

## ESTUDO DA CÍNÉTICA QUÍMICA DO FORMALDEÍDO COM AMÔNIA, VISANDO A FORMAÇÃO DE HEXAMETILAMINA AVALIANDO SUA UTILIZAÇÃO COMO FERTILIZANTE

L. B.S. GONÇALVES<sup>1</sup>, G. D. RIBEIRO<sup>2</sup>, D. C. C. CARVALHO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Universitário de Patos de Minas, Engenharia Ambiental.

<sup>2</sup>Centro Universitário de Patos de Minas, Engenharia Química.

E-mail para contato: dayene@unipam.edu.br

**RESUMO** –O objetivo deste estudo é realizar o tratamento de um resíduo contendo formaldeído, gerado em laboratórios de anatomia e patologia por meio da reação química com hidróxido de amônio. Avaliando a sua rota reacional e cinética química, visando sua utilização como fertilizante nitrogenado. Inicialmente realizou-se a determinação da concentração de formaldeído através do método de Hantzsch. Adicionou-se hidróxido de amônio nas proporções de 14:1, 9:1, 5:1 e 1:1. Ao término do processo analisou-se a quantidade de nitrogênio presente na amostra. Realizou-se uma aplicação em solo para à análise da estabilidade de nitrogênio no solo. A avaliação do modelo cinético mostrou que o processo se comporta como uma reação de primeira ordem. Posteriormente ao término do tratamento a concentração de nitrogênio encontrada foi de 66500 mg/L e no solo de 2,32 %. A avaliação do modelo cinético do processo se mostrou com grande eficiência em todas as concentrações. A utilização do resíduo como fertilizante nitrogenado se torna eficaz levando em consideração da quantidade de nitrogênio presente no resíduo.

### 1. INTRODUÇÃO

O formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) é um gás obtido a partir do metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Comercialmente é encontrado em soluções aquosas, com odor pungente, conhecido como formol. A produção anual de formol é de aproximadamente 21 milhões de toneladas (INCA, 2016) Em algumas de suas aplicações, têm-se os laboratórios de anatomia e patologia, que utilizam o formol para a preservação de tecidos devido às diversas contaminações. Com a necessidade de reposição, os laboratórios acabam gerando um efluente muito tóxico e rico em formaldeído. Os efluentes desta área podem conter entre 100 e 10.000 mg/L de formaldeído (GONZALEZ-GIL et al., 1999), inviabilizando seu descarte em vias públicas sem um tratamento prévio. A ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ), no entanto não apresenta informações sobre ecologia e nem mesmo sobre seu tratamento e disposição no meio ambiente. Apesar de não haver uma legislação nacional específica para o descarte de efluentes de laboratórios, especialmente, de anatomia e patologia, sabe-se que se trata de um efluente tóxico ao ecossistema, que contém formaldeído, óleos e graxas, com alta DQO e  $\text{DBO}_5$  (SILVA, 2015). Existem diversas maneiras de degradar o formaldeído utilizando métodos oxidativos avançados com eficiência de até 98%.



Segundo a ANDA foi registrada uma alta de 19,4% da importação de fertilizantes nitrogenados no Brasil em janeiro de 2017 atingindo cerca de 419 mil toneladas. A sua produção pela extração na forma de ureia, possui um alto custo além de apresentar alta toxicidade (HUNGRIA, 2001). A aplicação deste resíduo como fonte de nitrogênio para o solo é a principal vantagem do método. O processo para a transformação de  $N_2$  em  $NH_3$  requer o uso de derivados de petróleo como fonte de hidrogênio, catalisadores contendo ferro, altas temperaturas e altas pressões. O que torna um gasto médio de seis barris de petróleo por tonelada de  $NH_3$  produzida (HUNGRIA, 2001).

Reações químicas podem auxiliar no tratamento reduzindo os custos do processo e dando um destino ao subproduto formado, evitando o seu descarte em cursos d'água. E sendo aplicado como fonte opcional de produção de fertilizantes nitrogenados. Esse tipo de fertilizante possui uma baixa eficiência cerca de 50% de todo o nitrogênio aplicado e perdido, principalmente por lixiviação. O que pode resultar em uma grande contaminação dos solos e chegar a córregos e lençóis subterrâneos, atingindo níveis tóxicos aos peixes e ser humano (HUNGRIA, 2001). A possibilidade de converter o formol em hexametilamina, além de degradá-lo possibilita o seu uso como fertilizante. O composto assim como a ureia possui em seus radicais, nitrogênio podendo ser facilmente liberado para as plantas (ARMOR, 1991).

