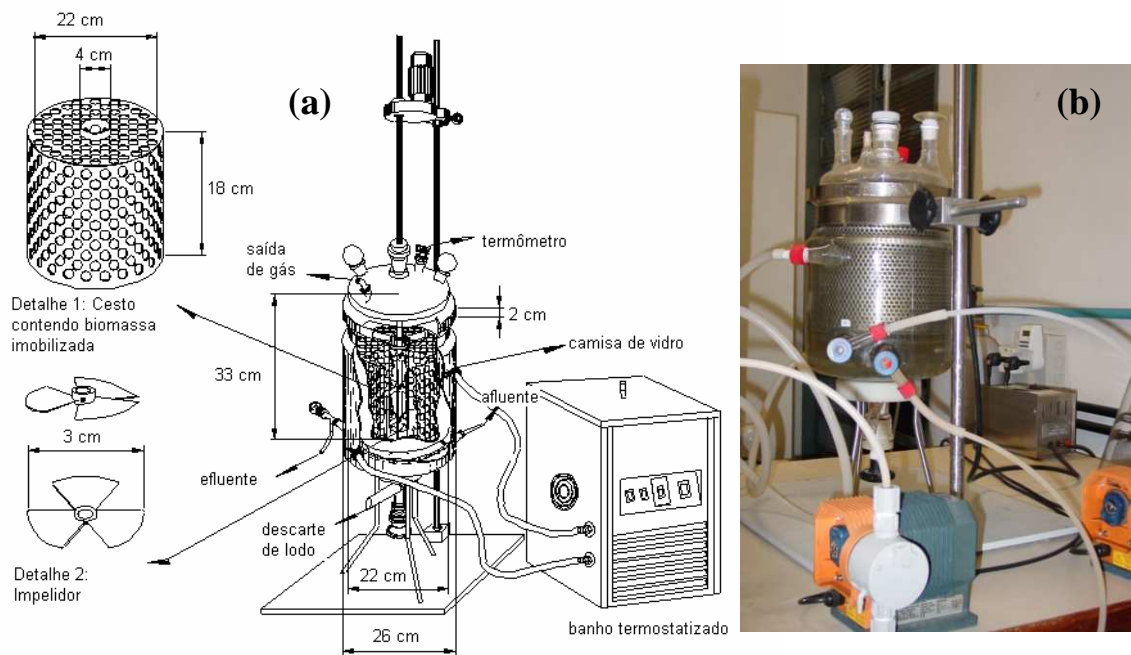


Figura 1 - Esquema do Reator em batelada sequencial (a) e fotografia do sistema em operação (b)

#### 4.2 Suporte para Imobilização da Biomassa Anaeróbia

Como suporte de imobilização da biomassa foi utilizada espuma de poliuretano com densidade aparente de  $23 \text{ kg/m}^3$  e porosidade próxima a 95%. A espuma foi cortada na forma de cubos de 1 cm de aresta, e lavada em água corrente antes de se proceder a inoculação.

#### 4.3 Inóculo

O inóculo utilizado foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Avícola Dacar S/A, Tietê, SP). Este inóculo tem sido utilizado com sucesso em trabalhos de pesquisa no Laboratório de Processos Biológicos (LPB-EESC-USP) para degradação de compostos persistentes devido à diversidade biológica apresentada. Segundo Ribeiro (2001), esse inóculo apresenta grande diversidade morfológica de bactérias e arqueias metanogênicas.

#### 4.4 Substrato

Para a alimentação do reator foi utilizado um substrato sintético com concentrações crescentes de formaldeído, meio mineral (ANGELIDAKI; PTERSEN; AHRING, 1990) e

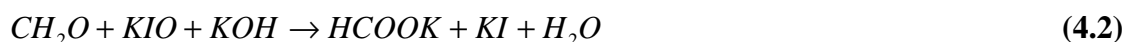
meio de vitaminas (MADSEN e AAMAND, 1991), complementado com extrato de levedura e bicarbonato como agente de tamponamento. A escolha do substrato foi baseada no trabalho de Oliveira *et al.* (2004) e objetiva a comparação dos resultados obtidos nessa pesquisa com o trabalho anterior. A composição do substrato é apresentada na Tabela 2. As concentrações de formaldeído avaliadas foram  $31,6 \pm 8,7$ ,  $111,3 \pm 10,9$ ,  $296,0 \pm 26,9$ ,  $530,4 \pm 50,4$ ,  $735,1 \pm 59,4$ , e  $1148,4 \pm 165,1$  mg de formaldeído/L. Tais concentrações têm base na bibliografia para possibilitar comparações entre os resultados, principalmente com o trabalho de Oliveira *et al.* (2004). O preparo do substrato foi realizado com água proveniente da rede pública de abastecimento. As concentrações de formaldeído foram obtidas a partir de solução de formalina contendo em média 38% de formaldeído e cerca de 8% de metanol, para a sua estabilização, o qual foi computado como mais uma fonte de carbono no meio.

**Tabela 2 - Composição do substrato**

Constituintes	Concentração das soluções estoques (g/L)	Concentração no substrato (mg/L)
<b>Meio mineral (ANGELIDAKI; PTERSEN; AHRING, 1990)</b>		
Solução A:	NH <sub>4</sub> Cl	10,00
	NaCl	10,00
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	10,00
	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	5,00
Solução B:	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	200,00
Solução C:	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2,00
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,05
	ZnCl <sub>2</sub>	0,05
	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,038
	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,05
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,05
	AlCl <sub>3</sub>	0,05
	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,05
	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,092
	EDTA	0,5
	HCl concentrado	1,00 mL
	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,1
<b>Solução de vitaminas (MADSEN e AAMAND, 1991)</b>		
	D-biotina	0,002
	Acido Fólico	0,002
	Riboflavina	0,005
	Hidrocloreto de Tiamina	0,005
	Cianocobalamina	0,005
	Nicotinamida	0,005
	Ac. p-aminobenzoico	0,005
	Hidrocloreto de pirodoxina	0,010
	<b>Extrato de levedura</b>	-
	<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	-
	<b>Formaldeído</b>	40000

#### 4.5 Métodos Analíticos

As soluções de formalina utilizadas foram padronizadas seguindo método iodométrico descrito por Walker (1963). O procedimento utilizado é baseado no método desenvolvido por Romijn em 1897. Esse método é apropriado para análise de soluções de formaldeído livres de impurezas orgânicas. Etanol, acetona e acetaldeído podem interferir na determinação devido ao consumo de iodo, mas metanol e ácido fórmico não exercem influência nos resultados. O procedimento fundamenta-se na oxidação do formaldeído pelo hipiodeto formado na presença de uma quantidade conhecida de solução de iodo padronizada quando hidróxido de potássio é adicionado. O iodo consumido é medido pela titulação do iodo liberado com tiosulfato quando a mistura em reação é acidificada. O procedimento envolve as reações (4.1) a (4.5). A formação do hipiodeto acontece na presença da solução alcalina, nessa condição ocorre oxidação do formaldeído a formato pelo iodeto formado. O excesso de hipiodeto leva à formação de iodato, e a mistura de iodo e iodato é responsável pela liberação de iodo durante a acidificação. Finalmente o iodo restante é titulado com tiosulfato.



Para a padronização, cerca de 2 mL da solução de formalina a ser analisada foi diluída com água destilada em um balão volumétrico de 500 mL. Uma fração de 25 mL dessa solução foi transferida para um frasco erlenmeyer contendo 50 mL de solução de iodo 0,1 N. Em seguida, 8 mL de solução de hidróxido de sódio 2 N foram adicionados imediatamente e a mistura permaneceu em repouso por 10 minutos em temperatura ambiente. Passado esse tempo, 9 mL de solução de ácido clorídrico 2 N, suficiente para neutralizar a solução alcalina, foi adicionado e o iodo liberado foi titulado com tiosulfato de sódio 0,1 N. Cada mililitro de solução de iodo 0,1 N é equivalente a 0,001501 g de formaldeído. Todas as soluções utilizadas foram padronizadas de acordo com Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998).

Análises de DQO e sólidos foram realizadas de acordo com Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998). A determinação de formaldeído foi realizada pelo método colorimétrico de Bailey e Rankin (1971), com as modificações propostas por Oliveira *et al.* (2004). O volume total de reagentes utilizado no procedimento analítico para determinação de formaldeído, que já havia sido modificado por Oliveira *et al.* (2004), foi reduzido a 10 mL. Testes realizados previamente indicaram que a redução de volume não prejudicaria a análise. Dessa forma, 1 mL de solução tampão ácido cítrico – fosfato (pH 5,6), 100 µL de solução de *p*-fenilenodiamina, 500 µL de peróxido de hidrogênio, e 8,4 mL de amostra foram adicionados em tubos de ensaio com tampa, totalizando 10 mL. Os reagentes foram adicionados nessa ordem e permaneceram em repouso durante 20 minutos contados a partir da adição de peróxido de hidrogênio. A leitura foi realizada em seguida, a 420 nm, em espectrofotômetro HACH – DR 4000, utilizando cubeta de quartzo. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

A composição dos gases gerados pela degradação anaeróbia foi determinada por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Gow-Mac com detector de condutividade térmica e coluna “Porapak Q” (2 m x 1/4”- 80 a 100 mesh). As temperaturas do injetor, forno e detector foram 50°C, 50°C e 80°C, respectivamente. Hidrogênio a 1 mL/s foi utilizado como gás de arraste.

As concentrações de ácidos voláteis foram determinadas por cromatografia gasosa em cromatógrafo HP 6891, com detector de ionização de chama (FID), coluna HP INNOWAX, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, de acordo com método proposto por Moraes *et al.* (2001). O gás de arraste foi H<sub>2</sub> com fluxo de 2,0 mL/min, temperatura do injetor igual a 250°C, split de 20, volume de injeção de 1,0 µL. A temperatura do forno foi igual a 100°C durante 3 minutos, rampa de aquecimento 5°C/min, até 180°C, durante 5 minutos, e “Postrun” de 200°C durante 3 minutos. A temperatura do detector foi de 300°C, com fluxos de ar sintético de 300 mL/min, fluxo de N<sub>2</sub> (*make up*) 35 mL/min e fluxo de H<sub>2</sub> igual a 30 mL/min.

Ácido fórmico foi analisado por cromatografia líquida de alta pressão em cromatógrafo Shimadzu LC-10 AD VP com detector UV – 210 nm, e coluna Aminex 874 – 300 x 7,8 mm. A temperatura do forno foi de 35°C e uma solução de 0,005 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,5 mL/min foi utilizada como fase móvel.

Metanol foi analisado em cromatógrafo HP 6891, com detector de ionização de chama (FID), coluna HP INNOWAX, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. As temperaturas do forno, injetor e detector foram 50, 300 e 250° C, respectivamente. Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 2,0 mL/min. Para injeção foi utilizada técnica de *head space* após 10



minutos em banho de água em ebulição. O volume injetado foi 400  $\mu$ L em seringa SGE com válvula.

A quantificação da biomassa aderida à espuma de poliuretano foi realizada pela análise de sólidos voláteis após desprendimento de biomassa do suporte em frascos agitados manualmente contendo pérolas de vidro. O exame microbiológico do lodo foi realizado por microscopia ótica de contraste de fase e fluorescência utilizando microscópio Leica DMLB, com sistema de câmera colorida digital Optronics. O *software* utilizado para aquisição das imagens foi o *Image Pro-Plus* versão 3.0.1. Amostras de espuma foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura, segundo metodologia descrita por Araújo (1995), em microscópio eletrônico digital Zeiss DSM-960 (Instituto de Física de São Carlos - IFSC/USP).

#### **4.6 Procedimento Experimental**

##### **4.6.1 Imobilização da Biomassa em espuma de Poliuretano**

O lodo granular proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB) foi lavado com água destilada, desfragmentado e homogeneizado com o auxílio de um liquidificador para obtenção de biomassa suspensa. Nesse processo foi obtido um inóculo de cerca de 30 g/L, de sólidos voláteis. Esse lodo foi imobilizado em partículas cúbicas de espuma de poliuretano, conforme metodologia proposta por Zaiat, Cabral e Foresti (1994). Em um recipiente contendo cerca de 80 g de espuma de poliuretano foi adicionado lodo suficiente para envolver toda espuma. As partículas foram misturadas e permaneceram em contato com o lodo durante 2 horas. Decorrido este período, as matrizes com as células aderidas foram transferidas para o cesto destinado ao confinamento da biomassa e alocadas dentro do reator. A lavagem dos sólidos fracamente aderidos foi efetuada naturalmente durante os primeiros ciclos de operação do reator. Esse procedimento resultou numa concentração de sólidos no reator de 22 g SSV/L no início da operação.

##### **4.6.2 Operação do ASBBR**

O reator anaeróbio contendo células imobilizadas em espuma de poliuretano foi

operado em bateladas seqüenciais à temperatura constante de 35°C e agitação constante de 300 rpm. A escolha dessa temperatura possibilita a comparação com os dados da literatura, principalmente com o trabalho de Oliveira *et al.* (2004).

O substrato foi armazenado em geladeira a 4°C para manutenção de suas características, e antes de entrar no reator, foi bombeado através de serpentina alocada em banho de água aquecida possibilitando que a água residuária entrasse no reator à temperatura próxima de 35°C, evitando choques térmicos no sistema. Ensaio de degradabilidade do substrato no frasco de alimentação foram realizados por meio de análises de DQO e formaldeído em amostras coletadas na entrada do reator durante 3 dias seguidos.

Os experimentos foram realizados com o aumento progressivo da concentração de formaldeído, iniciando-se com cerca de 31,6 mg/L e chegando-se a cerca de 1104,4 mg/L. Os incrementos na concentração de formaldeído foram efetuados após a estabilização do sistema em cada condição.

O reator foi operado por cerca de 210 dias em ciclos de 8 horas, consistindo de 3 bateladas seqüenciais por dia. Em cada ciclo de operação, o reator foi alimentado com um volume aproximado de 4,2 litros de água residuária sintética durante 7 min, e descarregado por mais 7 min após 7 horas e 45 min de reação. Após o esvaziamento do reator, foi estabelecido um intervalo de tempo de 1 min como segurança no sincronismo de operação das duas bombas usadas para alimentação e descarga, controladas por temporizadores, para então, o próximo ciclo ser reiniciado.

O reator foi monitorado ao longo de uma batelada do dia. Durante a alimentação da batelada uma amostra do afluente foi coletada na mangueira de alimentação na entrada do reator para as determinações das variáveis monitoradas. Logo após a alimentação, a saída de gases foi fechada para que se pudesse efetuar a análise da composição dos gases por cromatografia, feita 15 minutos antes do início do descarte. Durante o descarte, uma nova amostra foi coletada, no final da mangueira de descarte, para realizar as mesmas determinações feitas no afluente. A coleta de amostras foi realizada em frascos erlenmeyer, e as amostras foram determinadas imediatamente após a coleta, com exceção das análises cromatográficas para as quais as amostras foram congeladas e analisadas posteriormente.

Para cada concentração de formaldeído estudada o reator foi operado durante tempo suficiente para garantir o alcance da estabilidade operacional. Após estabilização foram realizados perfis temporais de algumas variáveis de monitoramento ao longo de uma batelada e a concentração de formaldeído foi aumentada. Após cada condição de operação, amostras de

biopartículas de espuma de poliuretano foram retiradas do reator para análise microbiológica e análise de sólidos aderidos.

Durante a realização dos perfis, foram coletadas amostras em intervalos de tempo predefinidos ao longo do ciclo. Foram realizados perfis temporais das concentrações de formaldeído, metanol, ácido fórmico, DQO, pH, e ácidos voláteis. Os perfis objetivaram uma compreensão maior das rotas de degradação ao longo de um ciclo, além de permitirem a obtenção de parâmetros cinéticos de degradação da matéria orgânica.

Após obtenção dos perfis temporais, a condição de operação foi alterada com o aumento da concentração de formaldeído.

#### ***4.7 Destino final do efluente do reator e resíduos de análises***

Todos os resíduos das análises de determinação de formaldeído e DQO foram encaminhados para o Laboratório de Resíduos Químicos do Campus de São Carlos (LRQ). Como foi descrito no trabalho de Oliveira *et al.* (2004), o di-cloreto de *p*-fenilenodiamina utilizado na determinação de formaldeído trata-se uma substância tóxica, e foi armazenada, manuseada e descartada seguindo cuidados especiais exigidos na sua utilização. O efluente do reator continha concentrações muito baixas de formaldeído e foi lançado na rede interna do Campus após diluição, como realizado rotineiramente com os resíduos inócuos do laboratório.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

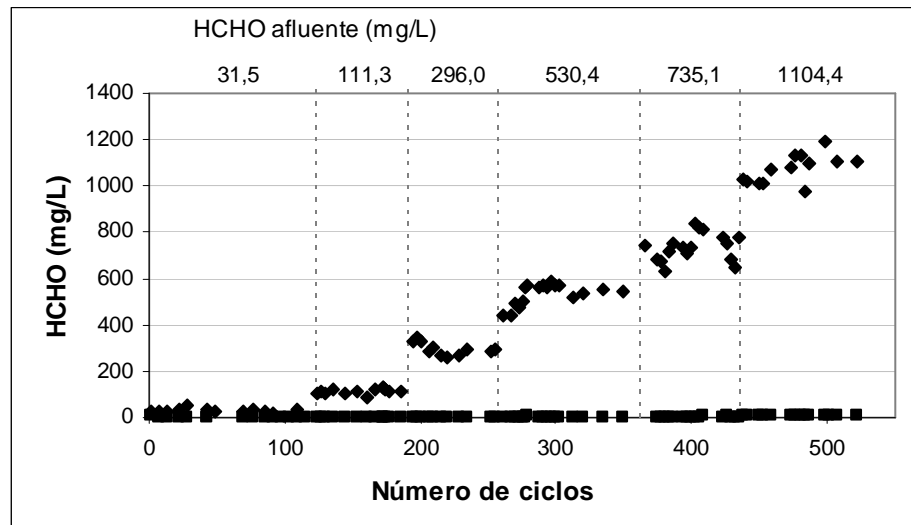
### 5.1 Remoção de Formaldeído e DQO

O reator anaeróbio foi operado durante 212 dias, totalizando 633 ciclos seqüenciais. Nesse período o reator foi submetido a concentrações afluentes de formaldeído variando de 31,6 a 1104,4 mg/L de formaldeído, como pode ser observado na Tabela 3. Os testes de degradabilidade do substrato no frasco de alimentação não indicaram alteração do substrato na entrada do reator.

