



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS
SUSTENTÁVEIS

MAIKOW ZAGO

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-ELETRO-FERED-FENTON NO TRATAMENTO
DE ÁGUAS RESIDUAIS DE LABORATÓRIO DE ANATOMIA

CERRO LARGO

2023

MAIKOW ZAGO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-ELETRO-FERED-FENTON NO TRATAMENTO
DE ÁGUAS RESIDUAIS DE LABORATÓRIO DE ANATOMIA**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba
Co-orientadora: Dra. Liziara da Costa Cabrera

CERRO LARGO

2023

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Zago, Maikow

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-ELETRO-FERED-FENTON NO
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DE LABORATÓRIO DE ANATOMIA
/ Maikow Zago. -- 2023.

79 f.

Orientador: Doutor Fernando Henrique Borba

Co-orientadora: Doutora Liziara da Costa Cabrera

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e
Tecnologias Sustentáveis, Cerro Largo, RS, 2023.

I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Cabrera,
Liziara da Costa, co-orient. III. Universidade Federal
da Fronteira Sul. IV. Título.

MAIKOW ZAGO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-ELETRO-FERED-FENTON NO TRATAMENTO
DE ÁGUAS RESIDUAIS DE LABORATÓRIO DE ANATOMIA**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Área de concentração: Monitoramento, Controle e Gestão Ambiental

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Esta dissertação foi defendida e aprovada pela banca em: 28/09/2023

BANCA EXAMINADORA

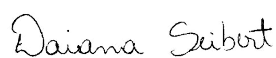


Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Prof. Dra. Liziara da Costa
Cabrera

 Documento assinado digitalmente
ILDEMAR MAYER
Data: 07/11/2023 20:21:04-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Ildemar Mayer



Dra Daiana Seibert

Dedico este trabalho à minha família, que não
mediu esforços para viabilizar a busca por
meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

A minha companheira, Dariane Camargo Nolibos pelo incentivo, parceria e compreensão.

Aos seus, e aos meus familiares, Nardele Schemitt Bender, Nadir Schemitt Bender, Moacir Mesquita da Silveira, pelos ensinamentos, apoio, dedicação e confiança depositados em mim para realização deste sonho.

Ao meu irmão, Moacir Mesquita da Silveira Jr., pelo incentivo, força e estímulo, sempre que necessário.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Henrique Borba, pelos ensinamentos, oportunidade, dedicação, inspiração e confiança e pelo auxílio em todos os momentos desta caminhada.

A minha co-orientadora, Liziara Cabrera, pelo apoio e suporte neste trabalho.

A colega Daiana Seibert pela parceria, ajuda, incentivo e disponibilidade.

Aos colegas de pesquisa, Camila Zorzo, Gustavo Kuhn Kreutz, Jonas Jean Inticher, Nicoli Justen, Renata Martins e Janaína Melo, pela dedicação, disponibilidade e auxílio.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da UFFS pela dedicação ao seu trabalho e pelo conhecimento compartilhado.

A equipe técnica dos laboratórios da UFFS pela atenção e auxílio.

A Universidade Federal da Fronteira Sul, sua direção, seus servidores, técnicos e docentes pela dedicação e auxílio prestados e pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE pela disponibilidade da central analítica.

A CAPES pela concessão da bolsa durante parte do mestrado.

A todos que de alguma forma torceram por mim, transmitindo-me força e confiança para alcançar meus objetivos.

