

Artigo Técnico

Degradação de formaldeído tratado em conjunto com esgoto sanitário em sistema combinado anaeróbio-aeróbio

Degradation of formaldehyde treated in conjunction with municipal sewage in combined anaerobic-aerobic system

Mario Luiz Rodrigues Foco¹, Vanessa Mastrodomenico Batista²,
Fernando Pena Candello³, Edson Aparecido Abdul Nour⁴

RESUMO

O estudo visou a investigação da degradação de formaldeído em um sistema combinado anaeróbio-aeróbio, de fluxo ascendente e com biomassa imobilizada, constituindo-se por um filtro anaeróbio seguido de biofiltro aerado submerso. As concentrações de formaldeído aplicadas ao sistema variaram de 26 a 1.055 mg HCHO.L⁻¹, resultando em eficiências de remoção de formaldeído de 97±3% e de DQO de 90±6%. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o sistema combinado se apresentou adequado para o tratamento de esgoto sanitário contendo formaldeído, uma vez que além de eficiências de remoção representativas, apresentou estabilidade de operação durante o decorrer do estudo.

Palavras-chave: degradação de formaldeído; filtro anaeróbio; biofiltro aerado submerso; sistema combinado; biomassa imobilizada; esgoto sanitário.

ABSTRACT

The study aimed to investigate the degradation of formaldehyde in an anaerobic-aerobic combined system, upflow and with immobilized biomass, consisting of an Anaerobic Filter (AF) followed by Aerated Submerged Biofilter (ASB). The concentrations of formaldehyde applied to the system ranged from 26 to 1,055 mg HCHO.L⁻¹, resulted in a removal efficiency of formaldehyde of 97±3% and chemical oxygen demand (COD) of 90±6%. From the results, it is concluded that the combined system was suitable for treating wastewater containing formaldehyde, since besides representative removal efficiencies; operation was stable during the course of the study.

Keywords: formaldehyde degradation; anaerobic filter; aerated submerged biofilter; combined system; immobilized biomass; municipal wastewater.

INTRODUÇÃO

O formaldeído é usado como matéria prima em muitas indústrias e utilizado também como desinfetante na área da saúde. Devido a sua toxicidade, métodos químicos ou biológicos (como os processos anaeróbios) são empregados para o tratamento de água residuárias que o contém.

As atividades industriais utilizam o formaldeído como principal componente para a produção de resinas sintéticas, produtos de papel, processamento de madeira, tintas, fármacos e produtos de beleza. Além disso, ocorre naturalmente no ambiente, sendo produzido em pequenas quantidades pela maioria dos organismos vivos como parte de

processos metabólicos normais (ZOUTBERG & BEEN, 1997; ATSDR, 1999; MOUSSAVI *et al.*, 2009).

O formaldeído é utilizado como um desinfetante que inibe o crescimento de bactérias, fungos, etc. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos o classifica como um “provável causador de carcinogênese humana”. As águas residuárias que podem conter uma quantidade de formaldeído significativa comprometem o tratamento biológico, por possuir caráter inibitório dos processos biológicos de tratamento (LOTFY & RASHED, 2002). Mesmo em baixas concentrações, bactérias aeróbias tem seu crescimento inibido (QU & BHATTACHARYA,

Trabalho realizado na Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas (SP), Brasil.

¹Doutor em Engenharia Civil, UNICAMP – Campinas (SP), Brasil.

²Mestre em Engenharia Civil, UNICAMP – Campinas (SP), Brasil.

³Mestre em Engenharia Civil, Biólogo do Laboratório de Saneamento na Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP – Campinas (SP), Brasil.

⁴Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). Professor Associado Departamento de Saneamento e Ambiente da UNICAMP – Campinas (SP), Brasil.

Endereço para correspondência: Mario Luiz Rodrigues Foco – Avenida Oswaldo Cruz, 500 – 13083-876 – Campinas (SP), Brasil – E-mail: foco_mario@yahoo.com.br

Recebido: 24/01/14 – **Aceito:** 07/07/14 – **Reg. ABES:** 129576

1997; LU & HEGEMANN, 1998; GONZALEZ-GIL *et al.*, 2002; LOTFY & RASHED, 2002; CAMPOS *et al.*, 2003, entre outros). O formaldeído é geralmente encontrado em águas residuárias em concentrações de até 10.000 mg.L⁻¹, porém já a 5 mg.L⁻¹ apresenta toxicidade a diversos tipos de organismos (GONZALEZ-GIL *et al.*, 2002). Segundo Oliveira *et al.* (2004), em escolas com cursos na área de saúde, o formaldeído é utilizado nos laboratórios ligados às áreas de anatomia e patologia. Grande parte dos laboratórios utiliza solução de formol a 10% em água de torneira (41 g.L⁻¹ de formaldeído), resultando em demanda química de oxigênio (DQO) de cerca de 62 g.L⁻¹. Essa solução é descartada no esgoto de maneira diluída, durante o processo de lavagem das peças para aulas de anatomia, e concentrada, durante o escoamento dos tanques e recipientes para a troca do líquido, na manutenção e limpeza. Como desinfetante, uma solução de 0,5% inativa todas as espécies de microrganismos com tempo de contato variando entre 6 a 12 h. O formaldeído aparece como o primeiro de uma lista com 45 produtos químicos causadores de impactos ambientais (PRIYA *et al.*, 2009).

A biodegradação anaeróbia do formaldeído é uma alternativa ao tratamento de águas residuárias contendo elevada carga orgânica, pois, segundo Pereira e Zaiat (2009), o aumento na concentração afluente de formaldeído causa um acúmulo de matéria orgânica, que pode atingir valores superiores a 500 mg.L⁻¹, ao variar a concentração do composto de 111,3 a 1.104,4 mg.HCHO.L⁻¹. Oliveira *et al.* (2004) relataram as eficiências de degradação de formaldeído e demanda química de oxigênio em um reator anaeróbio de fluxo horizontal e biomassa imobilizada de 99,7 e 92%, respectivamente, aplicando concentrações de formaldeído variando de 26,2 a 1.158,6 mg.HCHO.L⁻¹ (2,3 kg de HCHO.m⁻³.d⁻¹). Pereira e Zaiat (2008), utilizando um reator anaeróbio de batelada sequencial em escala de bancada contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, aplicaram taxas de carregamento de formaldeído de 0,08 a 2,78 kg de HCHO.m⁻³.d⁻¹, obtendo efluente com concentração média de formaldeído de 3,6±1,7 mg.L⁻¹.