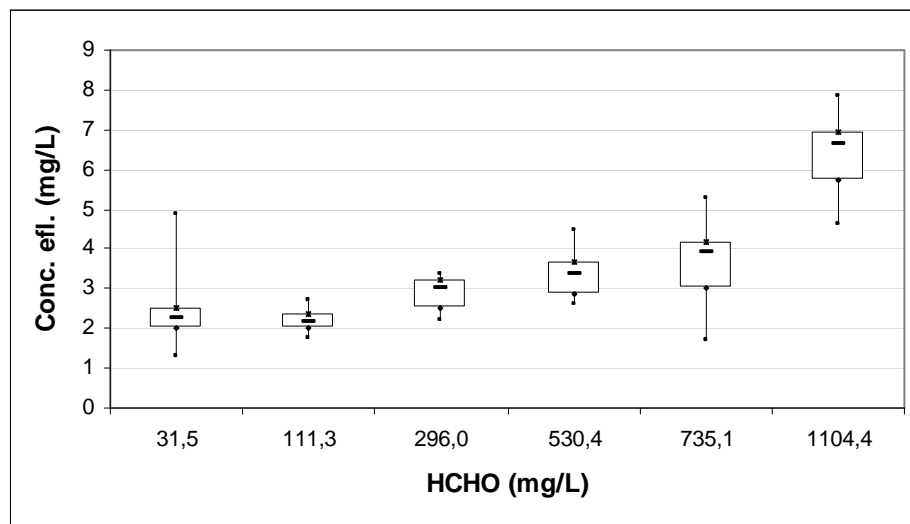
**Tabela 3 - Estatísticas básicas das concentrações afluentes de formaldeído**

Média (mg/L)	Desvio Padrão	Tempo de operação (ciclos)	Número de Observações	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Mediana (mg/L)
31,6	8,7	115	14	18,3	54,5	30,1
111,3	10,9	74	13	89,1	126,9	112,2
296,0	26,9	66	11	259,3	342,5	289,8
530,4	50,4	57	14	440,9	585,0	564,2
735,1	59,4	126	17	633,7	835,9	737,5
1104,4	130,8	198	17	973,8	1490,2	1080,3

A Figura 2 apresenta as concentrações de formaldeído medidas durante toda operação do reator. O reator apresentou excelente estabilidade na remoção de formaldeído durante todos os ciclos seqüenciais monitorados. Mesmo quando a concentração afluente de formaldeído foi aumentada até 1104,4 mg/L, a concentração do composto no efluente sempre esteve abaixo de 8 mg/L, como pode ser observado na Figura 3. Esta Figura indica, ainda, que as concentrações do tóxico no efluente apresentaram pequena variabilidade. Para concentrações afluentes de formaldeído de 31,6 a 530,4 mg/L, as concentrações efluentes estiveram quase sempre dentro da faixa de 2 a 4 mg/L de formaldeído. No entanto, as concentrações de formaldeído no efluente sofreram ligeiro aumento quando as concentrações alimentadas ao reator foram da ordem de 735,1 a 1104,4 mg/L. A concentração média na saída do reator durante todo o período de operação foi equivalente a 3,18 mg/L de formaldeído.

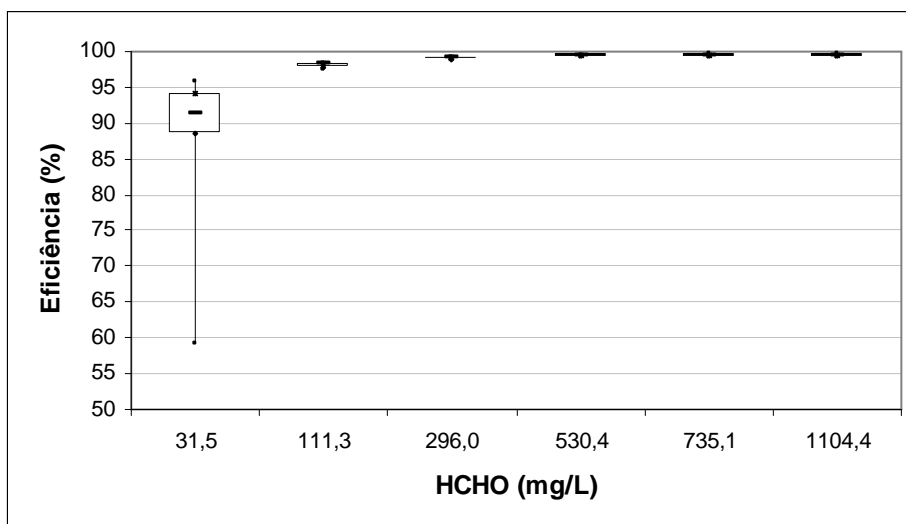


**Figura 2 - Variação das concentrações afluente (◆) e efluente (■) de formaldeído ao longo da operação do reator**



**Figura 3 - Variação das concentrações efluentes de formaldeído em cada condição de operação**

A Figura 4 mostra a variação da eficiência de remoção de formaldeído em cada condição de operação do reator. Pode-se perceber que para concentrações a partir de 296,0 mg/L de formaldeído, o reator apresentou remoção consistente de formaldeído superior a 99%, com variabilidade praticamente nula. Nos primeiros ciclos sequenciais, quando o reator operou com concentração inicial de 31,5 mg/L, pode ser observado um período de instabilidade em relação à remoção de formaldeído, de aproximadamente 115 ciclos sequenciais, com grande variabilidade na eficiência de remoção. Esse período pode ser relacionado à ativação e adaptação da biomassa no início de operação do reator. Dessa forma, a primeira condição de operação foi considerada a etapa de partida do reator.



**Figura 4 – Variação da eficiência de remoção de formaldeído em cada condição de operação**

Com relação à DQO, o reator foi submetido a concentrações afluentes médias de 78 a 1415 mg O<sub>2</sub>/L. A Tabela 4 apresenta as concentrações afluentes médias de DQO e parâmetros estatísticos básicos.

**Tabela 4 - Estatísticas básicas das concentrações afluentes de DQO**

Média (mg/L)	Desvio Padrão	Número de Observações	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Mediana (mg/L)
78	18	15	51	115	75
180	16	14	155	204	183
516	13	11	487	532	518
856	30	14	828	933	849
1077	29	15	1046	1131	1061
1415	42	13	1362	1525	1421

A variação da DQO afluente e efluente durante a operação do reator é apresentada na Figura 5. Ao contrário da remoção de formaldeído, desempenho insatisfatório foi observado na remoção de DQO. Para concentrações superiores a 111,3 mg/L, de formaldeído foram registrados acúmulos consideráveis de matéria orgânica, como pode ser observado na Figura 5 e Figura 6. A Figura 6 mostra a variação de matéria orgânica no efluente em cada condição de operação. Pode-se perceber que na medida em que a concentração de formaldeído foi elevada nas várias condições de operação do reator, o acúmulo de matéria orgânica foi crescente,

ultrapassando os limites impostos no padrão de lançamento pela legislação brasileira, e alcançando valores superiores a 500 mg/L.

Apenas como exemplo, podem ser citados os padrões fixados pela legislação vigente no Estado de Minas Gerais preconizados pela DN COPAM nº 10/86 e pela alteração estabelecida pela DN COPAM nº 46/01. Segundo esses padrões as concentrações efluentes nas estações de tratamento de esgoto devem apresentar DQO e  $\text{DBO}_5$  inferiores a 90 mg/L e 60 mg/L, respectivamente, antes do lançamento em corpos receptores. De acordo com a alteração estabelecida pela DN COPAM 46/01, os limites para  $\text{DBO}_5$  e DQO poderão ser ultrapassados, em situações nas quais estudos de autodepuração de corpos d'água receptores comprovarem que os padrões de qualidade serão resguardados e o sistema de tratamento reduzir a carga poluidora dos efluentes, em termos de  $\text{DBO}_5$  e DQO em, no mínimo, 60%, especificamente para esgotos domésticos e chorumes de aterros sanitários.

A Figura 7 mostra que a remoção de DQO se manteve em torno de 70% quando o reator foi alimentado com concentrações de formaldeído de 111,3 a 1104,4 mg/L. O aumento da concentração de formaldeído parece não ter tido influência na remoção de DQO. Uma pequena redução na remoção de DQO foi observada quando concentrações em torno de 1000 mg/L foram aplicadas.

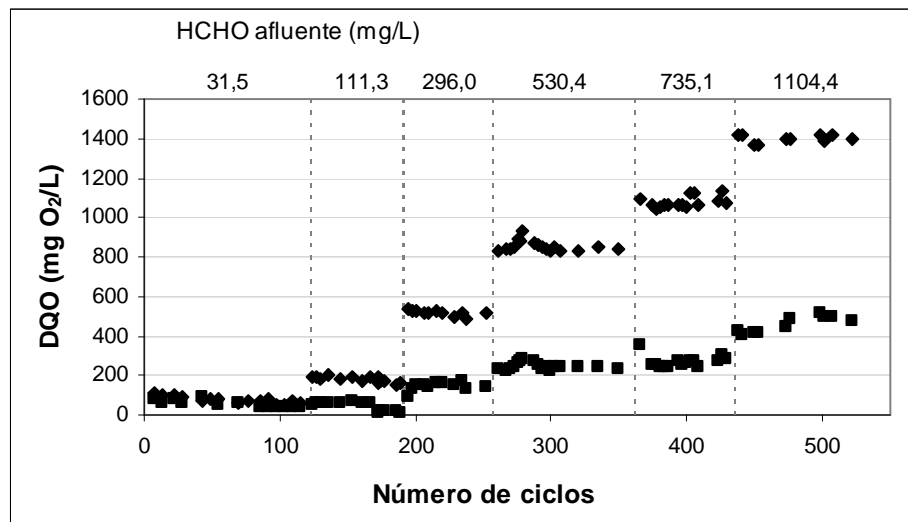


Figura 5 - Variação da DQO afluente (◆) e efluente (■) ao longo da operação do reator

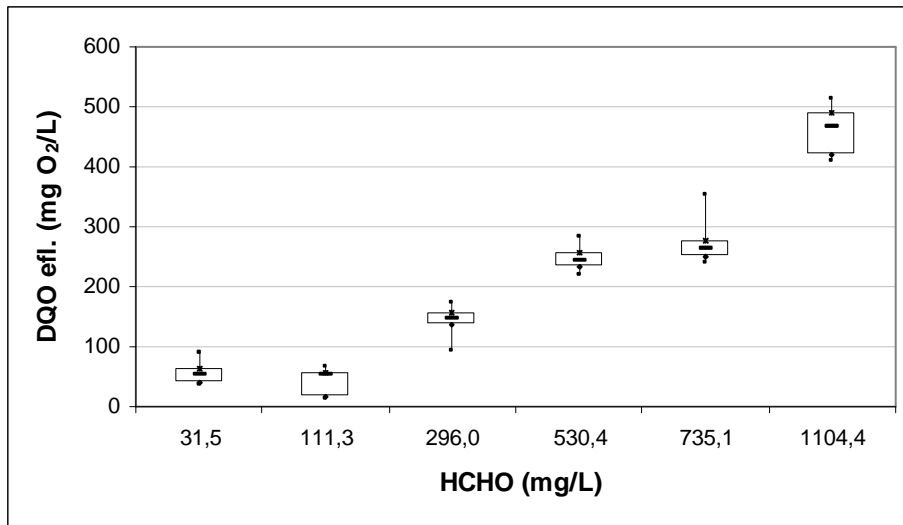


Figura 6 - Variação de matéria orgânica no efluente em cada condição de operação

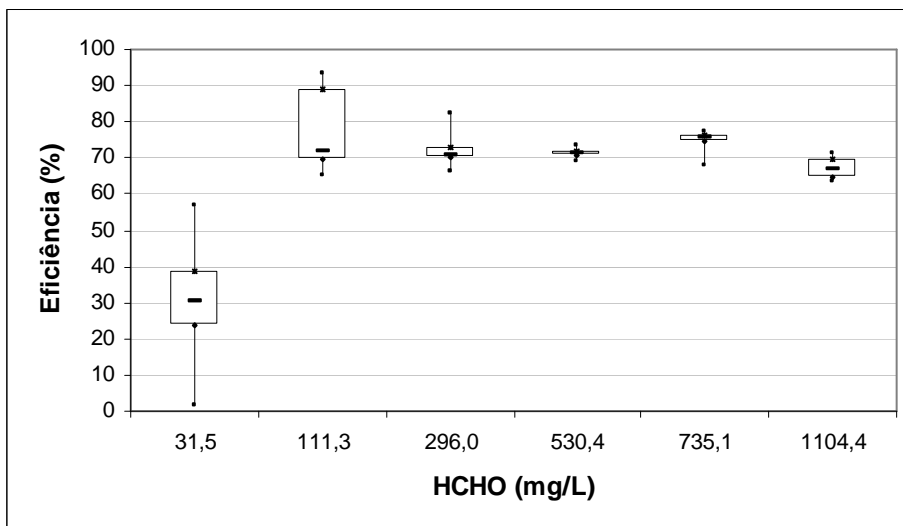
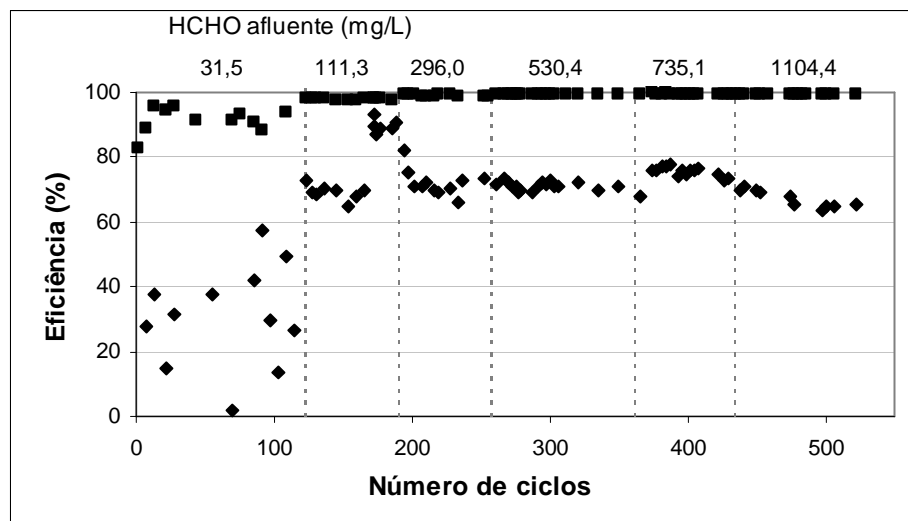


Figura 7 - Variação da eficiência de remoção de DQO em cada condição de operação

A Figura 8 apresenta uma comparação das eficiências de remoção de formaldeído e DQO ao longo do experimento. Embora o formaldeído tenha sido quase completamente removido do sistema, um percentual considerável de matéria orgânica foi detectado na DQO efluente, e será discutido em itens subsequentes neste trabalho. A instabilidade observada durante os primeiros 115 ciclos reflete a fase inicial de partida do reator. É possível que as oscilações observadas durante a partida do reator estejam relacionadas à relação substrato/biomassa, pois no início do experimento o sistema operou com pequena concentração de substrato que pode ter sido insuficiente para a elevada concentração de biomassa presente no reator.





**Figura 8 - Variação da eficiência de remoção de formaldeído (■) e DQO (◆) ao longo da operação do reator**

Os resultados apresentados são semelhantes aos relatados por Oliveira *et al.* (2004) em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF). O RAHLF também apresentou baixas concentrações de formaldeído no efluente, com valores médios variando de 2,73 a 3,79 mg/L. Com os acréscimos de formaldeído na alimentação do reator, também foi observado incremento de DQO no efluente, entretanto, a remoção de DQO relatada por Oliveira *et al.* (2004) foi superior à alcançada no sistema em batelada. O reator contínuo apresentou eficiência de remoção de DQO média de 92% quando alimentado com concentrações a partir de 175,9 mg/L de formaldeído.