RESUMO

O formaldeído (HCHO) é um conservante muito utilizado em laboratórios de anatomia devido a sua alta eficiência na conservação de peças utilizadas em aulas práticas. Porém, o grande volume dos tanques de armazenamento das peças anatômicas resulta na geração de considerável quantidade de efluente concentrado de formaldeído a (ECF). Esse efluente requer cuidados no armazenamento, assim como o desenvolvimento de tecnologias para seu tratamento, visto que o HCHO possui efeitos nocivos aos trabalhadores e estudantes em laboratório. Entre os efeitos podem ser destacados irritação das vias aéreas, olhos e pele, ou até mesmo desenvolvimento de doenças graves como câncer, segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (EUA). Alguns trabalhos abordam o tratamento de efluentes sintéticos ou reais de HCHO, porém, em altas concentrações ($> 12500 \text{ mg L}^{-1}$) estes efluentes não são biodegradáveis e requerem processos avançados de tratamento. Inicialmente, testes preliminares foram realizados e através de um delineamento composto central rotacional, com auxílio de metodologia de superfície de resposta, as condições experimentais do processo foram aprimoradas através de experimentos foto-eleto-Fenton, obtendo as seguintes respostas: pH 4.5, corrente elétrica 2.4 A e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 24000 \text{ mg L}^{-1}$, para um efluente com $[\text{HCHO}]_0 = 13478 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{TOC}]_0 = 54353 \text{ mg L}^{-1}$. Dentro deste contexto, este trabalho investigou a degradação e mineralização do HCHO pelo processo foto-eleto-Fered-Fenton, sendo avaliadas as três estratégias complementares de tratamento: oxidação anódica $\rightarrow \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; oxidação anódica $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$; oxidação anódica $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ (sem corrente elétrica). Nessas condições foram atingidos valores de degradação e mineralização de HCHO e TOC de 90% e 85%, respectivamente, além da redução dos níveis de toxicidade frente ao bioindicador *Artemia salina*.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, Formaldeído, processo foto-eleto-fered-Fenton.

ABSTRACT

Formaldehyde (HCHO) is a preservative widely used in anatomy laboratories due to its high efficiency in preserving parts used in practical classes. However, the large volume of storage tanks for anatomical parts results in the generation of a considerable amount of concentrated effluent containing this substance (ECF), which requires careful storage, as well as the development of technologies for its treatment, since formaldehyde has harmful effects to workers and students in the laboratory, such as irritation of the airways, eyes and skin, or even the development of serious diseases such as cancer, according to the International Agency for Research on Cancer (USA). Some works approach the treatment of synthetic or real effluents of HCHO, however, in high concentrations ($> 12500 \text{ mg L}^{-1}$) these effluents are not biodegradable and require advanced treatment processes. Initially, preliminary tests were carried out and, through a response surface methodology, the experimental conditions of the process were improved, obtaining the following responses: pH 4.5, electric current 2.4 A and $[\text{H}_2\text{O}_2] = 24000 \text{ mg L}^{-1}$, for an effluent with $[\text{HCHO}]_0 = 13478 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{TOC}]_0 = 54353 \text{ mg L}^{-1}$. Within this context, this work investigated the degradation and mineralization of HCHO by the photo-electro-Fered-Fenton process on a laboratory scale. Three treatment strategies were then evaluated: anodic oxidation $\rightarrow \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; anodic oxidation $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$; anodic oxidation $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ (no electrical current). Under these conditions, degradation and mineralization values of HCHO and TOC of 90% and 85%, respectively, were achieved, in addition to the reduction of toxicity levels against the bioindicator *Artemia salina*.

Keywords: Advanced Oxidative Process, Formaldehyde, photo-electro-fered-Fenton process.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais métodos aplicados no tratamento de águas residuais.....	25
Tabela 2: Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos.....	25
Tabela 3. Characterization of ALW-C HCHO raw samples.	46

LISTA DE FIGURAS

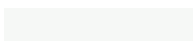
Figura 1: Reatividade da carbonila do formaldeído diante de grupos amino e tiol, com posterior modificação de biomoléculas.	21
Figure 2. Schematic representation of the reactor used in electro-oxidation of formaldehyde wastewater.	45
Figure 3. (a) presents the effect of initial solution pH (2.0, 5.0 and 9.0) on ALW-C HCHO treatment by PEF-Fered; (b) effect of initial H_2O_2 concentration (mg L^{-1}) and; (c) effect of current intensity (A).....	47
Figure 4 Removal of HCHO and TOC as a function of time, under the operational conditions obtained by the desirability function.	50
Figure 5. Combination strategy 1 for HCHO and TOC removal from ALW-C HCHO. Operational conditions: solution pH 4.5; current intensity of 2.4 and H_2O_2 concentration of 24000 mg L^{-1}	52
Figure 6. Combination strategy 2 for HCHO and TOC removal from ALW-C HCHO. Operational conditions: solution pH 4.5; current intensity of 2.4 and H_2O_2 concentration of 24000 mg L^{-1}	55
Figure 7. Combination strategy 3 for HCHO and TOC removal from ALW-C HCHO. Operational conditions: solution pH 4.5; current intensity of 2.4 and H_2O_2 concentration of 24000 mg L^{-1}	57
Figure 8. Results of the toxicity tests of ALW-C HCHO treated by the three strategies investigated.....	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\cdot\text{OH}$	radical hidroxila
$\cdot\text{OOR}^{-2}$	radical peroxil
$\cdot\text{SO}_4^-$	radical sulfato
ADH5	álcool desidrogenase
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CCD	cromatografia em camada delgada
CG	cromatografia gasosa
HCHO	formaldeído
CO_2	gás carbônico
CO_3^{-2}	íon carbonato
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
EPI's	equipamento de proteção individual
FDH	formaldeído desidrogenase
GSH	substrato glutational
H_2O_2	peróxido de hidrogênio
HCOOH	ácido fórmico
IARC	International Agency for Research on Cancer
INCA	Instituto Nacional de Câncer
O_2^{-2}	íon peróxido
O_3	ozônio
PEF-Fere- O_3	foto-eletro-Fenton-Fere- O_3
POA's	processos oxidativos avançados
RMN	ressonância magnética nuclear
SDT	sólidos dissolvidos totais
SST	sólidos suspensos totais
WHO	World Health Organization