Os sistemas combinados anaeróbio-aeróbio destacam-se devido a inúmeras vantagens: a baixa potência de aeração requerida na fase aeróbia, menor produção de lodo biológico e baixo custo de implantação e operação, quando comparados aos sistemas convencionais por lodos ativados. Ao utilizar-se biomassa imobilizada, além dessas vantagens, há a possibilidade de aplicar elevadas taxas de carregamento hidráulico e orgânico, com maior robustez às variações de cargas orgânicas, hidráulicas e tóxicas. A adaptação da biomassa anaeróbia a muitas substâncias tóxicas pode ser alcançada ao aumentar gradualmente a exposição da biomassa até uma concentração máxima do composto. O formaldeído é um bom exemplo de substância altamente tóxica em concentrações elevadas, mas rapidamente biodegradável em baixas concentrações. Os benefícios da combinação de reatores anaeróbio e aeróbio para degradação de formaldeído estão na degradação total de formaldeído na primeira unidade e remoção da matéria orgânica remanescente na segunda unidade.

Há diversos estudos sobre o tratamento de formaldeído sob variadas formas: anaeróbia (OMIL *et al.*, 1999; MOTELEB *et al.*, 2002; EIROA *et al.*, 2004, 2005a; PRIYA *et al.*, 2009), aeróbia (GARRIDO *et al.*, 2001; EIROA *et al.*, 2005b; PEDERSEN *et al.*, 2007; MOUSSAVI & HEIDARIZADA, 2011) e sistemas combinados de tratamento (MOTELEB *et al.*, 2002; CAMPOS *et al.*, 2003; MELIAN *et al.*, 2008; KACZALA *et al.*, 2010; QADERI *et al.*, 2011).

Nos trabalhos apresentados, foram obtidas boas taxas de degradação de formaldeído, incluindo, em alguns casos, a desnitrificação e conversão de outro composto tóxico como o fenol. No entanto, todos utilizam esgoto sintético como substrato na degradação, apresentando características diferentes de acordo com o objetivo do estudo.

É importante observar que estudos com amostras reais de esgoto sanitário contendo formaldeído ou compostos que contenham a substância, como resinas, não são comuns.

No presente trabalho, um sistema combinado anaeróbio-aeróbio, constituído por um filtro anaeróbio (FA) seguido de um biofiltro aerado submerso (BAS) com biomassa imobilizada e fluxo ascendente foi utilizado para a degradação de formaldeído adicionado ao esgoto sanitário, com concentrações variando de 26 a 1.055 mg.L⁻¹, equivalente a taxas de carregamento de formol e DQO no filtro anaeróbio de 2,2 kg HCHO.m⁻³.d⁻¹ e 4,9 kg DQO.m⁻³.d⁻¹, respectivamente.

MATERIAL E MÉTODOS

O sistema combinado anaeróbio-aeróbio foi constituído por um filtro anaeróbio (FA) de fluxo ascende seguido por um biofiltro aerado submerso (BAS), apresentado no desenho esquemático da Figura 1.

As unidades constavam de 2 reservatórios em PVC, ambas preenchidas com anéis *pall*.

No interior do fundo falso do BAS havia dois difusores porosos para difundir bolhas de ar, fornecendo uma vazão de 4,5 L.min⁻¹, em fluxo co-corrente com a alimentação do reator, por meio de um compressor de ar (marca: *Big Air* – modelo: A420).

O esgoto sanitário utilizado durante todo o período experimental foi proveniente da ETE Samambaia, estação de tratamento de esgoto localizada no município de Campinas (SP), sob responsabilidade da Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S.A (SANASA). Foi coletado semanalmente 200 L em galões de 20 L, e armazenado no laboratório. Diariamente, preenchia-se um tanque de alimentação/equalização (A) com um volume de 35 L a ser utilizado em 24 h de operação. O reservatório (A) também recebia o volume de formaldeído referente à concentração da etapa em andamento e permanecia em agitação por meio de uma bomba submersa (marca: *Sarlobetter* – modelo: s180).

Nos pontos 1, 2 e 3 indicados na Figura 1 foram coletadas as amostras que representam, respectivamente, o esgoto bruto afluente ao sistema, o efluente do filtro anaeróbio e do biofiltro aerado submerso.