Outros autores também relataram a obtenção de efluentes com baixas concentrações de formaldeído e residual de matéria orgânica. Em alguns trabalhos foram encontrados indícios de inibição na remoção de DQO, entretanto a remoção de formaldeído ainda permaneceu alta.

Lu e Hegemann (1998) alcançaram 70% de remoção de DQO em culturas em batelada, quando a concentração de 10 mg/L de formaldeído foi aplicada. Entretanto, com o aumento das doses de formaldeído tanto a remoção de DQO quanto a de formaldeído foram inibidas. Quando a concentração de formaldeído foi de 400 mg/L, a remoção de formaldeído foi superior a 90% e a redução de DQO foi de apenas 20%. Para a dose de 3000 mg/L apenas 14% de remoção de formaldeído foi atingida e não houve remoção de DQO. Omil *et al.* (1999) citaram completa degradação de formaldeído em estudos de biodegradabilidade, com redução a cerca de 24% quando concentrações de formaldeído equivalentes a 280 mg/L foram utilizadas.

Em reatores contínuos, Vidal *et al.* (1999) relataram eficiência de remoção de DQO de 90 a 95%, e concentrações de formaldeído abaixo de 50 mg/L detectadas no efluente quando a alimentação continha até 0,95 g/L de formaldeído. Zoutberg e de Been (1997) citaram alcance de 98% de remoção de DQO e concentrações efluentes de formaldeído de 20 mg/L. Ao contrário desses trabalhos, Eiroa *et al.* (2005) obtiveram concentrações efluentes sempre inferiores a 2,8 mg/L de formaldeído em reator UASB submetido a 1505 mg/L de formaldeído, operando em condições anóxicas, enquanto Qu e Bhattacharya (1997) relataram concentração efluente abaixo de 1 mg/L de formaldeído em quimiostato alimentado com 1110 mg/L. Hidalgo *et al.* (2002) revelaram um remanescente de 46% de matéria orgânica não identificada em seu estudo com uma cultura aeróbia de *Rhodococcus erythropolis*. Eiroa, Kennes e Veiga (2004) relataram concentrações efluentes inferiores a 10,3 mg/L em reator anóxico alimentado com até 5000 mg/L de formaldeído e uma pequena parcela da DQO afluente esteve presente no efluente (12,7%).

Oliveira (2001) apresentou em seu trabalho a variação temporal da relação entre as concentrações de DQO e formaldeído afluente e efluente. Em seu estudo, a relação afluente manteve-se estável em torno de 1,7, e no caso da relação efluente houve crescimento gradual, até a concentração afluente de 808 mg/L de formaldeído, alcançando valores médios de  $26 \pm 9$  mg/L. A mesma observação foi constatada neste trabalho, com uma variação ainda mais expressiva do aumento da relação no efluente, que apresentou grande instabilidade, como pode ser observado pela Figura 9. Como no trabalho de Oliveira (2001), a relação DQO/formaldeído no afluente também esteve em torno de 1,7, entretanto a mesma relação no efluente apresentou grande variação, alcançando valores acima de 100. Essa variação é devida praticamente ao aumento de DQO no efluente, uma vez que a concentração de formaldeído permaneceu quase constante. Foram encontradas concentrações de ácidos voláteis no efluente que justificariam o incremento de DQO, como será discutido posteriormente.

Oliveira (2001) detectou concentrações efluentes de DQO acima de 100 mg/L quando o reator contínuo foi alimentado com concentrações de formaldeído a partir de 808 mg/L. Entretanto, a relação DQO/formaldeído não pôde ser explicada pelas concentrações de ácidos no efluente, uma vez que essas quantidades foram muito baixas.

Omil *et al.* (1999) obtiveram uma operação estável trabalhando com uma taxa de carregamento orgânico de cerca de 6 g DQO/L.d, e com uma razão DQO/formaldeído de 1,4 no tratamento contínuo de uma solução de glicose e formaldeído. Esses autores não relataram ocorrência de matéria orgânica residual.

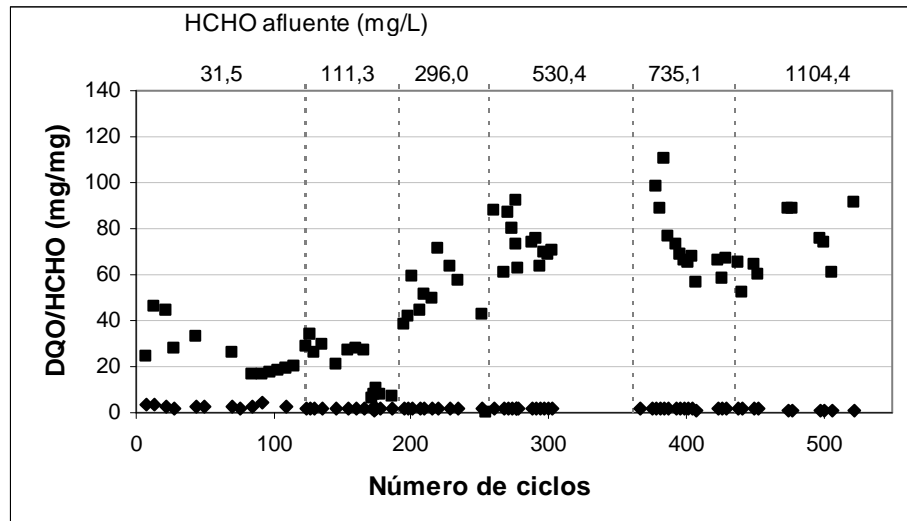


Figura 9 - Variação temporal da relação DQO/formaldeído afluente (◆) e efluente (■)

Perfis temporais indicaram que a degradação de formaldeído ocorre logo nas primeiras horas de batelada e após esse tempo a remoção de DQO permanece praticamente constante, sugerindo a presença de compostos recalcitrantes, ou de difícil degradação ou ainda, que um longo tempo de adaptação da biomassa pode ser necessário até que se inicie a degradação dos compostos gerados na transformação do formaldeído. A Figura 10 mostra um perfil temporal do reator submetido a 735,1 mg/L de formaldeído. Nessa condição toda degradação ocorreu nas primeiras 4 horas de operação e um grande acúmulo de matéria orgânica permaneceu constante nas 4 horas restantes. Perfis muito semelhantes foram encontrados em todas as concentrações de formaldeído estudadas.

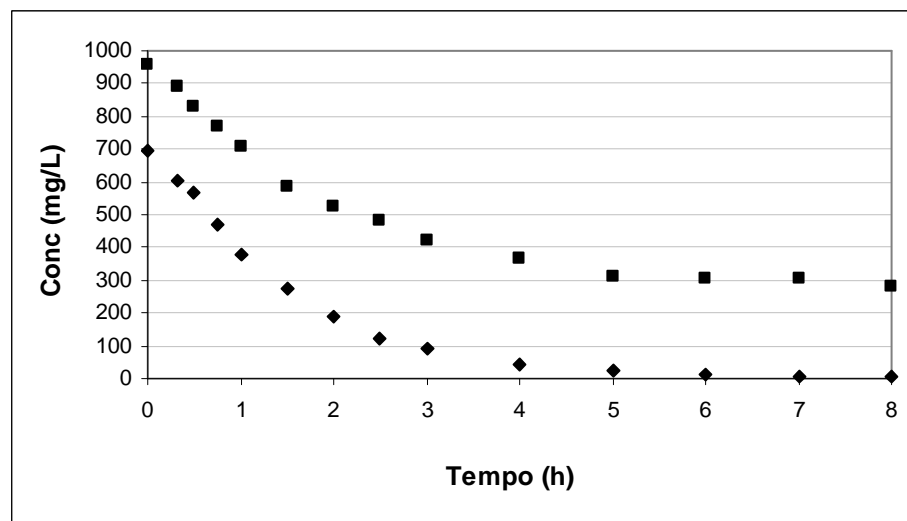


Figura 10 - Perfis temporais da degradação de formaldeído (◆) e DQO (■)

Apenas para fins de comparação com o trabalho de Oliveira (2001) foram calculadas cargas de DQO e formaldeído. As cargas removidas em função das cargas aplicadas são apresentadas na Figura 11 e na Figura 12. Foi observada a mesma tendência linear encontrada no trabalho de Oliveira (2001), indicando que a capacidade limite de remoção do sistema não foi alcançada com as concentrações afluentes aplicadas.

A carga de formaldeído média aplicada neste trabalho, quando o reator operou com concentrações afluentes médias de 1101, 4 mg/L de formaldeído, foi equivalente a 3445,2 mg/L.d, valor superior ao encontrado por Oliveira (2001). A carga orgânica aplicada por Oliveira (2001), equivalente a 2316,0 mg/L.d, já havia sido superior aos demais sistemas contínuos relatados na literatura.

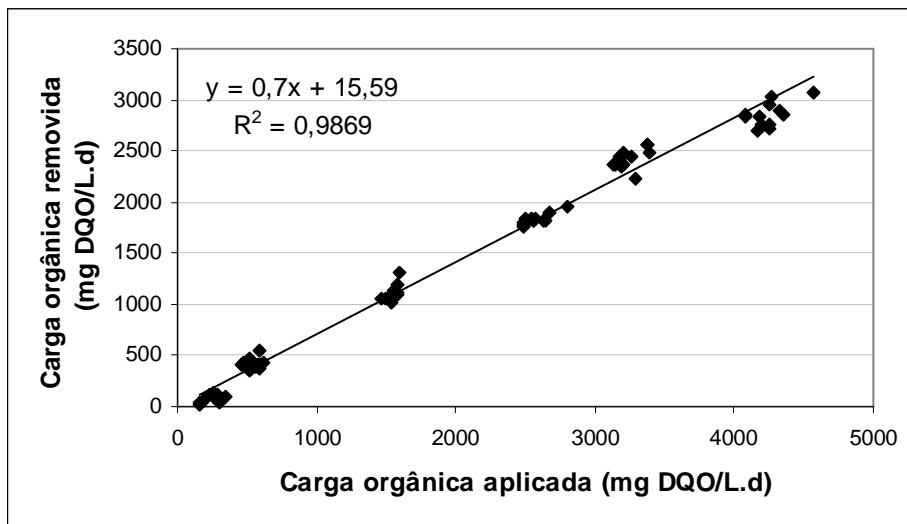


Figura 11 - Variação da carga orgânica de DQO aplicada em função da carga orgânica removida

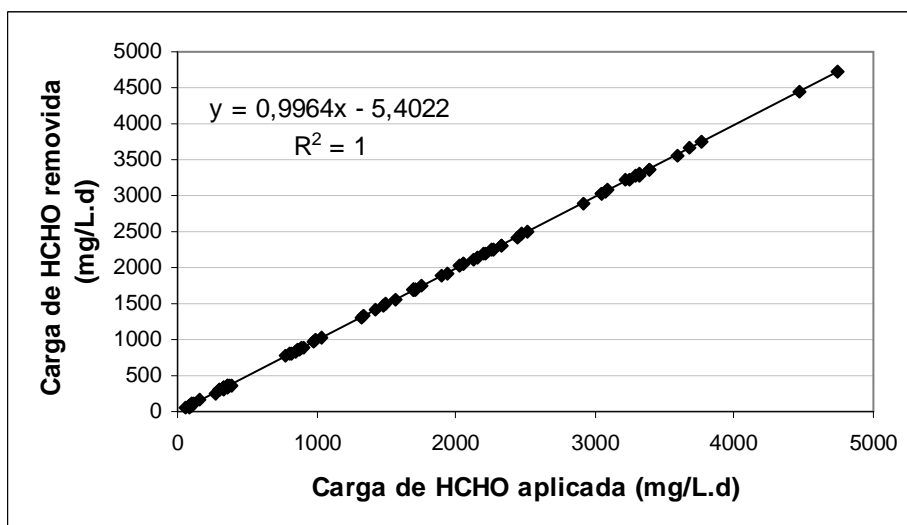
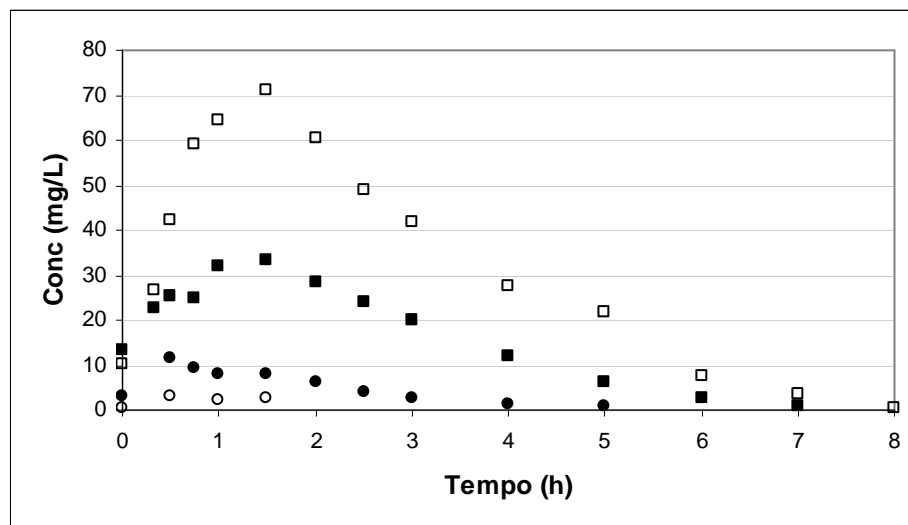


Figura 12 - Variação da carga orgânica de formaldeído aplicada em função da carga orgânica removida

## 5.2 Ocorrências de Ácido Fórmico e Metanol

Determinações de ácido fórmico e metanol foram realizadas a fim de se investigar a rota de degradação anaeróbia do formaldeído e averiguar se os subprodutos dessa degradação poderiam estar sendo acumulados no sistema. Em amostras coletadas na saída do reator não foi detectada a presença de ácido fórmico. Metanol somente foi detectado em baixas concentrações (6 a 10 mg/L), quando o reator foi operado com concentrações de formaldeído a partir de 500 mg/L.

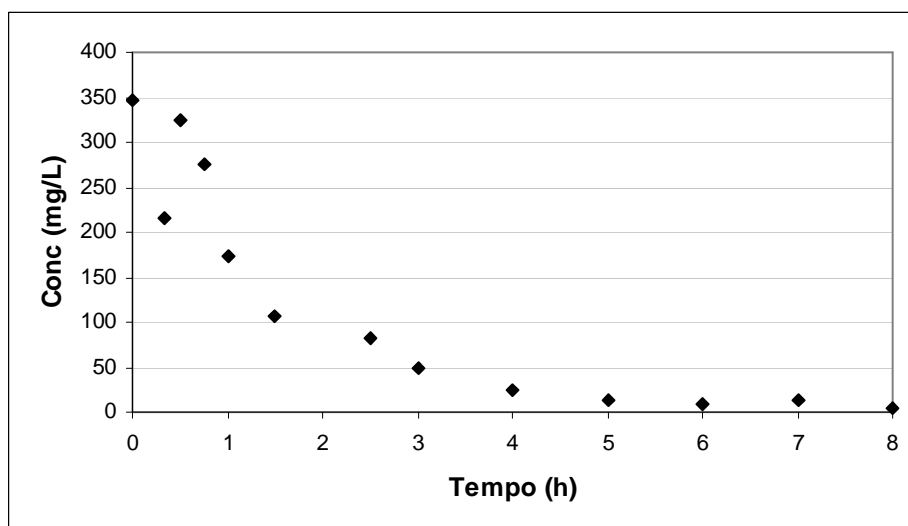
Nos perfis temporais ficou nítida a transformação imediata do formaldeído em ácido fórmico, tão logo o meio de alimentação entrou em contato com a biomassa, comprovando investigações realizadas por outros autores (Gonzalez-Gil *et al.*, 2000; Adroer *et al.*, 1990). Como pode ser observado na Figura 13, o ácido formado foi removido em poucas horas quando baixas concentrações de formaldeído foram usadas. Entretanto, com o aumento das concentrações de formaldeído, o ácido fórmico permaneceu mais tempo no sistema, sendo completamente removido entre 7 e 8 horas.



**Figura 13 - Distribuição temporal da concentração de ácido fórmico ao longo do ciclo para alimentações equivalentes a (○)111, (●) 296, (■) 530 e (□) 1104 mg/L de formaldeído**

Um perfil atípico de ocorrência de ácido fórmico observado quando o reator foi submetido a 735,1 mg/L de formaldeído pode ser visto na Figura 14. Nesse perfil altas concentrações de ácido fórmico (350 mg/L) foram encontradas logo no primeiro ponto de coleta, o ponto zero, equivalente a apenas 3 minutos após o enchimento do reator. Vale ressaltar que não havia ácido fórmico no meio de alimentação, não tendo esse composto sido

detectado em nenhuma amostra afluente analisada. Isso significa que essas concentrações foram detectadas imediatamente após a entrada do meio de alimentação no reator.