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS – ARTIGO (INGLÊS)

ALW-C HCHO	anatomy laboratory wastewater with high formaldehyde concentration
AOPs	advanced oxidation process
BDD	boron doped diamond
COD	chemical oxygen demand
CWA	Clean Water Act
LC _{50%}	letal concentration
EPA	Environmental Protection Agency
NTP	National Toxicology Program
PEF-Fered-O ₃	photo eletro Fenton fered O ₃
RSM	response surface methodology
TOC	total organic carbon



SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
OBJETIVOS	15
Objetivo Geral	15
Objetivos específicos	15
Estrutura do trabalho	15
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1 Desenvolvimento, gestão ambiental e tecnologia	16
1.2 Fontes de exposição ao HCHO	17
1.3 Efeitos e metabolização do HCHO	19
1.4 Normas e regulamentações acerca do HCHO no brasil	23
1.4.1 Processo Fenton	26
1.4.2 Ozonização (O ₃)	27
1.4.3 Eletro oxidação (EO)	29
1.4.4 POA's e o HCHO	30
1.4.5 <i>Artemia salina</i>	33
2 TREATMENT OF AN ANATOMY LABORATORY WASTEWATER WITH HIGH FORMALDEHYDE CONCENTRATION BY ELECTRO-FERED-FENTON PROCESS	36
2.1 INTRODUCTION	40
2.2 MATERIAL AND METHODS	43
2.2.1 Samples, solvents, and reactants	43
2.2.2 Analytical determinations	44
2.2.3 Photo reactor and experimental procedure	44
2.2.4 Acute toxicity assays	45
2.3 RESULTS AND DISCUSSION	45
2.3.1 ALW-C HCHO characterization	46
2.3.2 Preliminary tests	47
2.3.3 Introduction strategy of oxidative inputs	51
2.3.4 Toxicity tests	58
2.4 CONCLUSION	60
CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
REFERÊNCIAS	71

INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios que o mundo enfrenta atualmente é a iminente limitação de recursos e a poluição, que afeta a saúde humana, animal e a ambiental. Questões como a poluição da água requerem uma grande atenção indústrias e instituições governamentais (WAHAAB, 2019). Portanto, conciliar o desenvolvimento, a sustentabilidade, e a busca por tecnologias mais eficazes na produção industrial, requer a adoção de estratégias para redução de impactos ambientais nos mais diversos processos produtivos.

A preservação do meio ambiente tornou-se hoje uma das questões mais importantes para combater o problema do lançamento inadequado de resíduos. Esses, são oriundos de várias fontes e podem afetar significativamente a qualidade da água e a biodiversidade (PATEL et al., 2019). Segundo WIBOWO et al. (2017), no cenário industrial, por exemplo, há uma grande quantidade de geração de diversos tipos de efluentes orgânicos ou inorgânicos que requerem disposição e tratamento adequados. Este fato contribui bastante para o retrocesso na qualidade ambiental, devido a ineficiência na gestão de efluentes e descarte sem tratamento. ZHANG et al. (2020) e ZUCCARELLO et al. (2021), mencionam a falta ou a ineficácia do tratamento como a principal causa de contaminação de águas superficiais e poluição substancial.