O objetivo deste trabalho se envolve em tratar efluentes contendo formaldeído, gerado em laboratórios de anatomia e patologia que usam formaldeído por meio de processos químicos. Visando sua utilização como fertilizantes nitrogenados.

## **2. MATERIAS E METODOS**

### **2.1. Caracterização do Efluente Bruto**

A concentração de formaldeído foi avaliada de acordo com a norma ABNT NBR 15316-2:2014, seguindo o método de Hantzch (BRASIL, 2014). A vantagem deste método é por ser colorimétrico sensível e que envolve reações brandas. O método se baseia na reação do formaldeído com a acetilacetona e sal de amônia, estando na casa de  $\mu\text{g/L}$ , desenvolvendo um complexo denominado como diacetil-di-hidrolutidina (DDL), com coloração amarela e absorvância de 412 nm.

### **2.2. Adição de $NH_4OH$**

O processo adaptado de acordo com o protocolo dos procedimentos do Center for Environmental Science, Universidade de Maryland, EUA (ARMOUR, 1991). Comparando os resultados com o processo oxidativo avançado. O procedimento se realizou em um reator tipo batelada sob agitação, lenta e continua com reagentes de padrão analítico, otimizando as proporções de reagentes para a melhor eficiência de conversão utilizando  $NH_4OH$  a 26% (m/v). A proposta de reação está disposta abaixo na Equação 1:



### 2.3. Avaliação do Nitrogênio da Amostra e Solo

O solo coletado foi avaliado o teor de nitrogênio, como descrito a seguir. Após a avaliação foi adicionado produto da reação e o teor de nitrogênio medido novamente para verificar a possibilidade de aplicação do produto como fertilizante.

Para a determinação na amostra pós-tratamento foi utilizado o método proposto por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22<sup>o</sup> Ed. 4500 B e D. No método a amostra passou por um processo de digestão com a adição de 2g de solução digestora produzida a partir de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CuSO}_4$  por fim adicionou-se 6,7 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , onde todo o nitrogênio presente na amostra foi levado a se tornar  $\text{NH}_3$ , terminada digestão a amostra foi avolumada a 200 mL utilizando de balão volumétrico para tal processo e adicionou-se 50 mL de solução alcalina, produzida por  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Então a amostra é levada a destilação transferindo o destilado para um frasco com solução indicadora realizada a partir de ácido bórico e adição de vermelho de metila. A porção recolhida após a destilação foi titulada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02N, e calculada pela Equação 2:

$$mg \frac{N}{L} = \frac{(VTA-VTB).280.f_{H_2SO_4}}{VA} \quad (2)$$

Onde:

VTA: Volume titulado da amostra;

VTB: Volume titulado do branco;

$f_{H_2SO_4}$ : Fator de correção do ácido sulfúrico;

VA: Volume inicial da amostra;

Para a determinação do valor permanente no solo, a amostra foi preparada e deixada em repouso durante um dia, após o termino foi realizado o procedimento descrito pelo Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes 2<sup>a</sup> edição. O procedimento se assemelha ao descrito para análise de água, diferenciando-se apenas ao processo inicial onde foram pesados 0,5g de solo com a adição do resíduo tratado, após foi levado para a digestão com a utilização dos reagentes descritos para análise da amostra, após avolumado a 50 mL e levado a destilação como descrito anteriormente. Para o cálculo foi utilizado a Equação 3:

$$\%N = \frac{(VTA-VTB).f_{H_2SO_4}.0,014.100}{PA} \quad (3)$$

Onde:

VTA: Volume titulado da amostra;

VTB: Volume titulado do branco;

$f_{H_2SO_4}$ : Fator de correção do ácido sulfúrico;

PA: Peso inicial da amostra

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Avaliou-se a cinética reacional do processo entre intervalos de tempo. O procedimento foi realizado em quatro concentrações de hidróxido de amônio. Os resultados se encontram na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Avaliação cinética do formaldeído