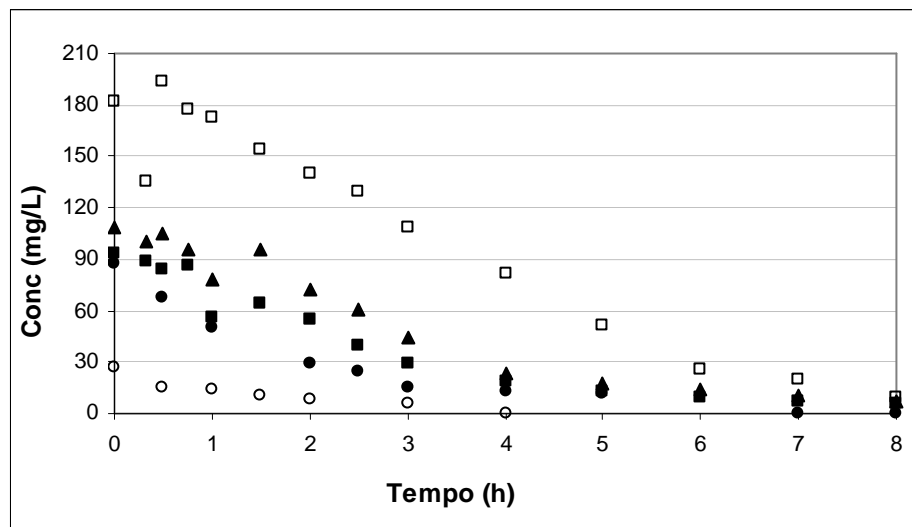
**Figura 14 - Distribuição temporal da concentração de ácido fórmico ao longo do ciclo para alimentações equivalentes 735,1 mg/L de formaldeído**

Apesar das concentrações de ácido fórmico observadas nesse perfil terem sido muito superiores às demais, o ácido foi completamente degradado após 5 horas de ciclo. Entretanto, a distribuição das concentrações de ácido fórmico ao longo desse perfil se assemelha ao comportamento observado em perfis realizados com baixas concentrações de formaldeído, até 296 mg/L, quando o ácido gerado no primeiro ponto foi consumido progressivamente até desaparecer do sistema. Nos perfis realizados com 530 e 1104 mg/L de formaldeído, a concentração de ácido fórmico detectada no primeiro ponto do perfil aumentou até atingir um valor máximo, em cerca de uma hora e meia de experimento, e a partir daí é observada remoção, até completa degradação (Figura 13).

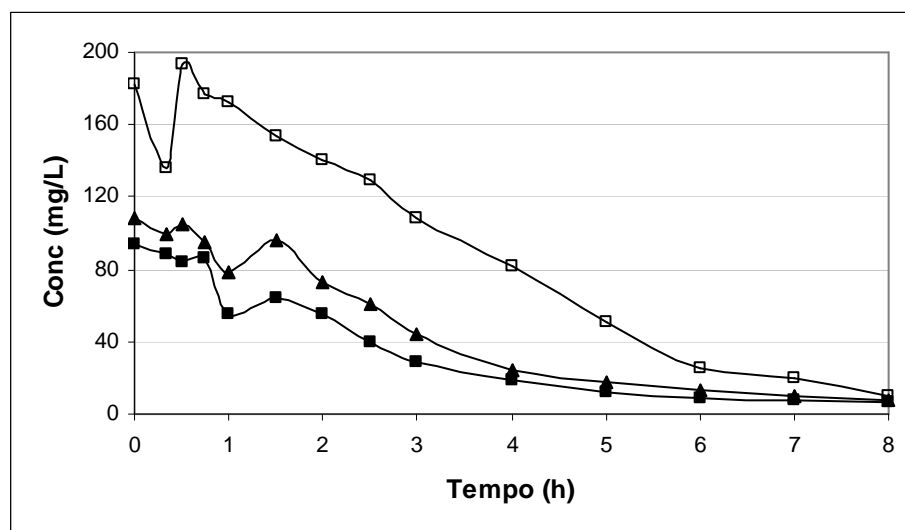
Os resultados obtidos nos perfis temporais de metanol não são muito claros quanto à produção desse composto. A Figura 15 apresenta a distribuição das concentrações de metanol observadas durante todos os perfis. Nessa Figura pode-se perceber que há uma queda progressiva nas concentrações de metanol ao longo do ciclo. Como o metanol está presente na alimentação não é possível confirmar a presença desse composto na rota de degradação por meio dos perfis obtidos. É possível que tenha ocorrido um balanço entre produção e consumo desse composto de forma que nenhum pico de produção foi detectado.

Um detalhe dos perfis de concentrações de metanol para experimentos com concentrações iniciais de formaldeído de 530 a 1104 mg/L é mostrado na Figura 16. As

concentrações de metanol medidas no afluente são ligeiramente superiores às concentrações coletadas no tempo zero. Esses perfis apresentaram um ponto de queda nas concentrações de metanol especialmente mais pronunciado em 15 minutos (1104 mg/L) e 1 hora (530 e 735 mg/L), a partir do qual ocorre com um ligeiro aumento das concentrações seguido de queda progressiva até o fim do ciclo. Esse ponto poderia estar relacionado ao consumo do metanol presente na alimentação, considerando-se que as velocidades de consumo do metanol como substrato e da sua produção a partir do formaldeído fossem diferentes, ou a erros experimentais de medida.



**Figura 15 - Distribuição temporal da concentração de metanol ao longo do ciclo para alimentações equivalentes a (○) 111, (●) 296, (■) 530, (▲) 735 e (□) 1104 mg/L de formaldeído**



**Figura 16 - Variação das concentrações de metanol da alimentação ao descarte para concentrações de formaldeído equivalentes a (■) 530, (▲) 735 e (□) 1104 mg/L**

### 5.3 Ocorrências de ácidos voláteis

A detecção de ácidos voláteis ao longo do reator contínuo estudado por Oliveira *et al.* (2004) motivou a busca por ocorrências de ácidos voláteis durante a degradação de formaldeído, buscando assim, maior entendimento da rota de degradação desse composto. Análises cromatográficas indicaram a presença de ácidos voláteis no efluente quando o reator foi submetido a concentrações de formaldeído a partir de 296 mg/L. Foram detectadas baixas concentrações de ácidos isobutírico, butírico, isovalérico, valérico e capróico, e concentrações consideráveis de ácido acético e propiônico, que predominaram no sistema. A Figura 17 apresenta os ácidos encontrados em baixas concentrações no efluente, inferiores a 4 mg/L. As concentrações de ácidos acético e propiônico podem ser observadas na Figura 18. O acúmulo desses ácidos ganha maior magnitude nas concentrações de 1104 mg/L de formaldeído, alcançando valores superiores a 200 mg/L de ácido acético e 100 mg/L de propiônico. A presença de ácidos voláteis confirma resultados obtidos por Oliveira *et al.* (2004), sugerindo que a rota de degradação anaeróbica do formaldeído possa passar por etapas ainda não elucidadas na literatura. No trabalho de Oliveira *et al.* (2004) baixas concentrações de ácido acético foram encontradas no efluente, 20,4 e 9,3 mg/L, quando o reator foi alimentado com concentrações de formaldeído de 989,2 e 1158,6 mg/L, respectivamente. Em amostras coletadas ao longo do comprimento do reator também foram encontradas baixas concentrações de ácidos propiônico, isobutírico, e isovalérico.

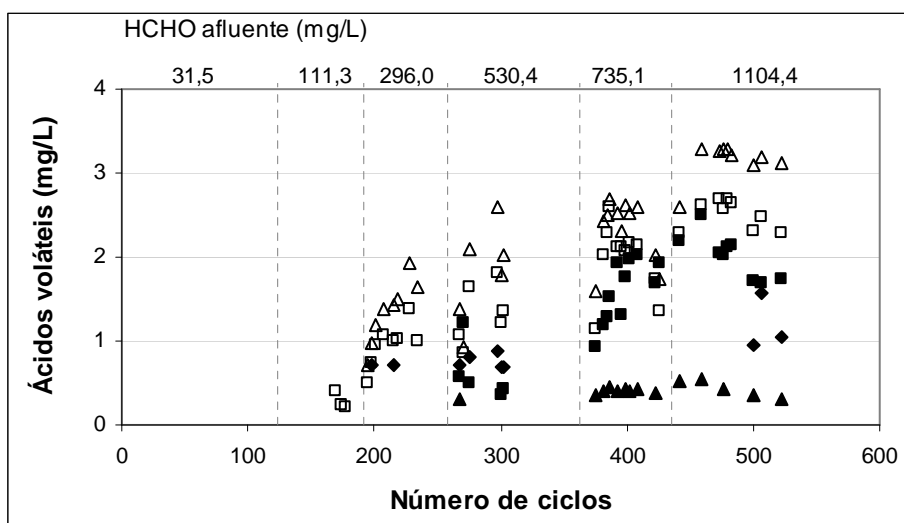


Figura 17 - Concentração de ácidos (◆) capróico, (Δ) isovalérico, (▲) valérico, (□) isobutírico, e (■) butírico



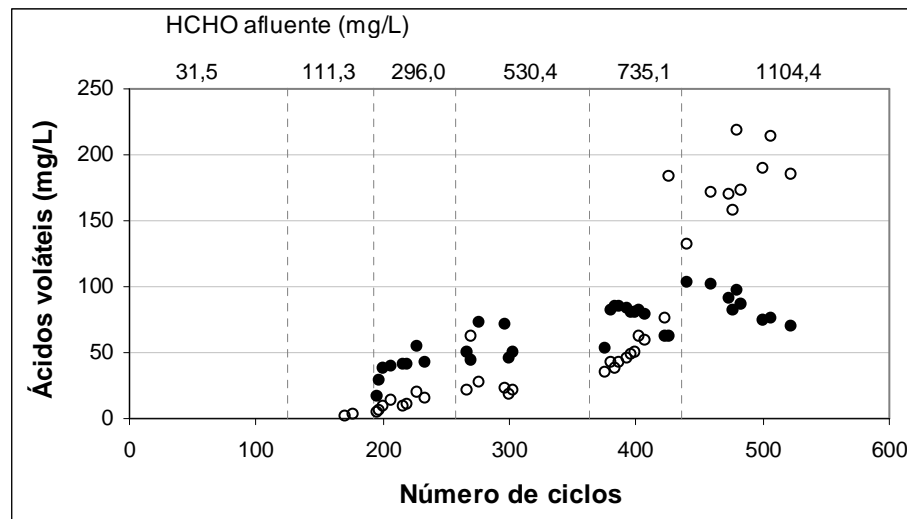


Figura 18 - Concentração de ácidos acético (○) e propiônico (●)

Perfis temporais das concentrações de ácidos voláteis podem ser observados na Figura 19. Os perfis temporais indicaram que a produção dos ácidos ocorreu principalmente nas primeiras quatro horas de ciclo, e a partir desse tempo as concentrações tenderam a se manter estáveis.

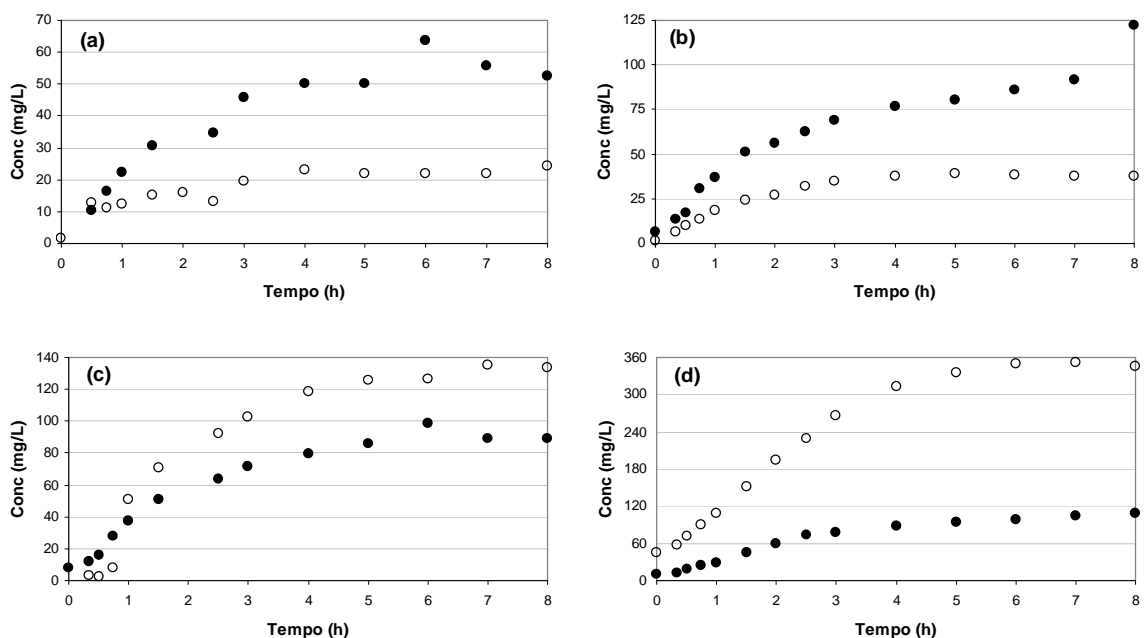


Figura 19 - Perfis temporais das concentrações de ácido acético (○) e propiônico (●) relativos às alimentações de 296 (a), 530 (b), 735 (c), e 1104 mg/L de formaldeído (d)

Assim, esses ácidos podem ser associados à DQO residual detectada nas amostras efluentes, que também permaneceu estável durante as quatro horas finais do ciclo. Da mesma

forma, o período de produção dos ácidos coincide com o período de transformação de formaldeído, indicando que os ácidos poderiam ter participação na rota metabólica de degradação do formaldeído. Ainda na Figura 19 é possível perceber que nos perfis realizados com 296 e 530 mg/L de formaldeído foram observados maiores acúmulos de ácido propiônico que de acético, diferentemente dos perfis de 735 e 1104 mg/L de formaldeído, nos quais as maiores concentrações observadas são referentes ao ácido acético. A Figura 20 mostra que as quantidades acumuladas de ácido propiônico variaram muito pouco com as diferentes concentrações de formaldeído, enquanto que as de ácido acético apresentaram aumento em todas as concentrações. A conversão de ácido propiônico a ácido acético parece não ter ocorrido, uma vez que as concentrações desses compostos foram constantes até o final dos ciclos.

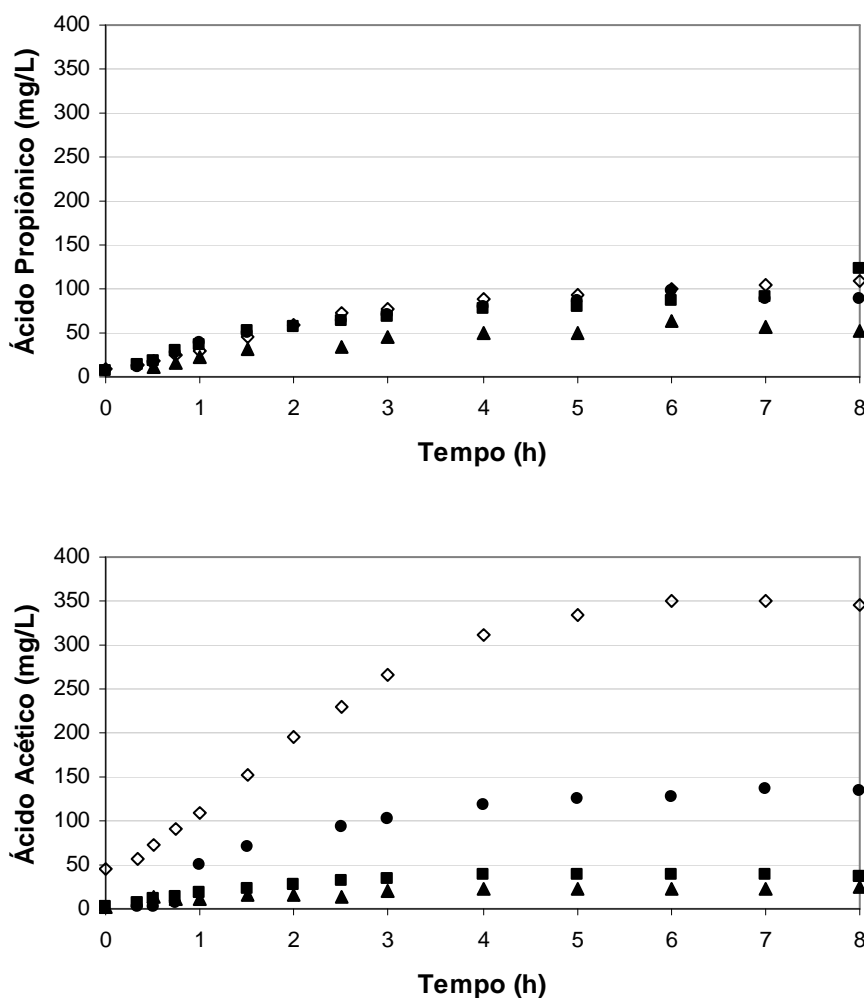


Figura 20 - Variação das concentrações de ácido acético e propiônico com as concentrações de 296 (▲), 530 (■), 735 (●) e 1104 mg/L de formaldeído (◊)

Omil *et al.* (1999), ao estudarem a degradação de formaldeído utilizando ácidos voláteis como co-substratos, perceberam que o formaldeído exerceu efeito inibidor na degradação dos ácidos, especialmente propionato e butirato.