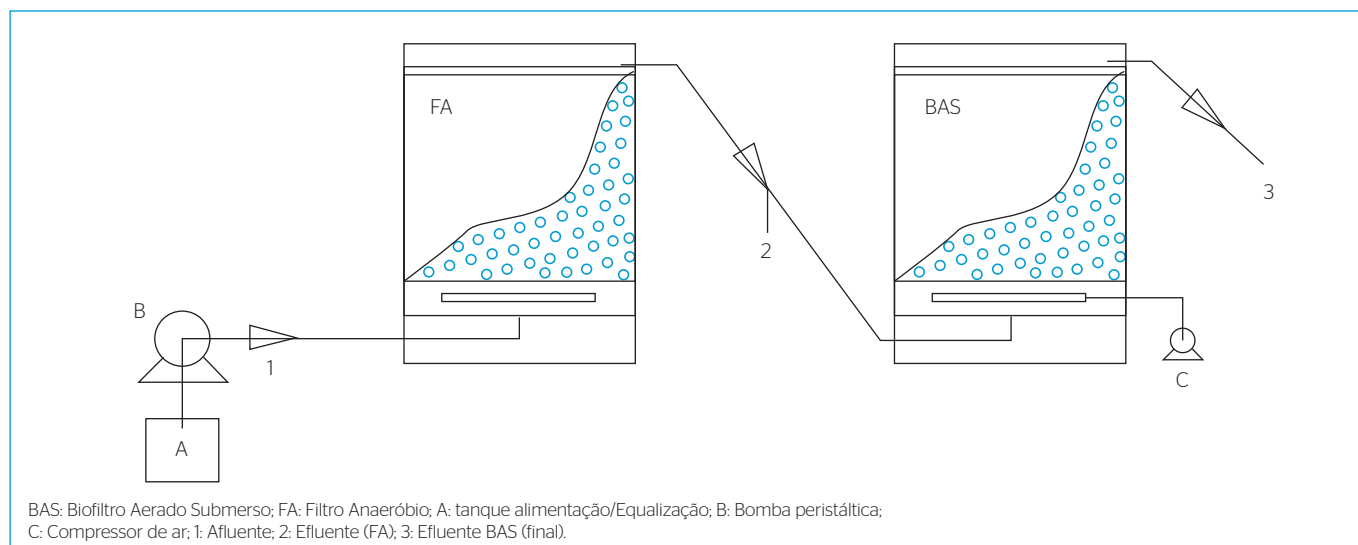


Figura 1 - Esquema da instalação e localização dos pontos de amostragem de efluente. Filtro Anaeróbio; Biofiltro Aerado Submerso.

As dimensões e características físicas de cada reator estão apresentadas na Tabela 1.

A alimentação do sistema combinado foi realizada por meio de uma bomba peristáltica (B) (marca: Provitec, modelo: DM5000) com vazão (Q) de 1,47 L.h⁻¹, a partir do fundo do FA. O efluente do FA (2) foi encaminhado por gravidade ao fundo falso do BAS, e deste, também por gravidade, foi encaminhado à rede de esgoto do laboratório de Saneamento.

O experimento foi realizado com aumento progressivo da concentração de formaldeído na matriz de esgoto sanitário, variando entre: 0 a 1.000 mg.HCHO.L⁻¹. A solução de Formaldeído PA (marca Synth) apresenta aproximadamente 38% de formaldeído e 10% de metanol.

A duração de cada etapa foi definida, pelo desempenho do sistema, em atingir um regime de estado estacionário, após este momento a concentração de formaldeído foi aumentada. Para o monitoramento e avaliação da eficiência do sistema o estudo foi dividido em 6 etapas (concentrações), conforme mostrado na Tabela 2.

Nessas condições, o tempo de detenção hidráulica (TDH) em cada um dos reatores foi de 12 h, sendo 24 h para o sistema.

O FA foi inoculado com 3,6 L de lodo com concentração de 13.400 mg SSV.L⁻¹ de outro filtro anaeróbio em operação no laboratório (volume do fundo falso, aproximadamente 20% do volume útil do reator). O volume restante do reator foi preenchido com esgoto sanitário, permanecendo em repouso por 24 h. Após esse período, ligou-se a bomba com regime de funcionamento alternado entre funcionamento e repouso de 45 e 15 minutos, respectivamente. Como medida para aumentar a vida útil da mesma.

O sistema foi alimentado por 233 dias, no interior do laboratório, com temperatura média do efluente no reservatório de equalização de 23°C, com máxima e mínima de 29 e 21°C, respectivamente.

Tabela 1 - Dimensões dos reatores do sistema combinado anaeróbio-aeróbio.

Dimensões	Unidade	Filtro Anaeróbio	Biofiltro Aerado Submerso
Altura	m		0,42
Diâmetro	m		0,30
Área	m ²		0,07
Volume Total	L		20
Volume Útil	L		17,6
Meio Suporte			
Dimensões	mm		15 x 15
Área Superficial	m ² m ³		160
Índice de vazios	%		90

As análises de DQO, nitrogênio amoniacal, pH e sólidos em suspensão foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*.

Para quantificar o formaldeído, foi utilizado o método do ácido cromotrópico conforme método modificado *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) proposto por Georchiou e Ho (1989). Este método apresenta uma desvantagem relacionada ao presente trabalho: nitratos e nitritos interferem na análise, pois reagem com o ácido cromotrópico em meio ácido. Desta forma, adotou-se para o pré-tratamento da amostra do efluente tratado, uma coluna de zinco ativada com solução 0,01 M de sulfato de cobre a fim de eliminar a interferência de nitrato e nitrito, conforme adotado por Faria e Pasquini (1991) para quantificar nitrito e nitrato em sistema de análise por injeção de fluxo (FIA).

Tabela 2 - Condições operacionais do experimento: etapas, tempo de operação, vazão, concentração de HCHO e tempo de detenção hidráulico.

Etapa	Operação (d)	Período (d)	Q (L.h ⁻¹)	HCHO (mg.L ⁻¹) Média±DP	TDH (h)
A	64	0 a 64	1,47	-	24
B	41	64 a 105		65±39	
C	41	106 a 147		229±38	
D	41	148 a 189		365±50	
E	41	190 a 231		549±78	
F	41	232 a 273		922±133	

TDH: Tempo de detenção hidráulico; Q: vazão afluente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Desempenho do sistema combinado anaeróbio-aeróbio

Na Tabela 3, apresenta-se a caracterização do esgoto sanitário utilizado na alimentação do sistema.

Na Figura 2, apresenta-se o incremento da concentração de formaldeído ao sistema e as respectivas concentrações efluentes às unidades. Além da eficiência de remoção de formaldeído pelo sistema combinado.

Após 63 dias de operação, o sistema combinado foi alimentado com aumento progressivo da concentração de formaldeído afluente de 65±39 mg HCHO.L⁻¹, conforme Figura 2. O FA sofreu um impacto inicial (variando a eficiência de remoção em 62±25%). A eficiência do sistema combinado na remoção de formaldeído foi a menor nesta etapa, com valor médio de 93±5%.

A biodegradação anaeróbia do formaldeído verificou-se ser apropriada para todas as concentrações ensaiadas no afluente. A concentração afluente de formaldeído apresentou ligeiras variações com o aumento da concentração do afluente, porém foram alcançadas eficiências de remoção de formaldeído maiores que 98±3%, exceto na etapa B. No entanto, ocorreram instabilidades operacionais com o aumento da concentração de formaldeído afluente, o que pode ser refletido pela relação AI/AP, que aumentou de 0,37 para 0,78 após o 160º dia de operação, quando a concentração média de HCHO aplicada foi 229±39 mg.L⁻¹.