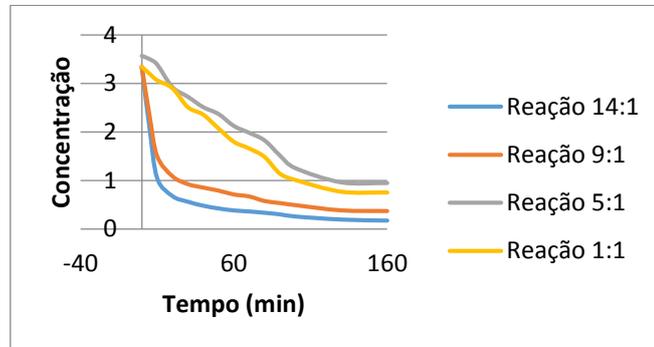
Tempo (min)	Reação 14:1 (Abs)	Reação 9:1 (Abs)	Reação 5:1 (Abs)	Reação 1:1 (Abs)	Reação 14:1 [mg/L]	Reação 9:1 [mg/L]	Reação 5:1 [mg/L]	Reação 1:1 [mg/L]
0	2,402	2,402	2,56	2,402	3,347	3,347	3,571	3,347
5	1,523	1,7	2,513	2,301	2,102	2,353	3,505	3,204
10	0,782	1,103	2,435	2,205	1,052	1,507	3,394	3,068
20	0,519	0,809	2,104	2,089	0,680	1,091	2,925	2,904
30	0,437	0,695	1,965	1,813	0,564	0,929	2,728	2,513
40	0,379	0,644	1,813	1,705	0,482	0,857	2,513	2,360
50	0,339	0,6	1,713	1,503	0,425	0,795	2,371	2,074
60	0,31	0,544	1,539	1,309	0,384	0,715	2,125	1,799
70	0,295	0,515	1,439	1,211	0,363	0,674	1,983	1,660
80	0,276	0,449	1,329	1,089	0,336	0,581	1,827	1,487
90	0,253	0,419	1,109	0,845	0,303	0,538	1,516	1,142
100	0,222	0,389	0,925	0,753	0,259	0,496	1,255	1,011
130	0,177	0,313	0,717	0,582	0,195	0,388	0,960	0,769
160	0,162	0,303	0,707	0,57	0,174	0,374	0,946	0,752

Os tratamentos envolvidos no processo tiveram variação da concentração de  $\text{NH}_4\text{OH}$  em relação à concentração de formaldeído, ambos os processos apresentaram fatores aceitáveis de decréscimo na concentração de formaldeído. Os valores da eficiência dos processos foram avaliados com Equação 4:

$$X = \frac{C_{F0} - C_F}{C_F} 100 \quad (4)$$

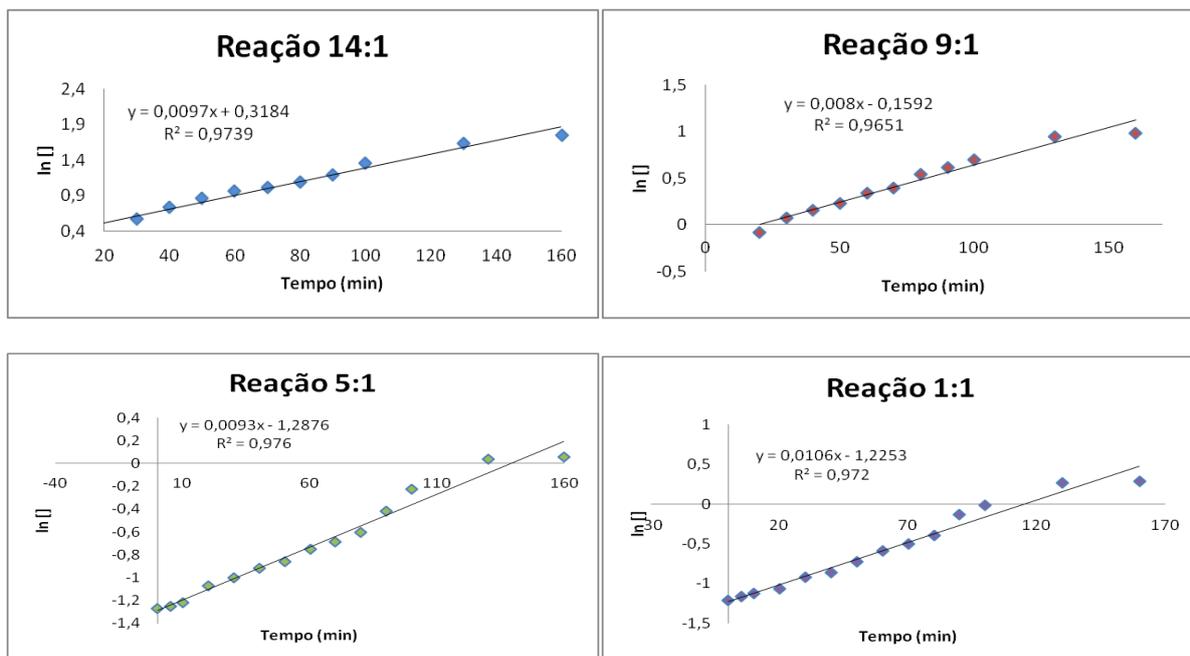
Apresentando como resultado de eficiência respectivamente 94,81%; 88,83%; 73,5% e 77,5%. Os tratamentos se mostraram eficientes na remoção do analito em questão. O gráfico disposto na Figura 1, descreve a variação da velocidade da reação de acordo com a quantidade de excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  nas amostras. É notório a diferença entre a velocidade de reação conforme houve a redução de hidróxido de amônio no processo.