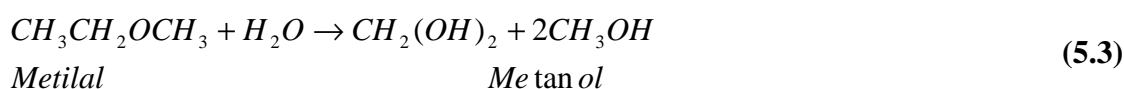
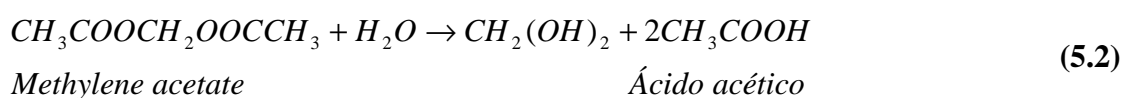
Oliveira *et al.* (2004) detectaram cerca de 231mg/L, de ácido acético em perfis espaciais ao longo do reator horizontal quando o reator foi alimentado com 1158,6 mg/L, de formaldeído. Para explicar a presença dos ácidos encontrados ao longo do reator, os autores levantaram a hipótese de que o metanol presente na solução de formalina poderia ter sido degradado rapidamente na entrada do reator, tornando o meio propício para a polimerização do formaldeído, já que o metanol é facilmente degradado em ambiente anaeróbio, e o formaldeído pode se polimerizar em solução aquosa na ausência de metanol. Isso explicaria o aparecimento dos ácidos voláteis como intermediários na degradação dos polímeros formados. Outra possibilidade seria a condensação aldólica que poderia explicar a formação de carboidratos de 6 carbonos.

Entretanto essa hipótese de polimerização pela ausência de metanol levantada por Oliveira *et al.* (2004) não pôde ser confirmada neste trabalho, uma vez que não houve rápido desaparecimento de metanol do sistema, com baixas concentrações desse composto sendo detectadas no efluente. Além disso, a busca por informações acerca dos polímeros de formaldeído levou ao entendimento de que a maioria desses polímeros trata-se de substâncias insolúveis na forma polimerizada, e que uma vez solubilizadas ocorre a despolimerização com formação de formaldeído.

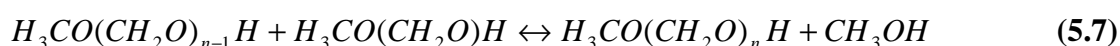
O polioximetileno, citado por Oliveira *et al.* (2004), também conhecido como paraformaldeído, trata-se do formaldeído polimerizado  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . Solúvel muito lentamente em água fria e mais prontamente solúvel em água quente com evolução de formaldeído (THE MERCK INDEX, 1996). Entretanto, os dados encontrados na literatura sobre a solubilidade do formaldeído e seus polímeros são escassos, contraditórios, e em sua maioria muito antigos (WALKER, 1931,1963; GRÜTZNER e HASSE, 2004). Segundo Walker (1931,1963), em soluções aquosas o formaldeído reage com a água para formar hidratos de fórmula geral  $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; a água encontra-se quimicamente combinada com as moléculas de formaldeído. O aldeído dissolvido está presente como uma mistura em equilíbrio do mono hidrato, metilenoglicol,  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , e uma série de hidratos poliméricos de baixa massa molecular, de fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ . A formação do metilenoglicol pela reação do formaldeído com água é apresentada na equação (5.1).



O estado de equilíbrio é determinado pela temperatura e conteúdo de formaldeído na solução (WALKER, 1931,1963; GRÜTZNER e HASSE, 2004), sendo que altas temperaturas e baixas concentrações de formaldeído favorecem o mono hidrato e baixas temperaturas e altas concentrações favorecem os hidratos poliméricos. Ainda, segundo Walker (1963), evidências químicas de que soluções de formaldeído contêm metilenoglicol podem ser encontradas no fato de que soluções de formaldeído são obtidas quando metileno acetato e metilal são hidrolisados, conforme pode ser observado nas equações (5.2) e (5.3).



Grützner e Hasse (2004) afirmam que em soluções aquosas, incluindo aquelas que contêm metanol, a concentração de formaldeído monomérico é baixa, devido à sua reação com água e metanol formando oligômeros chamados poli(oximetileno)glicóis ( $HO(CH_2O)_nH$ ) e poli(oximetileno)hemiformóis ( $H_3CO(CH_2O)_nH$ ) em soluções aquosas e metanólicas, respectivamente. Esses autores relatam que mesmo em concentrações moderadas de formaldeído, quantidades substanciais de oligômeros de cadeia longa são formadas. As equações (5.4) e (5.5) descrevem a solubilização do formaldeído em soluções aquosas e as equações (5.6) e (5.7) descrevem esse processo em soluções contendo metanol.



Se a concentração de formaldeído em solução for excessiva haverá precipitação dos oligômeros de cadeia longa na solução. Dessa forma, o metanol é responsável por conferir maior solubilidade às soluções de formaldeído devido à formação de oligômeros de cadeias mais curtas. Walker (1963) relata que a solução em água de polímeros lineares, como os

hidratos poliméricos, polioximetileno glicóis, é acompanhada por decomposição hidrolítica catalisada por álcalis e ácidos, e a solubilidade observada é uma medida desse processo de despolimerização. Enquanto que polímeros cíclicos, como trioxano e tetraoximetileno, dissolvem como polímeros gerando soluções verdadeiras. No entanto, dados de solubilidade de trioxano são raros na literatura (GRÜTZNER e HASSE, 2004).

Apesar do conhecimento restrito a cerca dos polímeros de formaldeído e suas soluções, pode-se justificar o aparecimento dos ácidos orgânicos encontrados neste trabalho, incluindo os compostos de cadeia longa relatados por Oliveira *et al.* (2004), a partir dos oligômeros presentes nas soluções de formaldeído. Supondo que as soluções de formaldeído contenham não apenas formaldeído monomérico, mas oligômeros solúveis, pode-se explicar a presença dos ácidos orgânicos como produtos de degradação desses oligômeros. Inicialmente pode-se pensar no trioxano como precursor desses produtos, entretanto é necessário que maiores investigações sejam realizadas quanto à possibilidade de formação desse polímero sob as condições estudadas neste trabalho.

#### **5.4 Variação temporal da conversão de formaldeído e formação de produtos**

A variação temporal da conversão de formaldeído e dos subprodutos gerados possibilitou, além da investigação de rotas, avaliar se o tempo de ciclo empregado foi adequado para o bom desempenho do reator. Os perfis temporais da degradação de formaldeído indicaram que a conversão foi praticamente completa em 4 horas e que um tempo de ciclo mais baixo poderia ter sido empregado do ponto de vista da remoção de formaldeído. Entretanto, alguns subprodutos gerados não puderam ser removidos durante as 8 horas de ciclo. Esses produtos foram formados durante as 4 horas iniciais do ciclo e permaneceram praticamente estáveis o restante do tempo, indicando que a biomassa anaeróbia submetida ao formaldeído não foi capaz de degradá-los.

Diversos autores, em estudos de atividade metanogênica com uso de co-substratos, relataram que após ser submetida ao formaldeído a biomassa perde parte da sua capacidade metanogênica com acúmulo de substrato no meio ainda que formaldeído tenha sido removido. É unânime nesses artigos a opinião de que o formaldeído é tóxico à biomassa anaeróbia, e que essa inibição é dependente da dosagem de tóxico e do tipo de substrato. É possível que a biomassa anaeróbia envolvida na degradação de formaldeído não perca a capacidade de degradar esse composto suportando dosagens superiores a 1 g/L, como já foi relatado na literatura, mas que a partir de certa concentração seja afetada em sua capacidade de degradar

os produtos gerados na transformação do formaldeído.

As Figuras 21 a 25 apresentadas a seguir mostram a conversão de formaldeído com o tempo em todas as condições experimentais. Nessas Figuras é possível perceber a formação e também a degradação dos subprodutos envolvidos. As concentrações de metanol e ácido fórmico medidas são baixas em relação à quantidade de formaldeído alimentado ao sistema. Esses produtos podem ter sido consumidos pelos microrganismos e transformados diretamente a metano e  $\text{CO}_2$ , ou participado de síntese química ou biológica justificando o aparecimento dos ácidos voláteis.

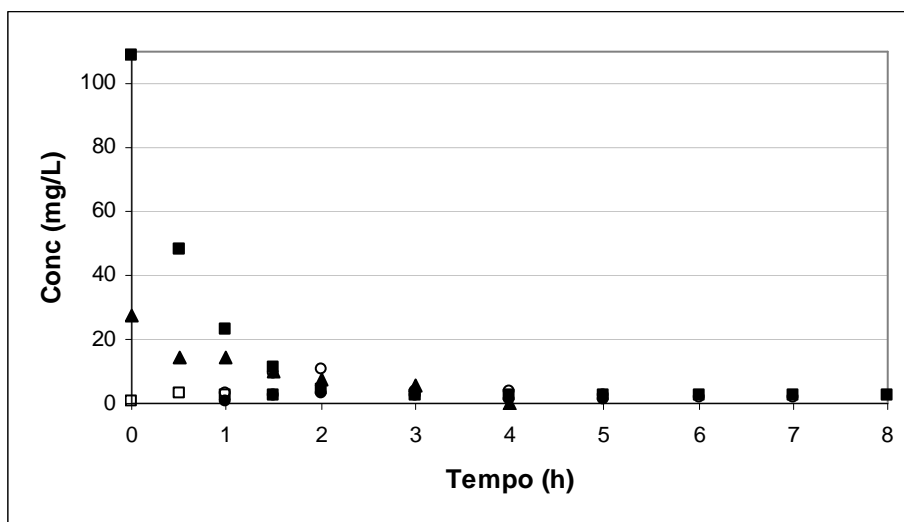


Figura 21 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 111,3 mg/L de formaldeído

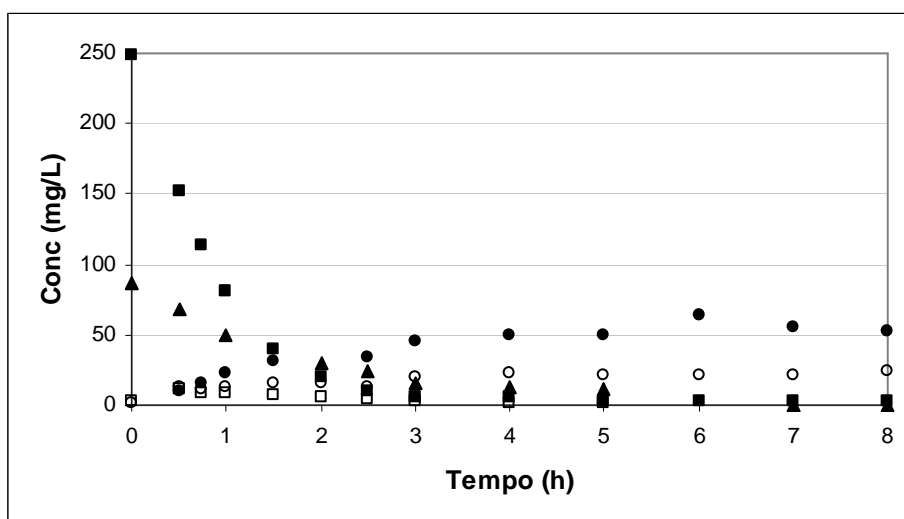


Figura 22 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 296,0 mg/L de formaldeído

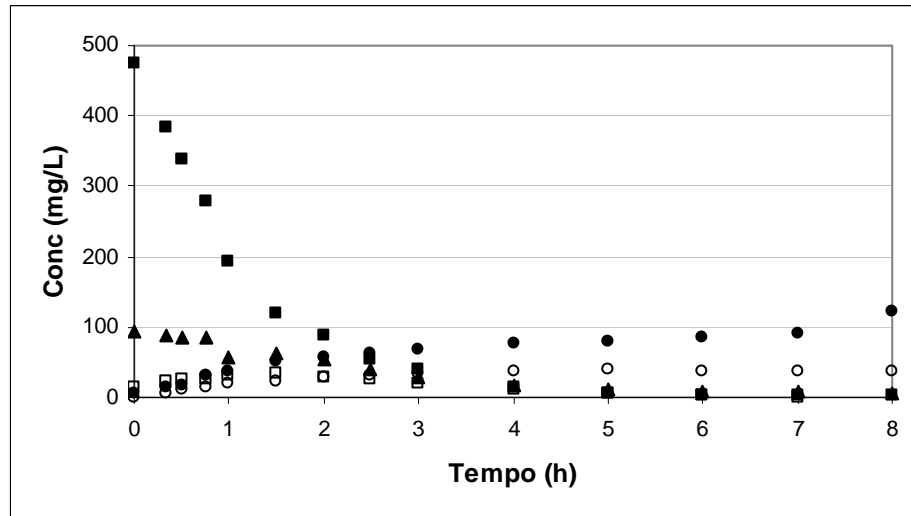


Figura 23 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 530,4 mg/L de formaldeído

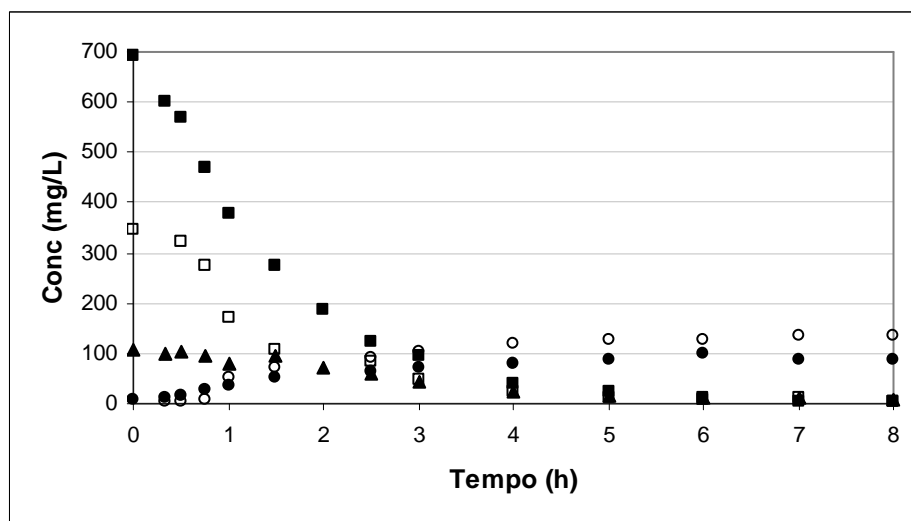
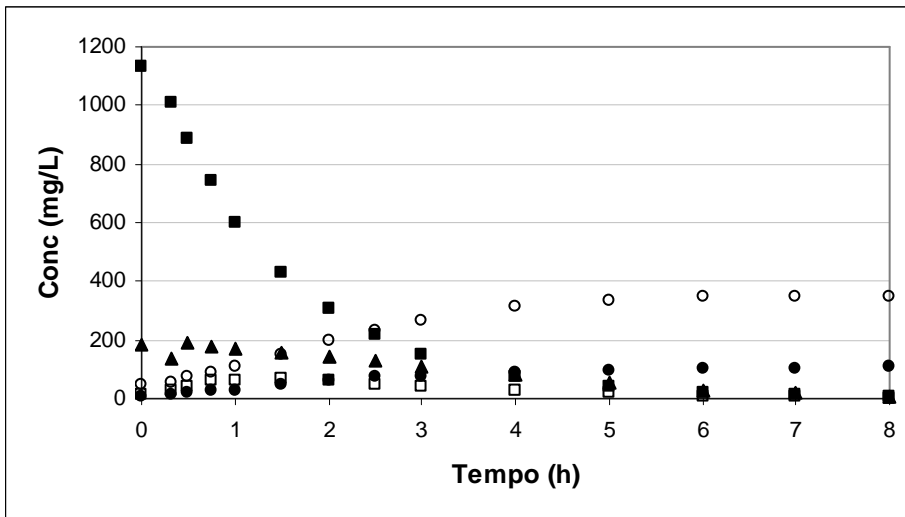
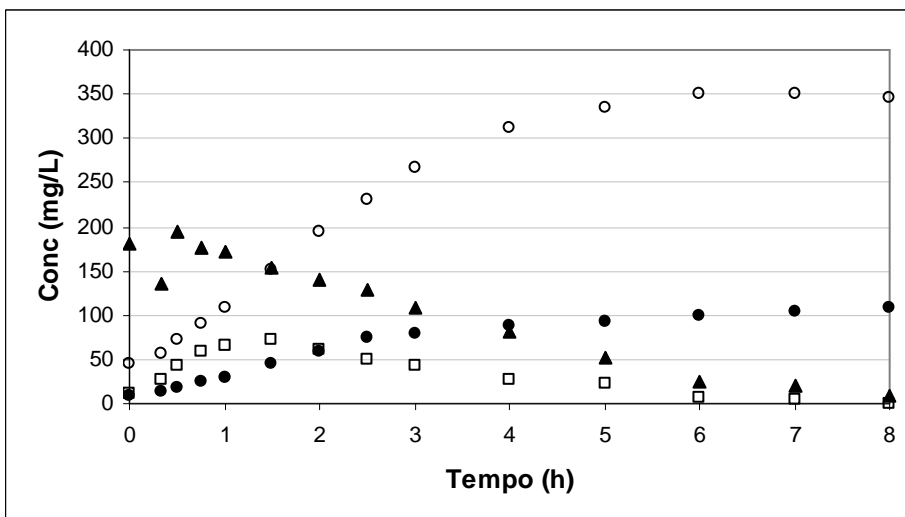


Figura 24 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 735,1 mg/L de formaldeído



**Figura 25 - Variação temporal das concentrações de formaldeído (■), metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 1104,4 mg/L de formaldeído**

Um detalhe dos produtos formados quando a alimentação continua em média 1104,4 mg/L de formaldeído é apresentada na Figura 26. Nessa Figura é possível observar que tanto o aparecimento de metanol e ácido fórmico quanto o surgimento de ácidos voláteis ocorrem logo no início do ciclo, e à medida que metanol e ácido fórmico vão sendo consumidos há aumento das concentrações dos ácidos acético e propiônico. Todas as concentrações de formaldeído estudadas apresentaram perfis semelhantes a este.