Na Tabela 4, mostram-se as concentrações afluente e efluente de DQO e Formaldeído alcançadas durante os 273 dias de operação do sistema combinado anaeróbio-aeróbio.

O início de operação do sistema foi curto, alcançando remoção de DQO maior que 80% após 14º dia de operação, situação característica de sistemas combinados anaeróbio-aeróbio. O ganho de qualidade do efluente logo nos primeiros dias de operação deve-se à capacidade do reator aeróbio em remover a maior parte da carga afluente durante os 30 primeiros dias de operação, que foram necessários para a estabilização do reator anaeróbio.

Tabela 3 - Características do esgoto sanitário.

Parâmetro	Unidade	Média±DP
pH		7,3±0,2
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	388±46
Ácidos Orgânicos Voláteis	mg Hac.L ⁻¹	124±58
Demanda Química de Oxigênio	mg O ₂ .L ⁻¹	581±165
Sólidos Suspensos Totais	mg.L ⁻¹	340±154
Sólidos Suspensos Voláteis	mg.L ⁻¹	257±126
Nitrogênio Amoniacal	mg N.L ⁻¹	79±50

Na Figura 3, apresentam-se as concentrações de DQO afluente e efluente às unidades. Além da eficiência de remoção de DQO pelo sistema combinado.

A DQO afluente aumentou significativamente com a elevação da concentração de formaldeído, porém, foi alcançada eficiência média de remoção de DQO superior a 90±3%, exceto nas etapas B e D, que foram de 76±9 e 88±3%, respectivamente (Figura 3).

A razão entre as concentrações de DQO e formaldeído afluente (DQO/HCHO) foram de 3,9±2,2 (exceto etapa B que resultou em razão de 21,6±19, com concentrações de formaldeído abaixo de 130 mg HCHO.L⁻¹). Porém, foi observada variação desta razão para as amostras do efluente, atingindo o valor médio de 26,9±6,6 para concentrações afluente de 922±133 mg HCHO.L⁻¹, conforme Figura 4.

De Bekker *et al.* (1983) reportaram que o tratamento anaeróbio de águas residuárias contendo formaldeído é possível somente quando a razão DQO/HCHO é maior que 1.000. Contudo, outros autores, como Parkin *et al.* (1983) alcançaram operação estável com razões DQO/HCHO em torno de 6, utilizando acetato como substrato e a alimentação contínua de 400 mg HCHO.L⁻¹ em um filtro anaeróbio. Ao aplicarmos concentração de formaldeído de 922±133 mg.L⁻¹, a razão DQO/HCHO foi de 2,1±0,4, bem inferior as encontradas por aqueles autores. Porém, Vidal *et al.* (1999), alcançou operação estável e eficiente em reator UASB com TCO de 6 g DQO.L⁻¹.d⁻¹ e razão DQO/HCHO de 1,4, utilizando efluente sintético composto por 1,6 g.L⁻¹ de glicose, 0,95 g HCHO.L⁻¹ e 0,35 g.L⁻¹ de ureia.

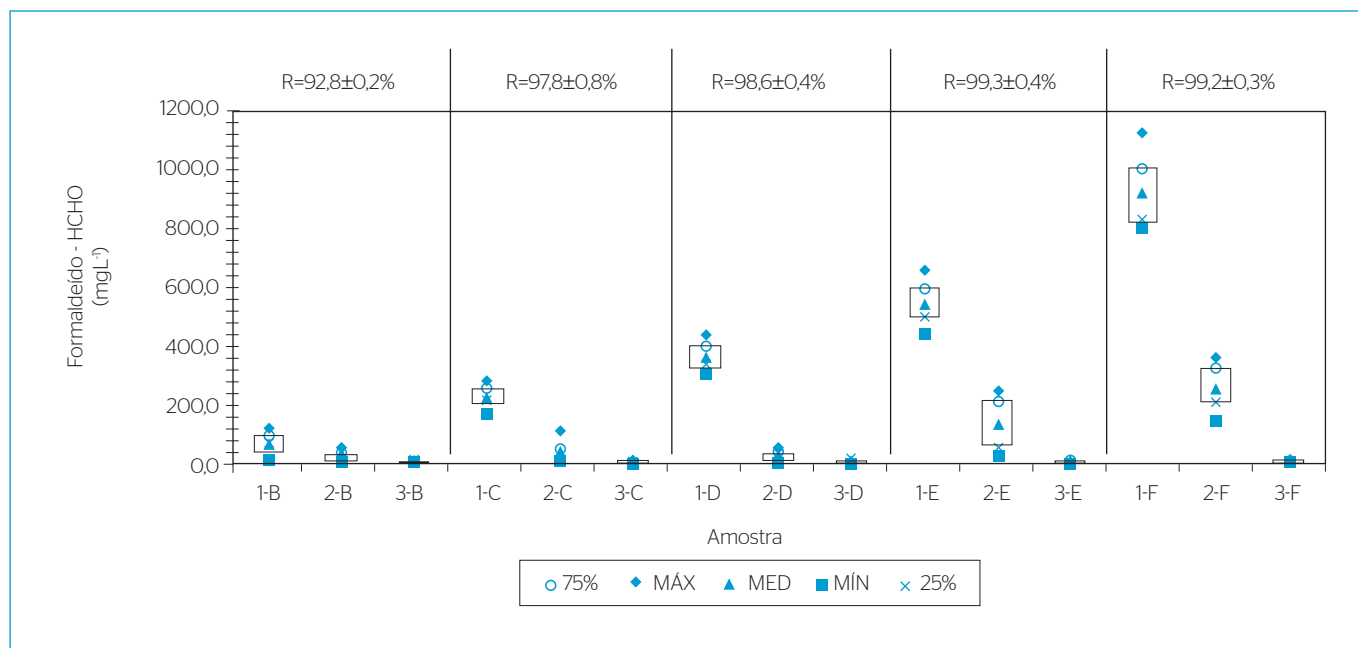


Figura 2 - Gráfico BOX-PLOT para as concentrações de formaldeído afluente (1), efluente FA (2), efluente BAS (3); as letras B, C, D, E e F indicam as respectivas etapas. Na etapa A (ausente) não foi aplicado formaldeído ao sistema. R: porcentagem de remoção de formaldeído pelo sistema.