Os resíduos gerados em Universidades, especificamente nas aulas de laboratório, também podem ser perigosos ao meio ambiente e à saúde humana se não forem gerenciados adequadamente. Esses resíduos podem ser classificados em três categorias: biológicos, químicos e perfurocortantes. Sua gestão envolve diversas etapas, incluindo inventário, minimização, segregação e destinação adequada. Os resíduos gerados nas aulas laboratoriais podem ser facilmente caracterizados, servindo inclusive para fins educacionais (FEROLDI, 2014). Porém, muitos alunos e professores parecem dar pouca importância ao problema dos resíduos gerados pelas suas atividades, o que torna fundamental conscientizar esse público sobre a importância do gerenciamento adequado dos resíduos para prevenir a poluição ambiental e proteger a saúde pública (PACHECO, 2014).

Considerando os fatos expostos, este trabalho propõe um tratamento para um efluente real de HCHO através de processos oxidativos avançados foto-eleto-ferred-Fenton assistidos de O₃ (FEFF-O₃).

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar a mineralização e a degradação de um efluente real de formaldeído gerado em laboratório de anatomia, tratado através do processo combinado de Oxidação Anódica, foto-eleto-Fenton e ozonização, assim como a sua toxicidade aguda via testes com *Artemia salina* como bioindicador.

Objetivos específicos

- Investigar a performance dos processos individuais e combinados através de variáveis como: pH, intensidade de corrente elétrica, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de processo;
- Verificar a eficiência da degradação do HCHO e da mineralização (COT) para cada processo;
- Determinar as melhores condições experimentais para os processos foto-eleto-Fenton/O₃ separados e combinados;
- Realizar ensaios de toxicidade aguda (*Artemia salina*) para verificar as condições de tratamento que resultam em menor toxicidade.

Estrutura do trabalho

Esta dissertação foi elaborada em dois capítulos. No primeiro capítulo é abordada a revisão bibliográfica, contextualizando a presença de contaminantes emergentes no ambiente e em efluentes, com foco no HCHO e nas formas de exposição, efeitos nocivos e mecanismos de ação biológica. Complementarmente, há uma revisão sobre os Processos Oxidativos Avançados, com enfoque nos processos Fenton, Ozonização e processos combinados. Já no segundo capítulo é apresentado o artigo científico produzido a partir deste estudo, onde são apresentados a metodologia empregada e os resultados obtidos.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Desenvolvimento, gestão ambiental e tecnologia

Diversos estudos tem sido realizados para avaliar os mais diversos tipos de efluentes e os processos que os geram, visando a melhoria na eficiência de produção e na gestão dos mesmos. Segundo PAUL et al. (2012), a indústria têxtil, por exemplo, gera grande quantidade de efluentes que incluem uma variedade de componentes orgânicos e químicos não utilizados, como resíduos de corantes, resíduos de cores, ácidos, álcalis, vários tipos de surfactantes, solventes de limpeza, sais inorgânicos que levam a alta demanda química de oxigênio (DQO), cor, sólidos dissolvidos totais (SDT) e sólidos suspensos totais (SST) (TANIA et al., 2022). Alguns autores destacam o uso do processo de eletrocoagulação para o tratamento deste tipo de efluente, obtendo bons resultados na remoção de contaminantes (KOBAYASHI et al., 2016).

Devido ao fato de o processo de eletrocoagulação ser um tipo de tratamento convencional, resultando em um efluente tratado de baixa biodegradabilidade (KUMAR e SARAVANAN, 2017), por vezes se faz necessária a aplicação de métodos avançados de tratamento, como os processos oxidativos avançados (POA's) (RAMOS, 2021), o que demonstra, de modo geral, a complexidade deste tipo de efluente. Outra fonte geradora de grande quantidade de efluentes é a indústria farmacêutica, tendo como característica a grande carga de solventes e aditivos orgânicos e inorgânicos (LALWANI et al., 2020).

Há, também, uma preocupação especial com efluentes industriais farmacêuticos devido a inadequação do tratamento biológico decorrente do fato de que contaminantes emergentes de indústrias farmacêuticas, como o aumento dos ingredientes farmacêuticos ativos em águas residuais, que carregam o risco de desenvolver resistência em organismos biológicos, limitando assim este tipo de tratamento (LALWANI et al., 2019) se fazendo necessário tratamentos com agentes oxidantes dependendo da composição do efluente (MORALES et al., 2013; MARTINEZ et al., 2003).