**Figura 26 - Variação temporal das concentrações de metanol (▲), ácido fórmico (□), ácido acético (○) e ácido propiônico (●) correspondentes à alimentação de 1104,4 mg/L de formaldeído**



### 5.5 Estimativa dos parâmetros cinéticos de degradação do formaldeído

Os parâmetros cinéticos de conversão de formaldeído foram estimados utilizando-se perfis temporais de formaldeído ao longo do ciclo, realizados em cada condição de operação. O modelo cinético de primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Os ajustes foram realizados com auxílio do *software Microcal Origin 5.0*<sup>®</sup>. O balanço de massa para o reator descontínuo é descrito nas equações (5.8) e (5.9).

$$(r_F) = -\frac{dC_F}{dt} = k_1 \cdot C_F \quad (5.8)$$

$$C_F = C_{F_0} \cdot e^{-k_1(t-t_0)} \quad (5.9)$$

Nessas expressões,  $r_F$  é a velocidade de conversão de formaldeído,  $k_1$  é a constante cinética aparente de primeira ordem,  $C_F$  é a concentração de formaldeído e  $t$  é o tempo de ciclo.

As velocidades específicas de consumo de substrato foram obtidas pela equação 5.10, onde  $C_X$  equivale à concentração de biomassa no reator expressa em mg SSV/L.

$$r_F' = \frac{r_F}{C_X} \quad (5.10)$$

As velocidades iniciais de conversão de formaldeído (baseadas nas concentrações de formaldeído no afluente), as constantes cinéticas aparentes obtidas e os respectivos coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Velocidades iniciais de conversão de formaldeído e constantes cinéticas de primeira ordem**

$C_F$ (mg/L)	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$r_F$ (mg/L.h)	$r_F'$ (mg FA/mgSV.h)
109	1,88	0,9976	204,92	0,009
248	1,11	0,9954	274,78	0,012
473	0,82	0,9938	385,50	0,017
694	0,61	0,9913	423,34	0,018
1130	0,62	0,9930	698,34	0,030

Foi observado que a constante de primeira ordem tende a decrescer com o aumento das concentrações de formaldeído. Embora aparentemente não tenha sido observada inibição na degradação de formaldeído, o decréscimo do valor da constante cinética com o aumento da concentração de formaldeído indica que algum tipo de inibição está ocorrendo sobre a biomassa.

Poucos dados foram encontrados na literatura sobre a cinética de conversão de formaldeído, e os poucos relatos existentes apontam diferentes modelos para a conversão de formaldeído. Qu e Bhattacharya (1997) e Oliveira *et al.* (2004) reportaram que a degradação do formaldeído seguiu o modelo de Monod, entretanto os parâmetros cinéticos citados por esses autores foram discrepantes. Leonova, Abramov e Karpukhin (1985) relatam que o efeito da concentração do substrato na degradação de formaldeído por *Pseudomonas fluorescens* pode ser descrito pela equação de Michaelis-Menten, a qual foi a base do Modelo de Monod, até a concentração de inibição, equivalente a 600 mg/L segundo os autores. Tanto Leonova *et al.* (1985) como Qu e Bhattacharya (1997) consideraram que a velocidade de degradação é inibida com o aumento da concentração inicial de formaldeído.

Segundo Gonzalez-Gil (2000) as velocidades de conversão de formaldeído seguem cinética de primeira ordem, e decrescem com o aumento da concentração inicial de formaldeído, provavelmente devido à desnaturação de algumas enzimas e co-fatores com o excesso de formaldeído. As constantes de primeira ordem encontradas por Gonzalez-Gil (2000) em diferentes concentrações iniciais de formaldeído são semelhantes às encontradas neste trabalho, como pode ser observado na Tabela 6. Coincidentemente, Pedersen e Pedersen (2006), estudando a conversão de formaldeído em filtros aerados, em temperaturas variando de 5,5 a 14,5 °C, também utilizaram a cinética de primeira ordem para descrever a degradação de formaldeído, com coeficiente de correlação superior a 0,96.

**Tabela 6 – Constante de velocidade de primeira ordem em diferentes concentrações iniciais de formaldeído – Fonte: Gonzalez-Gil (2000)**

$C_F$ (mg/L)	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )
100	2,0
500	1,2
1000	0,7

## 5.6 Composição do biogás

As concentrações de metano e  $\text{CO}_2$  são apresentadas na Figura 27, é possível perceber que o teor de metano e gás carbônico no biogás cresceu com o aumento da concentração de formaldeído. Quando as concentrações de formaldeído foram aumentadas de 530,4 a 1104,4 mg/L ocorreu uma queda brusca nos teores desses componentes no biogás imediatamente após o aumento da concentração de formaldeído. No entanto, a atividade foi recuperada após poucos ciclos sequenciais. A maior concentração de metano foi observada quando o reator foi alimentado com as maiores concentrações de formaldeído. O mesmo foi observado por Oliveira *et al.* (2004) que alcançou concentrações de metano no biogás da ordem de 25 mmol/L quando o reator horizontal foi submetido a concentrações médias de formaldeído de 1158,6 mg/L, semelhante ao que foi obtido neste trabalho (Figura 27).

A Figura 28 apresenta a variação das porcentagens relativas de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Inicialmente maiores proporções de  $\text{CO}_2$  estiveram presentes no biogás, entretanto a produção de metano foi aumentando gradativamente até superar o dióxido de carbono. A partir de 530,4 mg/L, de formaldeído as porcentagens de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  no biogás permaneceram praticamente constantes até o final da operação do reator, em torno de 60% de metano e 40% de  $\text{CO}_2$ . Um ligeiro acréscimo da porcentagem relativa de  $\text{CO}_2$ , com correspondente decréscimo de  $\text{CH}_4$ , pôde ser observado logo após as mudanças de condição de operação do reator, equivalentes ao aumento das concentrações de formaldeído para 735,1 e 1104,4 mg/L. Isso pode indicar que a queda nas concentrações dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  devido ao acréscimo de formaldeído na alimentação foi mais expressiva com relação ao gás metano, sugerindo pequena inibição seguida de adaptação dos organismos metanogênicos.

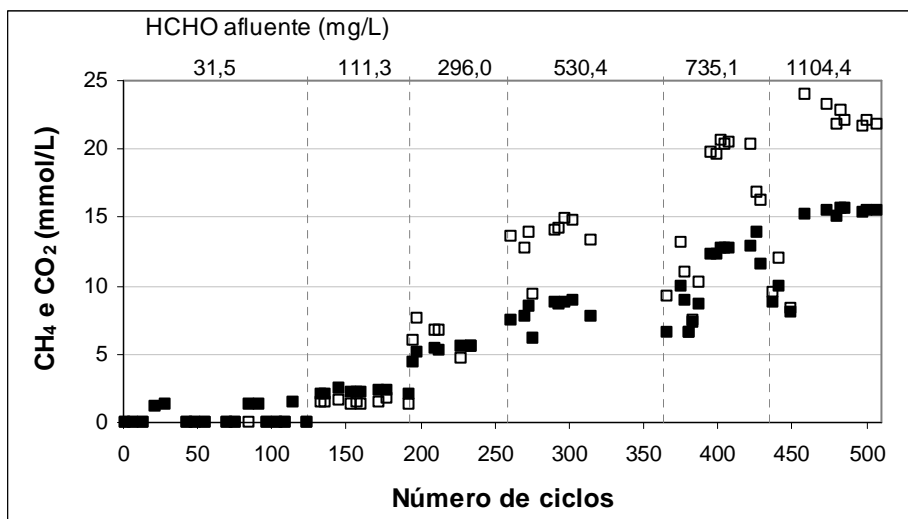


Figura 27 - Variação da concentração de metano (□) e CO<sub>2</sub> (■) ao longo da operação do reator

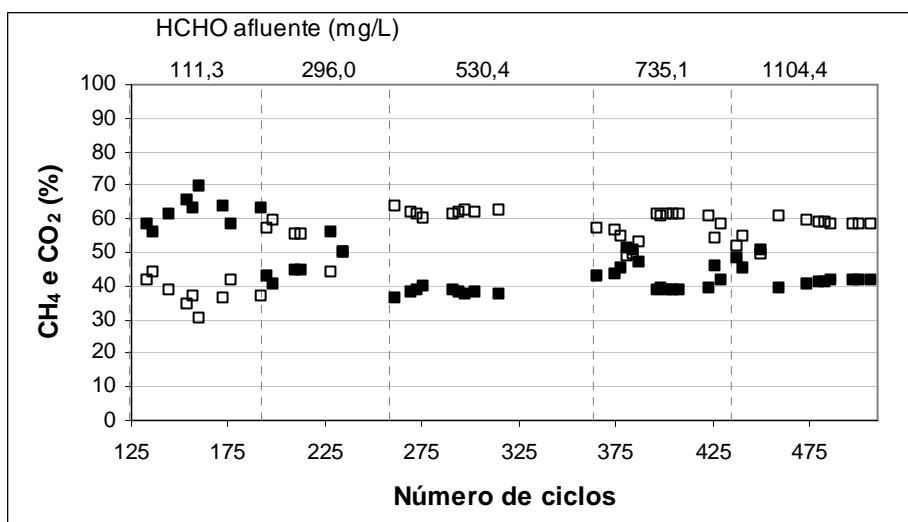


Figura 28 - Porcentagens relativas de metano (□) e CO<sub>2</sub> (■)

As porcentagens relativas de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> relatadas por Oliveira *et al.* (2004) foram diferentes das encontradas neste trabalho. A composição do biogás detectada no RAHLF foi de aproximadamente 80% de metano e 20% de dióxido de carbono, mas com o aumento das concentrações de formaldeído houve um discreto decréscimo da concentração de metano e acréscimo de CO<sub>2</sub>. Essa maior porcentagem de metano deve estar relacionada à conversão dos ácidos orgânicos alcançada no trabalho de Oliveira *et al.* (2004) e que não foi observada no presente trabalho.

As concentrações médias de metano e dióxido de carbono detectadas em cada condição de operação são apresentadas na Tabela 7. Como dito anteriormente as concentrações de metano e CO<sub>2</sub> cresceram com o aumento da concentração de formaldeído,

entretanto a produção de metano alcançou valores um pouco maiores, que conferiu maior proporção desse gás em relação ao CO<sub>2</sub>.

**Tabela 7 - Composição do Biogás em cada condição de operação do reator**

<b>Concentração afluente média de formaldeído (mg/L)</b>	<b>Concentração média de CH<sub>4</sub> (mmol/L)</b>	<b>% CH<sub>4</sub> média</b>	<b>Concentração média de CO<sub>2</sub> (mmol/L)</b>	<b>% CO<sub>2</sub> média</b>
111,3	1,5	37,9	2,2	62,1
296,0	6,2	53,6	5,2	46,4
530,4	13,4	61,9	8,1	38,1
735,1	15,1	57,1	10,6	42,9
1104,4	19,0	57,0	13,7	43,0

A produção de gás acumulado ao longo do ciclo não pôde ser medida devido ao formato do eixo do reator no qual foi introduzida a barra de agitação, que não permitiu completa vedação do reator, possibilitando o escape de gás e trocas atmosféricas.

## 5.7 pH

Durante a operação do ASBBR os valores do pH, tanto afluentes como efluentes, mantiveram-se próximos da neutralidade, como pode ser visto pela Figura 29. A Figura 30 apresenta os valores médios de pH referentes a cada condição de operação do reator. Nessa Figura pode-se observar uma pequena variação do pH na alimentação relativo ao tamponamento do sistema. A concentração de bicarbonato utilizada para tamponamento foi cerca de 1,5 vez a concentração de formaldeído na alimentação. Os valores de pH no final de cada ciclo sofreram ligeira queda em relação ao pH da alimentação. Os valores médios do pH afluente e efluente foram  $7,6 \pm 0,1$  e  $6,6 \pm 0,1$ , respectivamente. A presença de ácidos voláteis no efluente não explica a variação de pH observada na entrada e na saída do reator, pois os ácidos começaram a ser observados apenas a partir de 296 mg/L de formaldeído, e os valores de pH no efluente sempre foram mais baixos que no afluente para todas as concentrações de formaldeído testadas, sendo que a partir de 111,3 mg/L de formaldeído esses valores foram praticamente constantes até o fim do experimento.

Medidas de alcalinidade foram realizadas apenas no início da operação, durante os primeiros 130 ciclos do reator, e como os resultados apresentaram grande dispersão, não sendo representativos para o acompanhamento do sistema, essas medidas deixaram de ser

realizadas. O controle de acidificação do reator foi realizado apenas pelo monitoramento do pH e ácidos voláteis no efluente por meio de cromatografia.

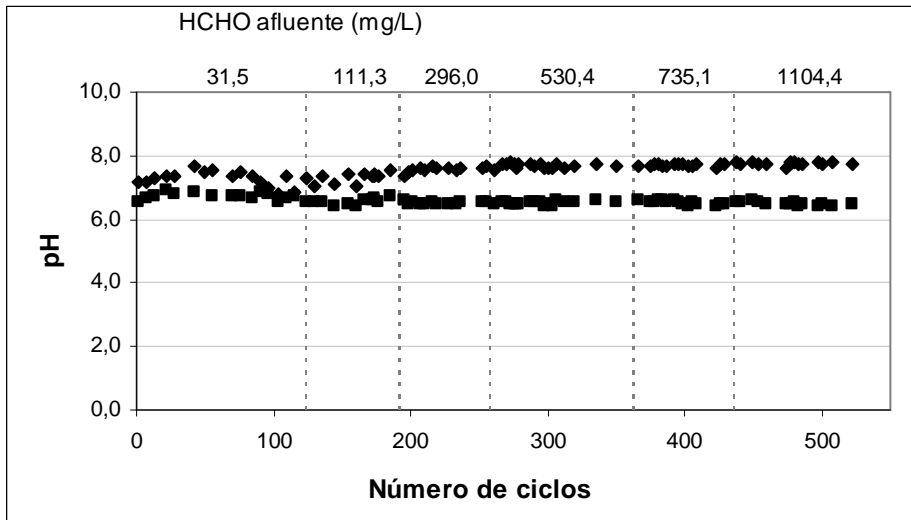


Figura 29 - Variação do pH na alimentação (◆) e descarte (■) do reator

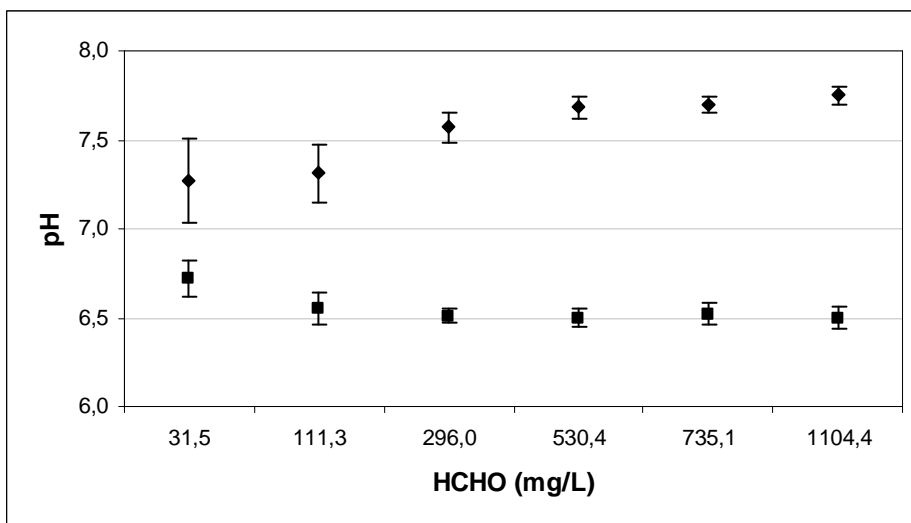


Figura 30 - pH médio afluente (◆) e efluente (■) em cada condição de operação do reator

## 5.8 Sólidos

Amostras de espuma coletadas no final de cada condição de operação indicaram que a concentração de biomassa foi praticamente constante ao longo do experimento, em torno de 23 g SSV/L. A concentração de sólidos suspensos voláteis medida no efluente foi sempre nula

indicando não ter havido arraste de biomassa do sistema. A concentração de sólidos voláteis aderidos à espuma foi cerca de 1,4 g SSV/g de espuma. Na última condição de operação, correspondente a 1104,4 mg/L, de formaldeído, foi detectado pequeno acréscimo na concentração de sólidos voláteis aderidos à espuma, indicando uma concentração de biomassa no reator de 29,5 g SSV/L. Entretanto, esse aumento dos sólidos voláteis pode estar associado a polímeros extracelulares excretados pelos microrganismos, e não apenas ao crescimento celular. Durante a operação do reator ocorreu o aparecimento desses polímeros, inicialmente em pequena quantidade e depois um aumento sensível foi registrado. Esses polímeros foram constituídos por 90% de sólidos voláteis.