Tabela 4 - Concentrações de demanda química de oxigênio e HCHO afluente e efluente observadas durante 273 dias de operação do sistema combinado anaeróbio-aeróbio.

Etapa	Afluente (mg.L ⁻¹)		Efluente (mg.L ⁻¹)	
	DQO	HCHO	DQO	HCHO
A	568 ± 172	-	121 ± 56	-
B	908 ± 248	65 ± 39	213 ± 72	3,4 ± 1,7
C	1457 ± 376	229 ± 38	143 ± 32	5,3 ± 2,3
D	1363 ± 266	365 ± 50	166 ± 62	5,3 ± 2,0
E	1651 ± 515	549 ± 78	156 ± 48	4,2 ± 2,1
F	1897 ± 328	922 ± 133	185 ± 52	7,1 ± 2,6

DQO: demanda química de oxigênio.

Oliveira *et al.* (2004) atribuem a variação da razão DQO/HCHO encontrada no efluente a subprodutos formados pelo metabolismo anaeróbio em seu Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), uma vez que eram baixas as concentrações de ácidos orgânicos voláteis (AOV) e sólidos suspensos voláteis (SSV), que também poderiam ser responsáveis por elevar os valores de DQO. Neste trabalho, obtiveram-se concentrações baixas de AOV de 47±24 mg HAC.L⁻¹, enquanto as concentrações de SSV no efluente foram elevadas, com média de 198±187 mg SSV.L⁻¹, devido à operação do sistema sem descarte intencional de biomassa. Porém, não foi observada correlação entre os valores de DQO e SSV efluentes.

A máxima taxa de carregamento volumétrico de formaldeído aplicada e removida no sistema foi 1.121 e 1.116 mg HCHO.L⁻¹.d⁻¹, conforme Figura 5.

O ajuste ótimo (R²=1) dos dados experimentais à função linear indica que a capacidade máxima de degradação do sistema combinado

anaeróbio-aeróbio não foi ultrapassada. No FA, foram removidos 92,4% da taxa de carregamento máxima aplicada (2.243 mg HCHO.L⁻¹.d⁻¹), enquanto o restante foi aplicado ao BAS com remoção média de 99,9% (720 mg HCHO.L⁻¹.d⁻¹).

A máxima taxa de carregamento orgânico aplicada e removida no sistema foi de 2.470 e 2.249 mg DQO.L⁻¹.d⁻¹, conforme Figura 6.

O bom ajuste (R²=0,986) dos dados experimentais à função linear indica que a capacidade máxima de degradação de DQO do sistema combinado anaeróbio-aeróbio não foi ultrapassada. No FA, foram removidos 55,6% da taxa de carregamento máxima aplicada (4.939 mg DQO.L⁻¹.d⁻¹), enquanto o restante foi aplicado ao BAS com remoção média de 97,6% (3.160 mg DQO.L⁻¹.d⁻¹).

No sistema combinado anaeróbio-aeróbio, as eficiências de remoção foram crescentes ao aumentar a concentração de formaldeído afluente, os valores médios e máximos de remoção de HCHO foram de 97±3% e 99% e de DQO foram de 85±8% e 96%.

Porém, apresentando eficiências de remoção de formaldeído e DQO inversas tanto no FA quanto no BAS, ou seja, com relação ao formaldeído, entre as etapas B à D, ocorreu aumento crescente de remoção no FA de 62±25 a 94±5%, respectivamente. E, redução no BAS de 31±23, a 4,7±4,6%. Enquanto, com relação a DQO, entre as etapas A à D, ocorreu redução na remoção no FA de 50±20 a 27±9%, respectivamente. E, aumento no BAS de 29±23 a 60±7%, respectivamente.

Nas etapas E e F, as eficiências de remoção de formaldeído no FA reduziram-se para 75±15 e 71±11%, não havendo diferença significativa (p>0,05), enquanto no BAS foram de 28±11 e 27±13% também