Efluentes hospitalares são mais perigosos em comparação a efluentes urbanos (VERLICCHI et al., 2012), sendo gerados nos diversos setores internos como maternidade, oncologia, farmácia, emergência e necrotérios. Efluentes gerados em Universidades são igualmente complexos, pois são heterogêneos e potencialmente

tóxicos para seres humanos e para o meio ambiente (AGBERE et al., 2023), mesmo que esses estejam em menor escala que os industriais.

Potencialmente, podemos citar os laboratórios de anatomia como grandes geradores de efluentes em termos de volume, onde são utilizados produtos conservantes de peças anatômicas. A principal substância utilizada nessa conservação é o formaldeído (HCHO), foco do presente estudo, por ser um importante poluente ambiental com diversos efeitos na saúde humana (SILVA et al., 2003). Logo, nas seções subsequentes deste referencial teórico serão apresentadas as fontes de exposição, efeitos adversos, regulamentações, assim como processos de tratamento de efluentes contendo HCHO e ensaios de toxicidade utilizados como indicadores de risco.

1.2 Fontes de exposição ao HCHO

O HCHO é um composto orgânico e é a forma mais simples de aldeído. À temperatura ambiente, é uma solução incolor com um odor pungente, muito utilizado na produção de resinas de HCHO, painéis de partículas, papel, compensado, espuma de ureia- HCHO e materiais de construção de interiores (ABDOLLAHI e HOSSEINI, 2014; PUHAR, 2022) e na conservação de material biológico em laboratórios, devido sua ação antimicrobiana (LIANG et al., 2018; MARTINEZ-AQUINO, 2018). É um dos poluentes internos mais comuns e é o principal precursor de muitos outros compostos químicos, especialmente polímeros (LA TORRE, 2023).

Segundo a World Health Organization (2002) reações químicas entre alcenos presentes no ambiente devido a combustão incompleta em cozimentos, ou mesmo gerados na utilização de cigarros, e ozônio podem facilitar a formação secundária de HCHO em ambientes fechados, o que sugere uma forma de exposição com maior potencial. Em edificações civis, a concentração de HCHO é relativamente baixa devido à menor exposição a solventes orgânicos do que edifícios industriais.

Algumas associações relatadas em estudos epidemiológicos ocupacionais, no entanto, podem não ser apropriadas para estimar os efeitos na saúde da exposição ao HCHO em edifícios civis, sendo necessário resumir as associações de vários resultados de saúde com exposições de HCHO, de modo a avaliar de forma abrangente os impactos na saúde da exposição em ambientes fechados (LIU et al., 2023; RAW et al., 2004),

O Instituto Britânico de Pesquisa Arquitetônica demonstrou que a concentração interna de HCHO em edifícios residenciais pode chegar a $171 \mu\text{g} / \text{m}^3$, e a concentração média interna de HCHO foi de $22,2 \mu\text{g} / \text{m}^3$. Outras localidades do mundo tiveram menção no estudo realizado por PENG et al. (2022) em relação a concentração de HCHO, como na Áustria, as concentrações internas de HCHO relatadas foram de 2,5 a $134 \mu\text{g} / \text{m}^3$, enquanto pesquisas nos EUA mostram que as concentrações internas de HCHO de $21\text{--}46 \mu\text{g} / \text{m}^3$ são aproximadamente as mesmas medidas em outras partes da Europa. Segundo TANG et al. (2009), a concentração média interna de HCHO na China atingiu $256 \mu\text{g} / \text{m}^3$, muito maior do que a concentração média interna de HCHO em países europeus e americanos.

O HCHO está presente em vários locais, muitos dos quais o ser humano não possui ciência, sendo inclusive, considerado o composto carbonílico mais abundante liberado de atividades antropogênicas (KWAK et al., 2020). Isso ocasiona risco à saúde humana e ambiental, pois segundo a International Agency for Research on Cancer (IARC, 2006), o HCHO é um carcinogênico de categoria A.