A Figura 31 mostra a evolução desses polímeros em cada condição de operação do reator. Inicialmente a quantidade de polímeros formados aumentou com o aumento das concentrações de formaldeído. Entretanto, antes de se iniciar a operação com 735,1 mg/L, de formaldeído, grande parte desses polímeros foi removida manualmente e encaminhada para análises de sólidos e exames microbiológicos. Após a remoção de parte desse material, a quantidade total do mesmo dentro do reator começou a decair com a operação do sistema, que se encontrou quase limpo no final da operação. Inicialmente, suspeitou-se que esse material pudesse ser formado por algum polímero químico ou precipitado devido às características físicas que apresentava: uma crosta aparentemente rígida aderida à superfície do material suporte. O material foi analisado no Instituto de Física de São Carlos por meio de difração de raio x (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pelas análises realizadas não foi possível afirmar a presença de precipitado químico, e uma grande quantidade de microrganismos pôde ser observada. Essa avaliação será discutida mais detalhadamente no item seguinte. Na Figura 32 é apresentado um detalhe da aderência desse material sobre a superfície da espuma de poliuretano. Pode-se perceber que uma espessa camada encobriu praticamente toda superfície da partícula.



Figura 31 - Evolução dos polímeros formados quando o reator foi alimentado com 296 (a), 530 (b), 735 (c) e 1104 mg/L de formaldeído(d)

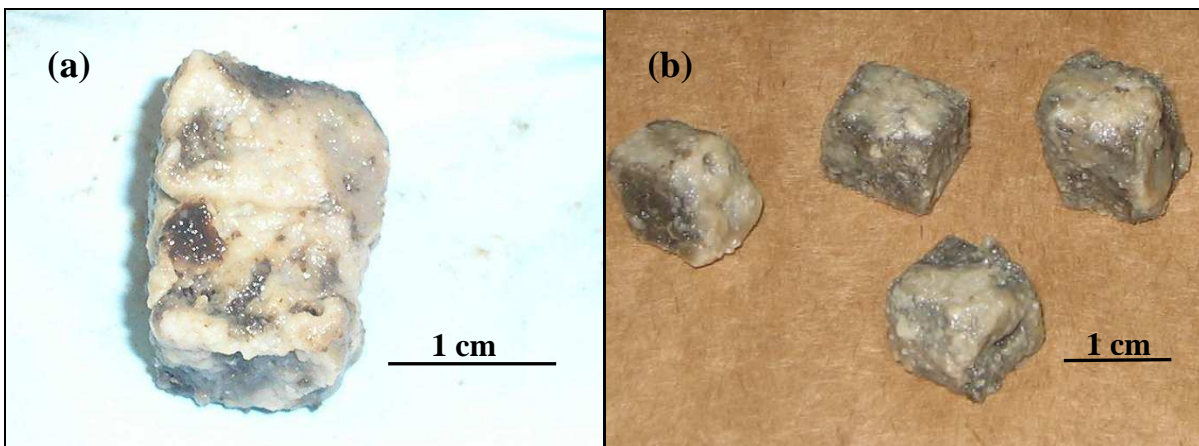


Figura 32 - Detalhe de incrustação na superfície da partícula de espuma submetida a 735 (a) e 1104 mg/L de formaldeído (b)

No trabalho de Eiroa, Kennes e Veiga (2004) as observações do lodo por meio de microscopia eletrônica de varredura também indicaram a presença de polímeros extracelulares normalmente produzidos por organismos metanogênicos.



## 5.9 Microbiologia

Amostras de espuma de poliuretano foram retiradas após cada condição de operação do reator para avaliação da biomassa envolvida na degradação do formaldeído, por meio de microscopia ótica e de varredura. As amostras foram coletadas sempre na superfície do cesto, e evitou-se tomar amostras envolvidas por crosta polimérica para não dificultar a análise. Os polímeros foram analisados separadamente.

As análises microbiológicas indicaram que *Methanosarcina* sp. foi o principal microrganismo envolvido na degradação, e ao contrário do que foi observado no reator de fluxo horizontal estudado por Oliveira *et al.* (2004) *Methanosaeta* sp. foi raramente encontrada durante toda operação do reator. No trabalho de Oliveira *et al.* (2004) as observações microbiológicas mostraram que os organismos similares a *Methanosaeta* foram predominantes para concentrações de formaldeído até 394 mg/L, e para concentrações superiores, as populações de *Methanosaeta* sp. e *Methanosarcina* sp. estiveram em equilíbrio.

As Figuras 33 e 34 apresentam as principais morfologias observadas no reator em microscopia ótica de contraste de fase (Figura 33) e em microscopia eletrônica de varredura (Figura 34). A Tabela 8 mostra um resumo das principais morfologias presentes no reator em cada condição de operação. A condição de operação que proporcionou maior diversidade de microrganismos foi correspondente a 530,4 mg/L de formaldeído.

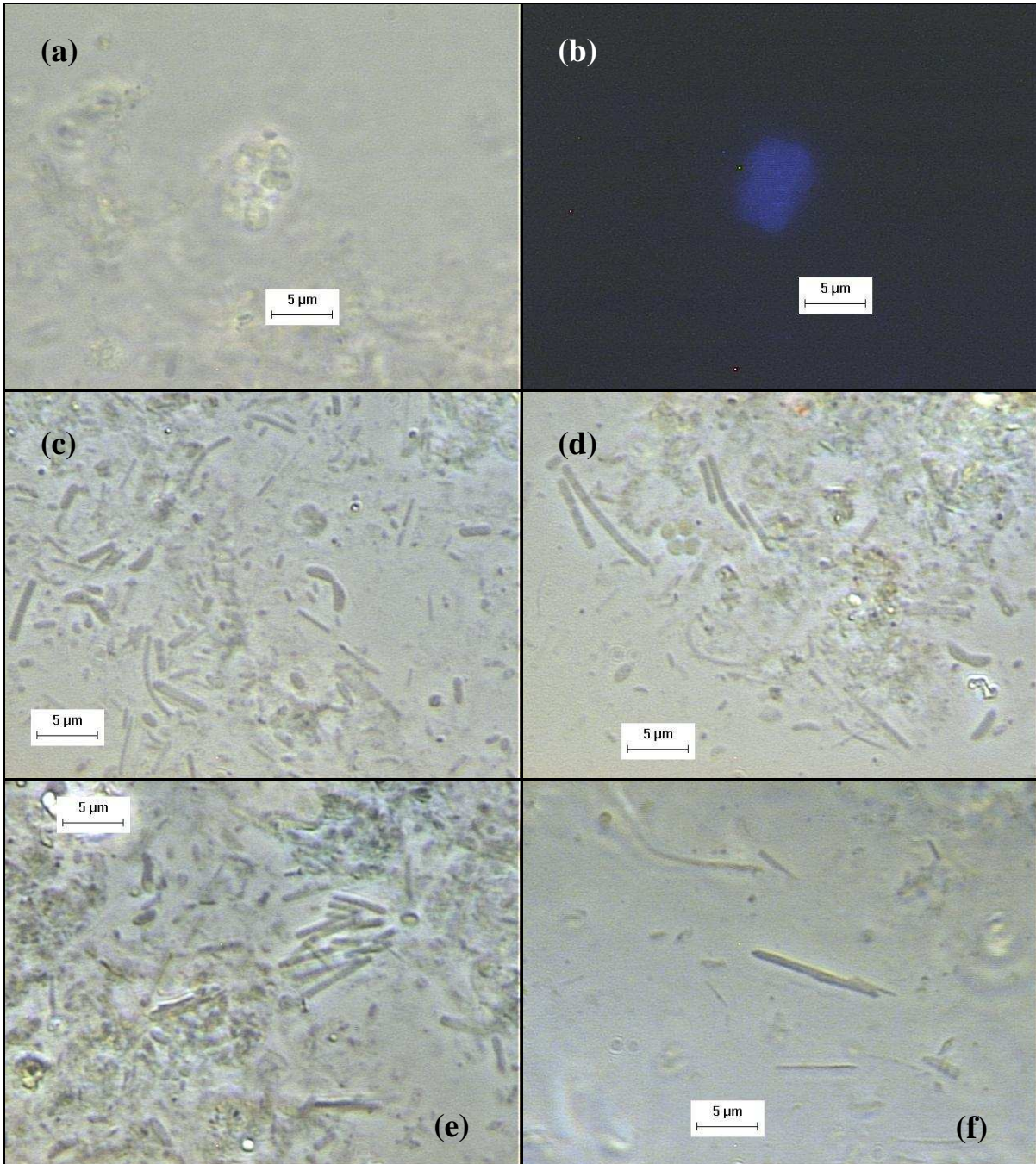
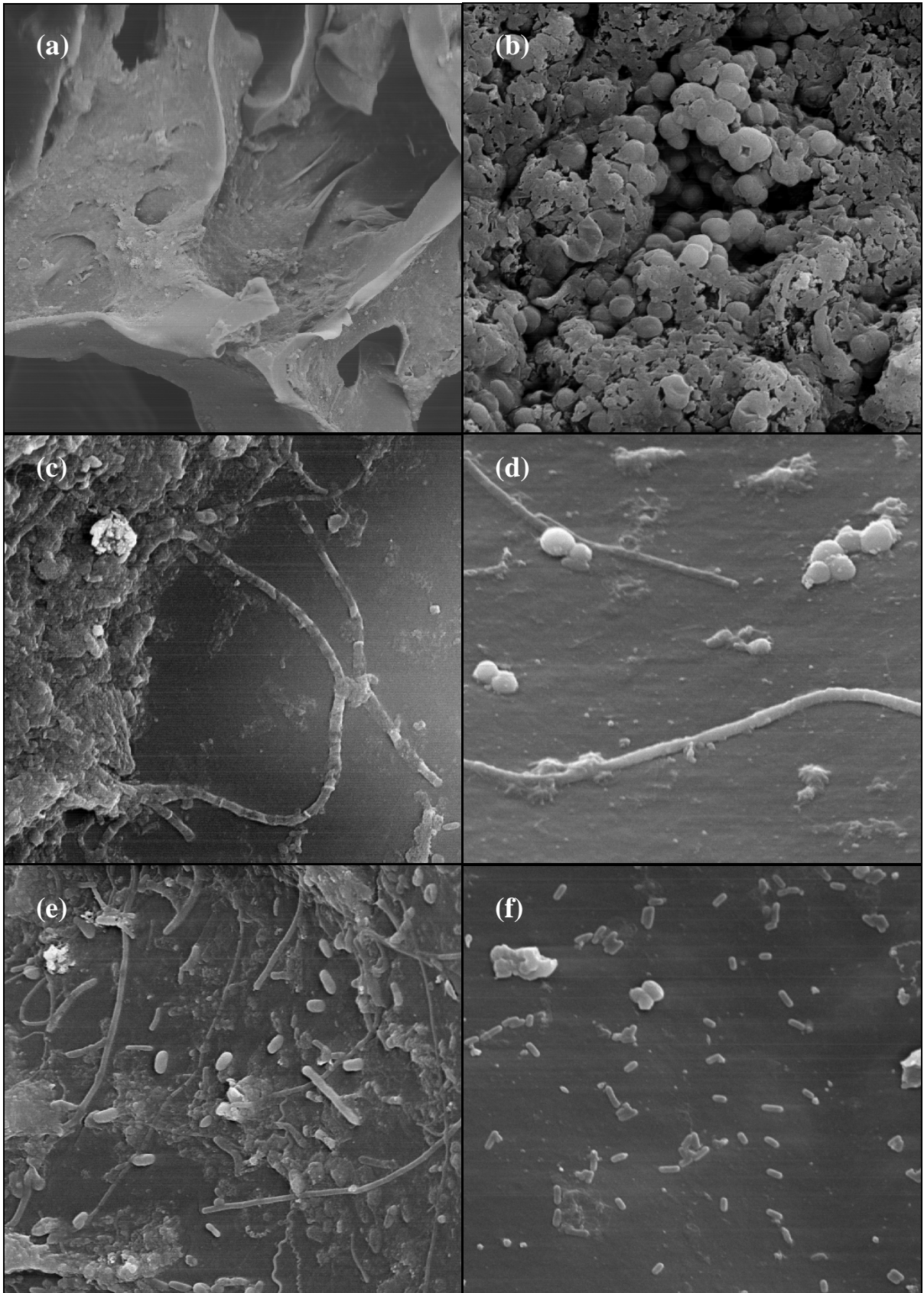


Figura 33 - Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase: *Methanosarcina* sp em contraste de fase (a) e em fluorescência (b), bacilos curvos, bacilos arredondados e filamentos (c), *Methanosarcina* sp, filamentos e bacilos curvos (d), *Methanosaetas* sp (e), e material inerte extracelular (f)



**Figura 34 - Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura: aderência da biomassa ao suporte – 200x (a) *Methanosarcina* sp – 3000x (b), filamentos – 3000x (c), cocos e filamentos – 5000x (d), bacilos e filamentos – 3000x (e), e bacilos delgados – 3000x (f)**

**Tabela 8 - Morfologia dos microrganismos presentes em cada condição de operação do reator (++++ predominantes, +++ freqüentes, ++ pouco freqüentes, + raros, - não encontrados)**

Morfologias	Inóculo	Concentração de formaldeído (mg/L)				
		111,3	296,0	530,4	735,1	1104,4
Bacilos c/ extremidades afiladas	-	-	-	-	-	-
Bacilos c/ extremidades arredondadas	+++	++	+++	+++	+++	+++
Bacilos curvos 1	+++	++	++	+++	+++	++
Bacilos curvos 2	++	-	++	++	++	++
Bacilos esporulados	-	-	-	+	-	+
Bacilos fluorescentes	-	++	++	++	-	-
Bacilos retos	+	+	+	+	-	+
Cocos	++	+++	+++	+++	++	++
Filamentos finos	++	-	+	++	+	+
Filamentos septados	+	+++	+++	++	++	++
<i>Methanosaeta</i> sp.	++++	-	+	++	+	-
<i>Methanosarcina</i> sp.	+++	++++	++++	++++	++++	++++

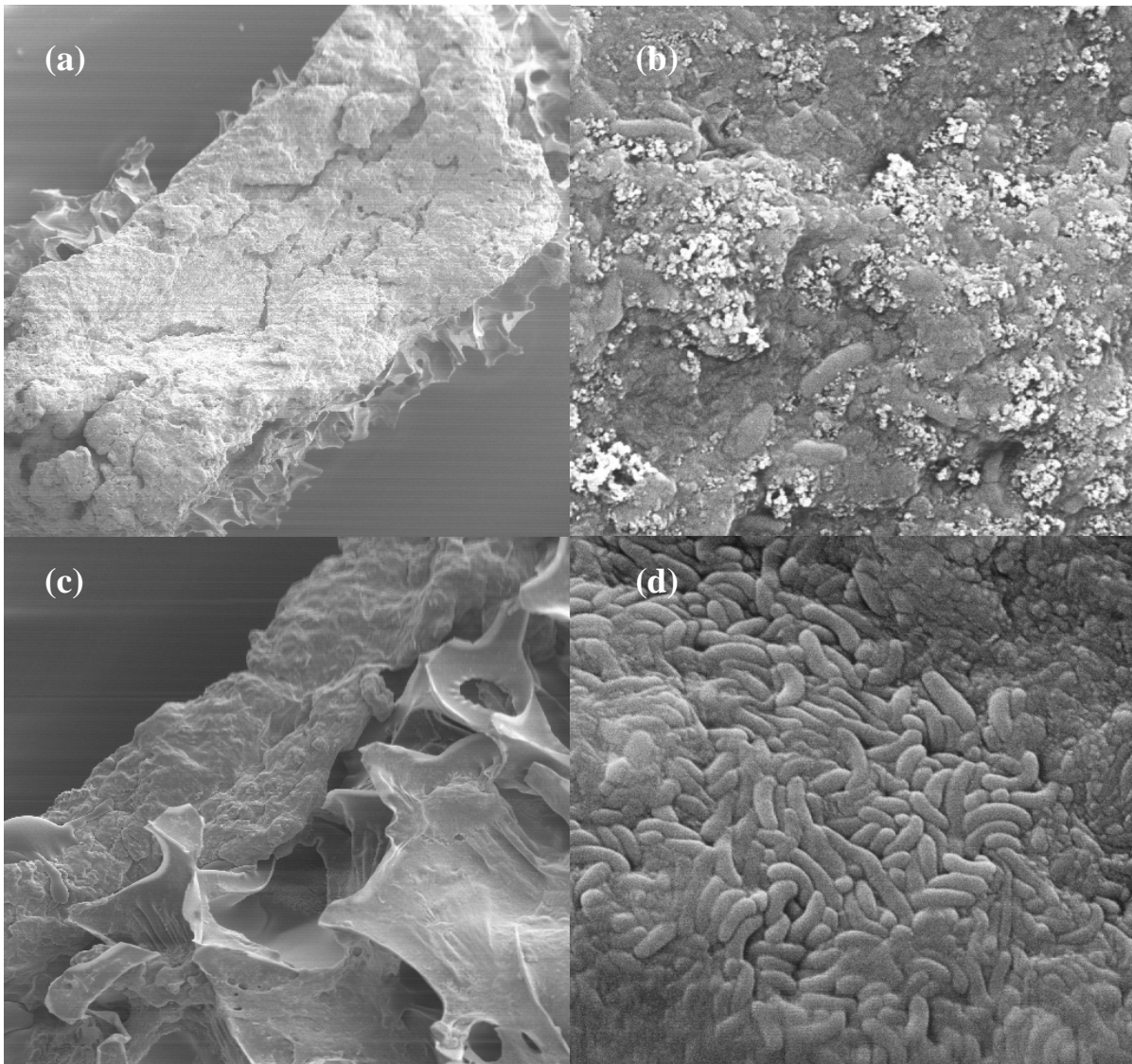
A operação com formaldeído foi responsável pelo desaparecimento de algumas morfologias presentes no inóculo, principalmente de microrganismos semelhantes à *Methanosaeta* sp., ao mesmo tempo em que favoreceu o crescimento de microrganismos como a *Methanosarcina* sp., que foram os mais freqüentes durante toda operação do reator. Concentrações de formaldeído a partir de 500 mg/L foram responsáveis por raras observações de bacilos esporulados.