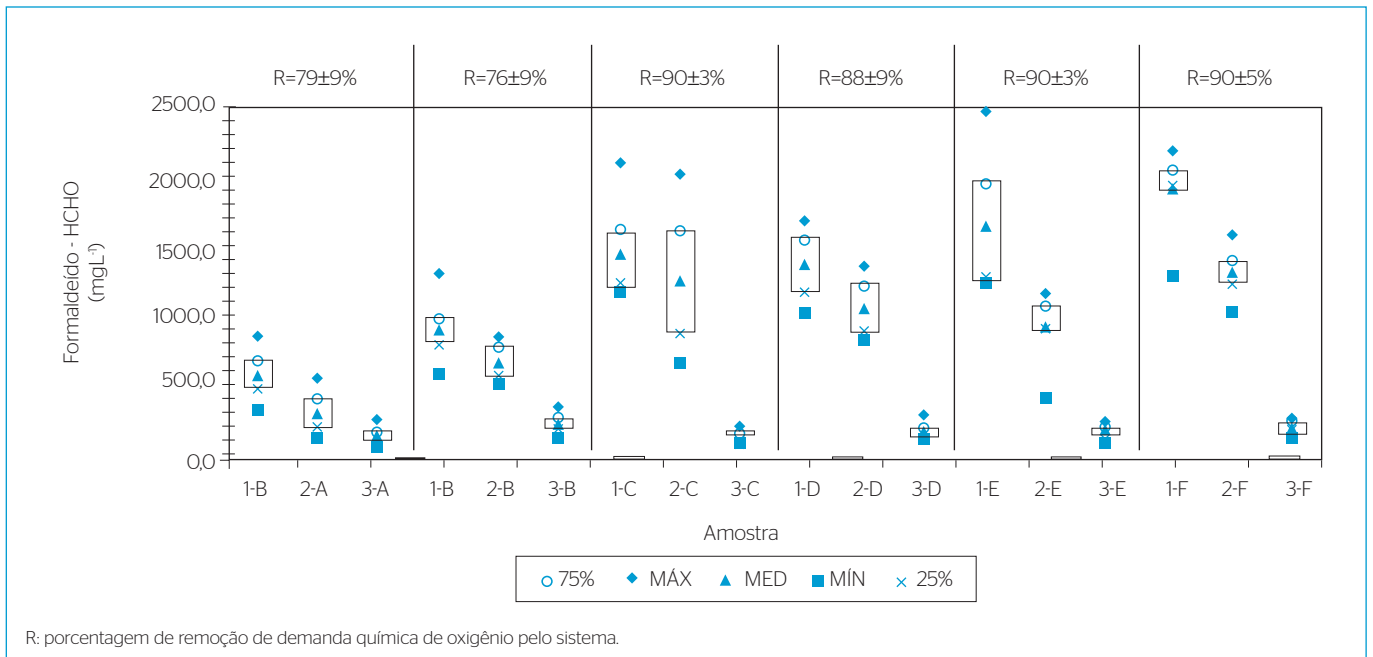


Figura 3 - Gráfico BOX-PLOT para as concentrações de demanda química de oxigênio afluente (1), efluente FA (2), efluente Biofiltro Aerado Submerso (3); as letras A, B, C, D, E e F indicam as respectivas etapas.

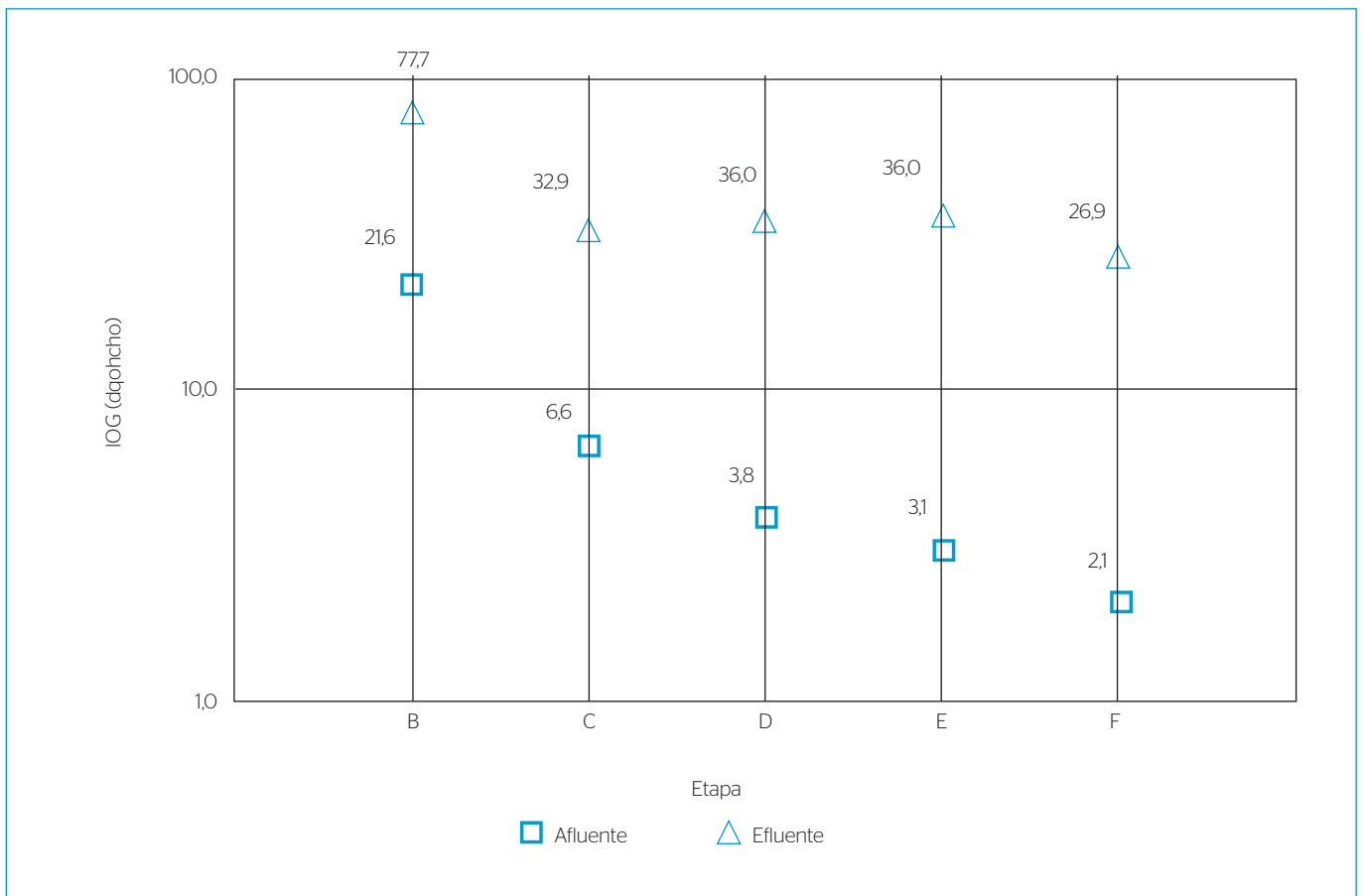


Figura 4 - Logaritmo da razão entre a concentração de demanda química de oxigênio e formaldeído antes e após o tratamento no sistema combinado anaeróbio-aeróbio.