Em ambientes fechados no setor industrial, a exposição ao HCHO é causada principalmente por inalação durante processos produtivos, mas a absorção pela pele e a ingestão também são possíveis vias de exposição (ZENDEHDEL, 2017). Devido a concentração de HCHO no ar, ou mesmo em contato com as soluções, e a alta solubilidade e reatividade deste produto químico em meio aquoso fazem com que o HCHO exerça sua toxicidade nos pontos de entrada no corpo humano (BOLT, 1987). Esse contato causa muitos efeitos colaterais como irritação do nariz, garganta e olhos, juntamente com aumento do lacrimejamento. Estes são os efeitos colaterais mais comuns nas vias aéreas da exposição a HCHO em concentrações de 0,1–1 ppm (KHOSHAKHLAGH, 2023).

O contato com HCHO também pode causar várias complicações como irritação da pele, dermatite alérgica de contato, distúrbios menstruais e problemas na gravidez (Li et al., 2019) e até mesmo sintomas mentais desencadeados por exposição crônica, como efeitos no sistema nervoso central, aumento da prevalência de dores de cabeça, depressão, alterações de humor, insônia, irritabilidade, falta de atenção, habilidades prejudicadas, memória e equilíbrio e também vários tipos de câncer (RUKAVISHNIKOV et al., 2017; KANG et al., 2021). Em concentrações acima de 2 ppm de HCHO há relação positiva entre a exposição respiratória e câncer de nasofaringe (NIELSEN et al., 2013).

Dentre as principais utilizações de HCHO na indústria como matéria prima, pode-

se citar a produção de metanol (LALY et al., 2018), indústria química (NOORDIANA et al., 2011), cosméticos (VALADARES et al., 2021), alimentos e papel (CLAEYS et al., 2009), agricultura e fertilização (NORLIANA et al., 2009) e controle de fungos em aquicultura (STOREY et al., 2015).

Outra possível fonte de contaminação por HCHO são os alimentos. Estudos afirmam que a adição ilegal de HCHO em alimentos como peixe, carne, frutos do mar, vegetais e frutas para prolongar a vida útil é uma das principais formas de contaminação deste tipo (FAPPIANO et al., 2022; WAHED et al., 2016).

O HCHO é gerado, inclusive, naturalmente em alimentos, o que estimulou a WHO no sentido de estabelecer um limite de ingestão humana diária de HCHO de $0.15 \text{ mg Kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$, visando diferenciar o HCHO produzido *in loco*, pois há pesquisas limitadas sobre seus mecanismos de formação e níveis de concentração, diferenciando os teores do HCHO adicionado exogenamente, que é prejudicial aos consumidores (NOWSHAD et al., 2018).

Por se tratar de uma possível fonte de contaminação crucial para a população, via alimentação, foram desenvolvidas técnicas que podem ser usadas para detectar a presença de HCHO em alimentos, incluindo análise cromatográfica, usando ferramentas como cromatografia em camada delgada (CCD), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG), especialmente acopladas diferentes detectores como UV-VIS e espectrometria de massas (EM) usando ferramentas como cromatografia líquida (CL/EM) e gasosa (CG/EM) (YUAN et al., 2022).

1.3 Efeitos e metabolização do HCHO

O HCHO ocasiona vários tipos de problemas em organismos vivos. Estes efeitos podem ser leves ou crônicos, dependendo da concentração e do tempo de exposição, assim como a utilização, ou não, de equipamentos de proteção individual (EPI's) adequados. Ainda nos anos 1980, as exposições ocupacionais na indústria química e madeireira e em laboratórios de anatomia e patologia foram as fontes primárias de exposição ao HCHO na China (TANG et al., 2009).

Por ser um agente cancerígeno e teratogênico, o HCHO causa vários tipos de câncer, bem como distúrbios menstruais, função imunológica anormal, depressão aguda, leucemia e comprometimento da memória (HAUPTMANN et al., 2004). No entanto, a irritação aguda da membrana mucosa é o efeito colateral mais comum de

envenenamento por HCHO, muitas vezes levando a pele seca, dermatite, olhos lacrimejantes, espirros e tosse. Porém, exposição grave ao HCHO muitas vezes resulta em conjuntivite ocular, doenças nasais e faríngeas e pode até aumentar a probabilidade de condições perigosas, como laringoespasma e edema pulmonar (TANG et al., 2009).