O predomínio de *Methanosarcina* sp. observado neste trabalho está de acordo com observações relatadas por Gonzalez-Gil *et al.* (1999) em reator EGSB. A ausência dos organismos semelhantes à *Methanosaeta* sp, tão comuns no reator de Oliveira *et al.* (2004), pode justificar a principal diferença observada entre os dois trabalhos, o acúmulo de matéria orgânica na forma de ácidos voláteis. O aparecimento desses microrganismos deve estar associado à configuração hidrodinâmica do reator horizontal. Segundo Oliveira *et al.* (2004) o aparecimento dos ácidos orgânicos explicaria o aparecimento de *Methanosaeta* sp. No entanto, as quantidades de ácidos observadas aqui foram superiores às relatadas por Oliveira *et al.* (2004) e esses microrganismos não foram favorecidos. Dessa forma, é possível deduzir

que o bom desempenho na remoção de matéria orgânica apresentado por Oliveira *et al.* (2004) foi devido principalmente à presença desses microrganismos que foram capazes de consumir os ácidos orgânicos. Essa diferença pode ser atribuída às diferentes configurações dos dois reatores, supondo que a *Methanosaeta* sp seja mais susceptível à inibição pelo formaldeído e a *Methanosarcina* sp mais resistente. Dessa forma, o reator horizontal propiciou o desenvolvimento de biomassa segmentada ao longo do comprimento do reator, de forma que nos segmentos mais próximos à entrada do reator se desenvolveram microrganismos mais resistentes capazes de converter as maiores concentrações de formaldeído associadas à alimentação, e nas camadas subseqüentes puderam se desenvolver microrganismos especializados na degradação dos produtos da conversão, sobretudo dos ácidos orgânicos, que foram submetidos apenas a concentrações muito baixas de formaldeído. Diferentemente dessa configuração, os reatores de mistura, como o EGSB e o ASBBR apresentado nesse trabalho, são responsáveis por garantir que a concentração seja a mesma em qualquer ponto do reator. Dessa forma todos os microrganismos foram submetidos às altas concentrações de formaldeído provenientes da alimentação, selecionando apenas os mais resistentes.

Os polímeros encontrados nesse trabalho também foram examinados por microscopia eletrônica de varredura. Inicialmente especulou-se que esses polímeros poderiam se tratar de material inerte insolúvel ou precipitado químico proveniente de polimerização de formaldeído ou de algum componente do meio mineral, devido ao aspecto rígido que o material apresentava visualmente. Entretanto, pode-se perceber na Figura 35 que a presença de microrganismos estava relacionada a essa película que envolveu toda superfície da espuma. A superfície da espuma encontrava-se bastante encoberta de material extracelular e apenas poucos microrganismos puderam ser observados, entretanto um corte transversal na face da espuma proporcionou a observação de uma grande quantidade de microrganismos na seção onde a película foi cortada. Em resumo, pode-se considerar que esse material investigado era constituído de microrganismos, bacilos em sua grande maioria, e material inerte.





**Figura 35 – Observação do material aderido à face da espuma sob microscopia eletrônica de varredura. (a) superfície da espuma com aumento de 20x, (b) material inerte e microrganismos na superfície “a” - 5000x, (c) corte transversal na superfície “a” - 60x, e aglomerado de bacilos observados nessa região – 5000x (d)**

## 6 CONCLUSÕES

A avaliação do reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, para tratamento de água residuária contendo formaldeído possibilitou concluir que:

O reator ASBBR empregado foi eficiente para remoção de formaldeído apresentando estabilidade operacional para concentrações de 111,3 a 1104,4 mg/L de formaldeído, sem apresentar efeitos globais de inibição na remoção de formaldeído. A eficiência média de remoção de formaldeído alcançada foi de 99,3%.

O reator não foi adequado à remoção dos subprodutos gerados na degradação do formaldeído, apresentando acúmulo de matéria orgânica na forma de ácidos voláteis. A eficiência média de remoção de DQO foi de 70,8% e alta concentração de matéria orgânica foi detectada no efluente (15 a 496 mgO<sub>2</sub>/L).

Foi confirmada a presença de metanol e ácido fórmico como produtos de conversão de formaldeído, entretanto o aparecimento dos ácidos voláteis leva a um questionamento sobre a rota de degradação biológica do formaldeído por via anaeróbia, e traz à tona a necessidade de estudos mais aprofundados nesse tema.

Supondo que as soluções de formaldeído contenham não apenas formaldeído monomérico, mas oligômeros solúveis, pode-se explicar a presença dos ácidos orgânicos como produtos de degradação desses oligômeros. Inicialmente pode-se pensar no trioxano como precursor desses produtos, entretanto é necessário que maiores investigações sejam realizadas quanto à possibilidade de formação desse polímero sob as condições estudadas neste trabalho.

A conversão de formaldeído segue cinética de primeira ordem, e a constante cinética aparente ( $k_1$ ) apresentou queda com o aumento das concentrações iniciais de formaldeído, variando de 1,88 a 0,62 h<sup>-1</sup>, conforme as concentrações aumentaram de 111,3 a 1104,4 mg/L de formaldeído.

Toda conversão de formaldeído ocorreu durante as cinco primeiras horas de ciclo, indicando que um tempo de ciclo menor poderia ser empregado. A degradação dos produtos gerados poderia ser realizada em outro reator em série com inóculo adaptado à remoção de ácidos orgânicos.

As análises microbiológicas indicaram pequena diversificação da biomassa, com predomínio de microrganismos semelhantes à *Methanosarcina* sp. levando-se à conclusão de que o acúmulo de ácidos orgânicos pode ser atribuído à inibição de organismos semelhantes à

*Methanosaeta* sp que não teriam suportado as altas concentrações de formaldeído no reator.

A espuma de poliuretano favoreceu a retenção de biomassa no reator e evitou o arraste de sólidos do sistema. A concentração média de biomassa durante o experimento foi de aproximadamente 23 g SSV/L, e não foi detectada a presença de sólidos suspensos voláteis no efluente.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adroer, N, Casas, C, de Mas, C, Solà, C. (1990). Mechanism of formaldehyde biodegradation by *Pseudomonas putida*. *Applied Microbiology Biotechnology*, **33**: 217 - 220.
- Angelidaki, I, Petersen, SP, Ahring, BK. (1990). Effects of lipids on thermophilic anaerobic digestion and reduction of lipid inhibition upon addition of bentonite. *Applied Microbiology Biotechnology*, **33**: 469 - 472.
- Araújo, JC. (1995). Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbico de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- Bailey, BW, Rankin, JM. (1971). New Spectrophotometric Method for Determination of Formaldehyde. *Analytical Chemistry*, **43**, (6): 782-784.
- Bhattacharya, SK, Parkin, GF. (1988). Fate and effect of methylene chloride and formaldehyde in methane fermentation systems. *J Water Pollut Control Fed*, **60**: 531-536.
- Cabral, AKA. (2000). Avaliação do desempenho e estabilidade de um reator anaeróbico horizontal de leito fixo submetido ao aumento progressivo na concentração de matéria orgânica afluyente e a cargas de choque orgânicas. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 122 p.
- Casteel, SW, Vernon, RJ, Bailey, EM. (1987). Formaldehyde: Toxicology and Hazards. *Veterinary and Human Toxicology*, **29** (1).
- Cubas, SA. (2004). Influência do tamanho da biopartícula e da agitação no desempenho de reatores anaeróbicos operados em bateladas sequenciais, contendo biomassa imobilizada, para tratamento de águas residuárias. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 114 p.
- Dague, RR., Habben, CE., Pidaparti, SR. (1992) Initial Studies on the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. *Water Science and Technology*, **26**: 2429-2432.
- Escalante-semerena, JC, Wolfe, RS. (1984). Formaldehyde oxidation and methanogenesis. *Journal of Bacteriology*, **158** (2): 721-726.
- Eiroa, M, Vilar, A, Amor, L, Kennes, C, Veiga, MC. (2005). Biodegradation and effect of formaldehyde and phenol on the denitrification process. *Water Research*, **39**: 449-455.
- Eiroa, M, Vilar, Kennes, C, Veiga, MC. (2004). Formaldehyde and urea removal in a denitrifying granular sludge blanket reactor. *Water Research*, **38**: 3495-3502.
- EPA. (1991). Formaldehyde risk assessment update. Office of Toxic Substances, U.S.

Environmental Protection Agency, Washington, DC.

- Garrido, JM, Mendez, R., Lema, JM. (2000). Treatment of Wastewaters from a Formaldehyde-Urea Adhesives. *Water Science Technology*, **42** (5-6): 293.
- Gijzen, HJ, Schoenmakers, TJM., Caerteling, CGM, Vogels, GD. (1988). Anaerobic degradation of papermill sludge in a two-pHase digester containing rumen microorganisms and colonized polyurethane foam. *Biotechnology Letters*, **10**: 61-66.
- Gonzalez-Gil, G. (2000). Conversion of Methanotrophic Substrates in Anaerobic Reactors, Metals, Mass Transfer and Toxicity. Wageningen, 157p. Tese (Doutorado) - Wageningen University, The Netherlands.
- Grafstrom, RC, Curren, RD, Harris, CC. (1985) Genotoxicity of formaldehyde in cultured human bronchial fibroblasts. *Science*, **228**: 89-91.
- Grüztner, T, Hasse, H. (2004) Solubility of formaldehyde and trioxane in aqueous solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **49** (3): 642-646.
- Hidalgo, A, Lopategi, A, Prieto, M, Serra, JL. (2002). Formaldehyde removal in synthetic and industrial wastewater by *Rhodococcus erythropolis* UPV-1. *Appl Microbiol Biotechnol* **58**: 260-263.
- Huysman, P, van Meenen, P, van Assche, P, Verstraete, W. (1983). Factors affecting the colonization of non porous and porous packing materials in model upflow methane reactors. *Biotechnology Letters*, **5**: 643-648.
- IARC. (1982). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. **29**. Some Industrial Chemicals and Dyestuffs. International Agency for Research on Cancer. World Health Organization, Lyon, France. p. 345-389.
- Kato, N, Shirakawa, K, Kobayashi, H, Sakazawa, C. (1983). The dismutation of aldehydes by a bacterial enzyme. *Agriculture Biological Chemistry*, **47**: 39-46.
- Leonova, VE, Abramov, AV, Karpukhin, VF. (1983). Kinetics of formaldehyde biodegradation. All-Union Scientific Research Institute of Antibiotics, Moscow. Traduzido de *Mikrobiologiya*, **54** (1): 146-151.
- Lotfy, HR, Rashed, IG. (2002). A method for treating wastewater containing formaldehyde. *Water Research* **36**: 633-637.
- Lu, Z, Hegemann, W. (1998). Anaerobic Toxicity and Biodegradation of Formaldehyde in Batch Cultures. *Water Research*, **32**, (1): 209-215.
- Madsen, T, e Aamand, J. (1991) Effects of sulfuroxy anions on degradation of pentachlorophenol by a methanogenic enrichment culture. *Environmental Microbiology*, **57** (9): 2453-2458.

- Mitsui, R, Omori, M, Kitazawa, H, Tanaka, M. (2005). Formaldehyde-limited cultivation of a newly isolated methylotrophic bacterium, *Methylobacterium* sp. MF1: Enzymatic analysis related to C<sub>1</sub> metabolism. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **99**, (1): 18-22.
- Moraes, EM, Foresti, E, Zaiat, M, Adorno, MAT. (2001). *Determinação de Ácidos Voláteis por Cromatografia Gasosa em Efluentes de Reatores Anaeróbios*. In. Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios - Aspectos Metodológicos, Editado por Chernicharo, C.A.L., pp. 35-42. Belo Horizonte: FINEP - PROSAB.
- Moteleb, MA, Suidan, MT, Kim, J, Maloney, SW. (2002). Pertubated loading of a formaldehyde waste in an anaerobic granular activated carbon fluidized bed reactor. *Water Research*, **36**: 3775-3785.
- Nogueira, MI, Barbieri, C, Vieira, R, Marques, ER, Moreno, JEH. (1997). *Journal of Neuroscience Methods*, **72**: 65-70.
- Oliveira, SVWB, Moraes, EM, Adorno, MAT, Varesche MBA, Foresti, E Zaiat, M. (2004). Formaldehyde Degradation in an Anaerobic Packed-bed Bioreactor. *Water Research*, **38**, (7): 1685-1694.
- Oliveira, SVWB. (2001). Avaliação da degradação e toxicidade de formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 93 p.
- Omil, F, Méndez, D, Vidal, G, Méndez, R, Lema, JM. (1999). Biodegradation of formaldehyde under anaerobic conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, **24**: 255-262.
- Ong, SL, Sarkar, SK, Lee, LY, Hu, JY, Yong Ng, H, van Loosdrecht, M. (2006). Effect of formaldehyde on biofilm activity and morphology in an ultracompact biofilm reactor for carbonaceous wastewater treatment. *Water Research*, **78**, (4): 372-380.
- OSHA. (1987). Occupational exposure to formaldehyde. Final Rule. U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration. Fed. Reg. **50**: 46168-46312.
- Parkin, GF, Speece, RE, Yang, CHJ, Kocher, WM. (1983). Response of methane fermentation systems to industrial toxicants. *Journal WPCF*, **55**, (1):44-53.
- Parkin, GF, Speece, RE. (1982). Modeling toxicity in methane fermentation systems. *Journal of the Environmental Engineering Division*, **108**, (3): 515-531.
- Pedersen, LF. Pedersen, BP. (2006). Temperature-dependent formaldehyde degradation in trickling filters. *North American Journal of Aquaculture*, **68**: 230-234.
- Pinho, SC. (2004). Tratamento de água residuária parcialmente solúvel em reator anaeróbio em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada e agitação mecânica: análise da

influência da intensidade de agitação e do tamanho da biopartícula. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 128 p.

- Qu, M, Bhattacharya, SK. (1997). Toxicity and biodegradation of formaldehyde in anaerobic methanogenic culture. *Biotechnology and Bioengineering*, **55**, (5):727-736.
- Ratusznei, SM, Rodrigues, JAD, Camargo, EFM, Zaiat, M, Borzani, W. (2000). Feasibility of a Stirred Anaerobic Sequencing Batch Reactor Containing Immobilized Biomass for Wastewater Treatment. *Bioresource Technology*, **75**, (2): 127-132.
- Ribeiro, R. (2001). Influência do tipo de substrato na dinâmica de formação do biofilme em matrizes de espuma de poliuretano. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 189 p.
- Sharma, S, Ramakrishna, C, Desai, JD, Bhatt, NM. (1994). Anaerobic biodegradation of a petrochemical waste-water using biomass support particles. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **40**: 768-771.
- Speece, R E. (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Nashville Tennessee, Archae Press, 416 p.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). 20<sup>th</sup> ed. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- The Merck Index (1996) - Twelfth edition, Published by Merck Research Laboratories Division of Merck & CO., Inc. Whitehouse Station, N. J. U.S.A. p. 717.
- Todini, O, Pol, LH. (1992). Anaerobic degradation of benzaldehyde in methanogenic granular sludge: the influence of additional substrates. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **38**: 417-420.
- Vallero, MVG. (1999). Avaliação da atividade biológica das células livres e imobilizadas formadas em um reator anaeróbio. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 151p.
- Vidal, G, Jiang, ZP, Omil, F, Thalasso, F, Méndez, R, Lema, JM. (1999). Continuous anaerobic treatment of wastewaters containing formaldehyde and urea. *Bioresource Technology*, **70**: 283-291.
- Walker, JF. (1931) Formaldehyde and its polymers. *Industrial and Engineering Chemistry*, **23** (11): 1220-1222.
- Walker, JF. (1963) *Formaldehyde* 3<sup>rd</sup> ed., Chapman and Hall: London.
- Zaiat, M, Rodrigues, JAD, Ratusznei, SM, Camargo, EFM, Borzani, W. (2001) Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. *Applied*

*Microbiology and Biotechnology*, **55**: 29-35.

Zaiat, M, Cabral, AKA, Foresti, E. (1994). Reator anaeróbio de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química*, **11**: 33-42.

Zoutberg, GR, de Been, P. (1997). The Biobed<sup>®</sup> EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) system covers shortcomings of the up flow anaerobic sludge blanket reactor in the chemical industry. *Water Science and Technology*, (10): 183-188.