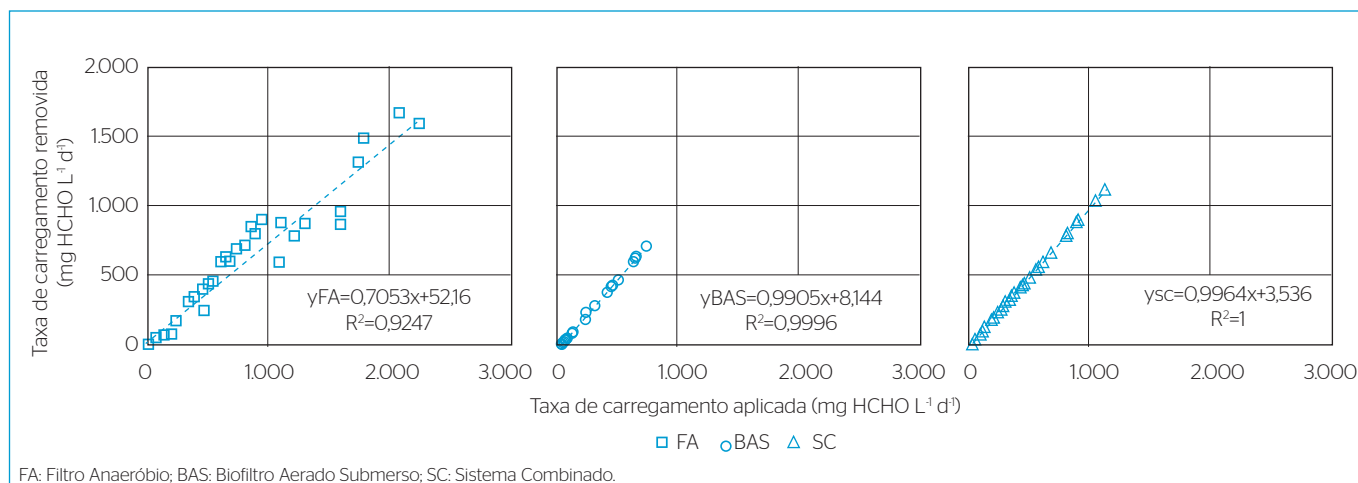


Figura 5 - Taxa de carregamento de formaldeído aplicada e removida em cada unidade.

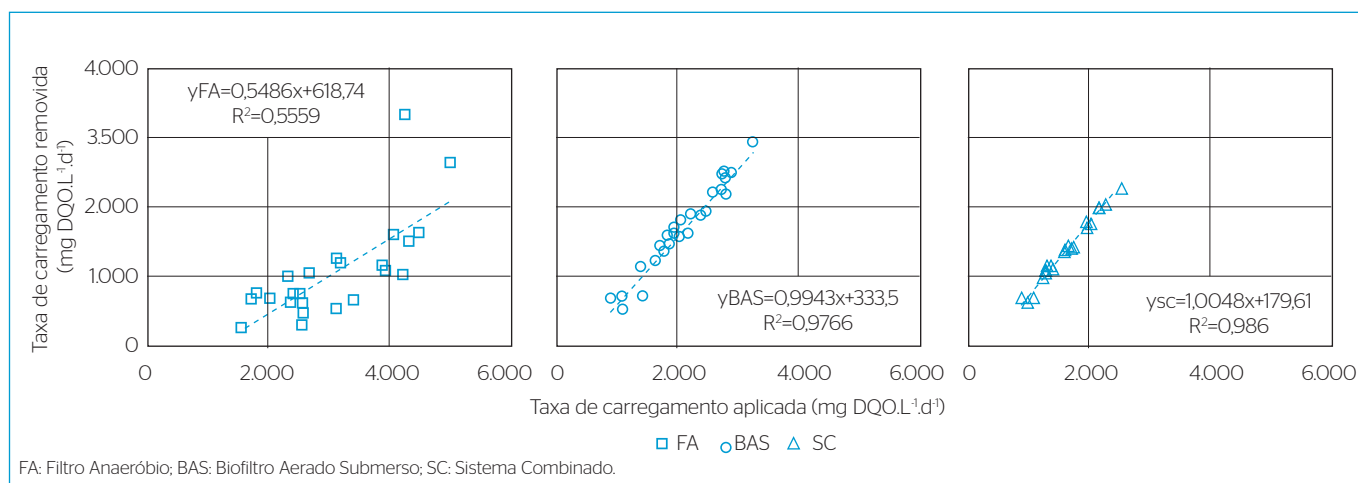


Figura 6 - Taxa de carregamento de orgânico em demanda química de oxigênio aplicada e removida em cada unidade.

não havendo diferença significativa ($p > 0,05$). Nestas etapas a remoção de DQO no FA reduziram-se de 39 ± 24 a $30 \pm 8\%$ e no BAS ocorreu um ligeiro aumento de 51 ± 22 para $60 \pm 7\%$.

Os valores de pH da primeira etapa (A), afluente e efluente, foram de $7,3 \pm 0,2$ e $6,0 \pm 0,4$, respectivamente. A queda no valor do pH deve-se à nitrificação que ocorreu durante esta etapa, também confirmado pelo consumo de alcalinidade que foi de 388 ± 46 e 9 ± 7 mg CaCO₃.L⁻¹, afluente e efluente, respectivamente.

Durante todas as seis etapas, a alcalinidade aferida no ponto 2 (efluente FA) sempre resultou em valores ligeiramente superiores ao ponto 1 (afluente), indicando a ocorrência do metabolismo anaeróbio.

Durante a etapa A, a alcalinidade praticamente foi extinta devido às condições propícias à oxidação de nitrogênio amoniacal e consequente consumo de alcalinidade, processo que não foi mais observado nas etapas subsequentes. Na Figura 6, é possível observar o aumento da TCO aplicada ao BAS, segundo Foco e Nour (2014), TCO aplicado ao BAS superior a $1,0$ kg DQO.m⁻³.d⁻¹, inibe a nitrificação por

privilegiar o crescimento de biomassa heterotrófica em detrimento da biomassa autotrófica.

CONCLUSÕES

No sistema combinado, as eficiências de remoção foram crescentes ao aumentar a concentração de formaldeído afluente, os valores médios e máximos de remoção de HCHO foram de $97 \pm 3\%$ e 99% e de DQO foram de $90 \pm 6\%$ e 96% . Porém, apresentando eficiências de remoção de formaldeído e DQO inversas tanto no FA quanto no BAS, ou seja, ao aumentar a eficiência de remoção de formaldeído no FA reduz-se no BAS, enquanto efeito contrário ocorre com relação a DQO nas unidades. Porém, sem reduzir a eficiência global.

O sistema combinado anaeróbio-aeróbio apresentou-se adequado para a degradação de formaldeído tratado em conjunto com esgoto sanitário, uma vez que, além de eficiências de remoção representativas, apresentou estabilidade de operação durante o decorrer do estudo.

REFERÊNCIAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. (1999) *Toxicological Profile for Formaldehyde (Final Report)*. NTIS Accession No. PB99-166654. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. p. 451.
- CAMPOS, J.L.; SÁNCHEZ, M.; MOSQUERA-CORRAL, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. (2003) Coupled BAS and anoxic USB system to remove urea and formaldehyde from wastewater. *Water Research*, v. 37, p. 3445-3451.
- DE BEKKER, P.; JANS, T.; PISCAER P. (1983) Anaerobic treatment of formaldehyde containing wastewater. *Anaerobic Waste Water Treatment-European Symposium Papers*, p. 449-463.
- EIROA, M.; KENNES, M.C.; VEIGA, M.C. (2004) Formaldehyde and urea removal in a denitrifying granular sludge blanket reactor. *Water Research*, v. 38, n. 16, p. 3495-3502.
- EIROA, M.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. (2005a) Simultaneous nitrification and formaldehyde biodegradation in an activated sludge unit. *Bioresource Technology*, v.96, n. 17, p. 1914-1918.
- EIROA, M.; VILAR, A.; AMOR, L.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. (2005b) Biodegradation and effect of formaldehyde and phenol on the denitrification process. *Water Research*, v. 39, n. 2-3, p. 449-455.
- FARIA, L.C.; PASQUINI, C. (1991) Flow-injection determination of inorganic forms of nitrogen by gas diffusion and conductimetry. *Analytica Chimica Acta*, v. 245, p. 183-190.
- FOCO, M. L. R.; NOUR, E. A. A. (2014). Desempenho de Sistema Combinado Anaeróbio-Aeróbio na Remoção de Nitrogênio no Tratamento de Esgoto Sanitário. *Semina. Ciências Exatas e Tecnológicas (Online)*, v. 35, p. 131-138.
- GARRIDO, J.M.; MENDEZ, R.; LEMA, J.M. (2001) Simultaneous urea hydrolysis, formaldehyde removal e denitrification in a multified upflow filter under anoxic e anaerobic conditions. *Water Research*, v. 35, n. 3, p. 691-698.
- GEORCHIOU, P.E.; HO, C.K. (1989) The chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 67, p. 871-876.
- GONZALEZ-GIL G.; KLEEREBEZEM R.; LETTINGA G. (2002) Conversion e Toxicity Characteristics of formaldehyde in acetoclastic methanogenic sludge. *Biotechnology e bioengineering*, v. 79, n. 3, p. 314- 322.
- KACZALA, F.; MARQUES, M.; HOGGLAND, W. (2010) Biotreatability of wastewater generated during machinery washing in a wood-based industry: COD, formaldehyde and nitrogen removal. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 3, p. 8975-8983.
- LOTFY, H.R.; RASHED, I.G. (2002) A method for treating wastewater containing formaldehyde. *Water Research*, v. 36, n. 3, p. 633-637.
- LU, Z.; HEGEMANN, W. (1998) Anaerobic toxicity e biodegradation of formaldehyde in batch cultures. *Water Research*, v. 32, n. 1, p. 209-215.
- MELIAN, J.A.H.; ORTEGA, M.A.; ARANA, J.; GONZALEZ, D.O.; TELLO, R.E. (2008) Degradation and detoxification of formalin wastewater with aerated biological filters and wetland reactors. *Process Biochemistry*, v. 43, n. 12, p. 1432-1435.
- MOTELEB, M.A.; SUIDAN M.T.; KIM J.; MALONEY, S.W. (2002) Pertubated loading of a formaldehyde waste in an anaerobic granular activated carbon fluidized bed reactor. *Water Research*, v. 36, n. 15, p. 3775-3785.
- MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M.; BARIKBIN, B. (2009) Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR, *Water Research*, v. 43, n. 5, p. 1295-1302.
- MOUSSAVI, G.; HEIDARIZAD, M. (2011) The performance of SBR, SCR, and MSCR for simultaneous biodegradation of high concentrations of formaldehyde and ammonia. *Separation and Purification Technology*, v. 77, n. 2, p. 187-195.
- OMIL, F.; MENDÉZ, G.; VIDAL, G.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. (1999) Biodegradation of formaldehyde under anaerobic conditions. *Enzyme and Microbial technology*, v. 24, p. 255-262.
- OLIVEIRA, S.V.W.; MORAES, E.M.; ADORNO, M.A.T.; VARESCHE, M.B.A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2004) Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. *Water Research*, v. 38, n. 7, p.1685-1694.
- PARKIN, G.F.; SPEECE, R.E.; YANG, C.H.J.; KOCHER, W.M. (1983) Response of methane fermentation systems to industrial toxicants. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 55, n.1, p. 44-53.
- PEDERSEN, L.F.; PEDERSEN, P.B.; SORTKJÆR, O. (2007) Temperature-dependent and surfasse specific formaldehyde degradation in submerged biofilters. *Aquacultural Engineering*, v. 36, n. 2, p. 127-136.
- PEREIRA, N.S.; ZAIAT, M. (2008) Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 777-782.
- PRIYA, K.R.; SANDHYA, S.; SWAMINATHAN, K. (2009) Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 148, n. 2, p. 212-216.
- QADERI, F.; AYATI, B.; GANJIDOUST, H. (2011) Role of moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor in biological degradation of formaldehyde wastewater. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, v. 8, n. 4, p. 295-306.
- QU, M.; BHATTACHARYA, S.K. (1997) Toxicity e biodegradation of formaldehyde in anaerobic methanogenic culture. *Biotechnology e bioengineering*, v. 55, n. 5, p. 727-736.
- VIDAL, G.; JIANG, Z.P.; OMIL, F.; THALASSO, F.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. (1999) Continuous anaerobic treatment of wastewater containing formaldehyde and urea. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 283-291.
- ZOUTBERG, G.R.; DE BEEN, P. (1997) The Biobed® EGSB (expanded granular sludge bed) system covers shortcomings of the up flow anaerobic sludge blanket reactor in the chemical industry. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 10, p. 183-8.