Figura 1 - Gráfico de Consumo de Formaldeído com o Tempo



A linearização dos modelos obteve os resultados descritos na Figura 2. É possível analisar a pequena variação dos coeficientes de correlação dos ensaios empíricos e notar que ambos apresentarão correlação acima de 95% nos experimentos.

Figura 2 – Avaliação de Modelos Cinéticos



A reação com excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , faz com que ela se comporte como reação elementar, provocando a grande queda de concentração de formaldeído nos primeiros 30 minutos, a medida que a concentração do hidróxido de amônia começa a diminuir a reação tende a se estabilizar em regime estacionário (FOGLER, 1939). A linearização do modelo nos permite evidenciar a confirmação do esperado, sendo que a ordem das reações se aproximou bastante do modelo de primeira ordem. O processo de quantificação de nitrogênio obteve resultados satisfatórios, identificando grande quantidade de nitrogênio na amostra e no solo. A Tabela 2 detém os resultados.

Tabela 2 - Resultados obtidos após avaliação das amostras

Nitrogênio Total da amostra (mg/L)	Nitrogênio Total no solo (%)
66500	2,32

A amostra apresentou grande quantidade de nitrogênio como já era esperado obtendo 66,5 g/L, essa grande quantidade de nitrogênio se mostra pela utilização de hidróxido de amônio no tratamento aumentando consideravelmente a quantidade de N na solução. No entanto a quantidade N na amostra após a aplicação no solo se mostrou menor que o esperado de 6,65% devido a grande concentração de  $\text{NH}_3$  na solução, causando evaporação em parte deste. A aplicação em cultivo de plantas faz com que este problema se minimize pela rápida absorção da planta do nitrogênio amoniacal que na solução já se encontrada na forma ideal ionizada.

#### 4. CONCLUSÕES

A avaliação do modelo cinético do processo mostrou que ele se comporta como uma reação de primeira ordem, respectivamente foi observado a degradação do formaldeído de acordo com a concentração. Quanto maior a concentração de hidróxido de amônio presente no reator maior a taxa de conversão, concluindo que a reação nas proporções de 14:1 teve melhor rendimento. A utilização do resíduo como fertilizante nitrogenado se torna eficaz levando em consideração da quantidade de N presente no resíduo.

#### 6. REFERÊNCIAS

- ARMOUR, M. A.: Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide, 1991) traduzidos por Juliana Escribano Y de Sales (p.1-14) e Eduardo Batista da Silva (p.15-29), com revisão pelo Prof. Dr. Alvaro L. Hattner, Departamento de Letras Modernas, IBILCE-UNESP
- BRASIL. INCA. (Ed.). Formol ou Formaldeído. 2016. INCA - Ministério da Saúde. Disponível em: <[http://www1.inca.gov.br/conteudo\\_view.asp?ID=795](http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795)>. Acesso em: 14 jan. 2017.
- FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 4. ed. Ann Arbor: Gen, 1939. 853 p. Tradução: Veronica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr.; Rio de Janeiro, 2012.
- 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. 5.
- GROSJEAN, E. Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with simple alkenes, *Environ. Sci. Technol.* 30, 975-983, 1996.
- HUNGRIA, M.; CAMPOS, R. J.; MENDES, I. C.. Fixação Biológica do Nitrogênio na Cultura da Soja. 13. ed. Londrina: Embrapa Cerrados, Circular Técnica, 2001. 48 p. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/memoratecnica/circTec/circTec35.pdf>>. Acesso em: 06 mar. 2017.
- SILVA, M. G. da. Tratamento de Efluentes de Laboratórios Contendo Formaldeído com Peróxido de Hidrogênio, Ozônio e Peróxido de Hidrogênio + Ozônio. 2015. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade do Vale dos Sinos, São Leopoldo, 201.