KIM et al. (2011) associa trabalhadores industriais que foram expostos ao HCHO e relatam ocorrências aumentadas de congestão na córnea, membrana e faringe.

Em 1998, 17 funcionários de uma empresa farmacêutica que inalavam continuamente vapores de HCHO apresentaram sintomas de irritação olhos, lacrimejamento, espirros, tosse, congestão no peito, febre, azia, letargia e perda de apetite. Como resultado do envenenamento, alguns funcionários apresentaram vômitos, dor abdominal e taquicardia nodal (HAO et al., 1998) e, conforme relatos, nos anos 2000, um homem de 32 anos sentiu dor abdominal, fezes com sangue, hematêmese e alto nível sérico de alanina-aminotransferase (ALT) de $105 \mu\text{g L}^{-1}$ após a ingestão de 300 mL de água contaminada com HCHO.

Em outro estudo, HAO et al. (2004) mencionam um óbito de um homem de 26 anos com dor abdominal extrema, cianose e degeneração da mucosa gástrica apenas duas horas depois de beber um copo de água contendo HCHO concentrado.

Em vista de todos os problemas ocasionados pelo HCHO, é justificada a importância de estudos relacionados a proteção das pessoas e ao metabolismo frente ao HCHO. De acordo com PENG et al. (2022), um importante sistema de defesa mucociliar do trato respiratório protege o epitélio inferior e remove 22-42% do HCHO administrado pelas vias aéreas. Complementarmente, estudos em ratos mostram que o HCHO do ar pode ser absorvido e os metabólitos podem penetrar na pele humana, resultando em dermatite de contato alérgica, mesmo que a quantidade de absorção pela pele seja pequena (VASH, 2020).

O HCHO reage com aminas primárias e secundárias, mercaptanos e hidroxilas para formar derivados hidroximetil. Há também interação com DNA, proteínas e outras substâncias macromoleculares para formar vários metabólitos, como o formiato, que é oxidado em dióxido de carbono, enquanto uma parte menor é excretada pela urina dando ao HCHO uma meia-vida de 1 a 1,5 minutos no plasma sanguíneo (MCGREGOR et al., 2006). Segundo BOLT (1987), outra via metabólica do HCHO é a formação de S-hidroximetil glutationa a partir do HCHO e glutationa que é então transformada em s-formilglutaciona pela reação promovida pela álcool-desidrogenase. O intermediário é então metabolizado para formar formato e glutaciona reduzida.

A taxa de retenção de HCHO na camada úmida da mucosa nasal foi relatada em mais de 90-95%, enquanto a taxa de extração total da cavidade nasal de adultos e crianças é semelhante (EGLE, 1972). Os efeitos genotóxicos do HCHO são observados em uma variedade de exposições in vitro e in vivo de linhas celulares, mamíferos de laboratório e humanos (MUELLER et al., 2013).

Em relação aos efeitos neurológicos, a menor concentração de HCHO que afeta a estimulação sensorial do olho humano é de $0,38 \text{ mg m}^{-3}$ por 4h e concentração superior a $0,3 \text{ mg m}^{-3}$ leva a sintomas respiratórios, dores de cabeça, doenças de pele e até câncer (WHO, 2010).

TONG et al. (2011) estudaram a correlação entre o teor de HCHO endógeno na urina e a pontuação do Mini Exame do Estado Mental em pacientes com doença de Alzheimer, sugerindo relação positiva no comprometimento cognitivo na doença de Alzheimer e os níveis endógenos de HCHO. A forte reatividade da molécula de HCHO se deve ao carbono eletrofílico, que pode atacar rapidamente grupos tiol e amino ricos em elétrons formando ligações covalentes. A reação do HCHO com esses grupos nucleofílicos presentes em ácidos nucleicos e proteínas pode causar diversas lesões, como ligações de base e proteína, ligações cruzadas entre cadeias de DNA e ligações cruzadas de DNA-proteína (LU, 2010). O carbono presente no grupo carbonila tem uma densidade de carga positiva que reage rapidamente com grupos ricos em elétrons, havendo favorecimento da reação para o grupamento tiol, devido a menor eletronegatividade do enxofre, o que aumenta a disponibilidade dos elétrons frente à nuvem eletrônica da carbonila. Os compostos de HCHO formados podem sofrer novas reações gerando lesões em biomoléculas, como mostrado na Figura 1.

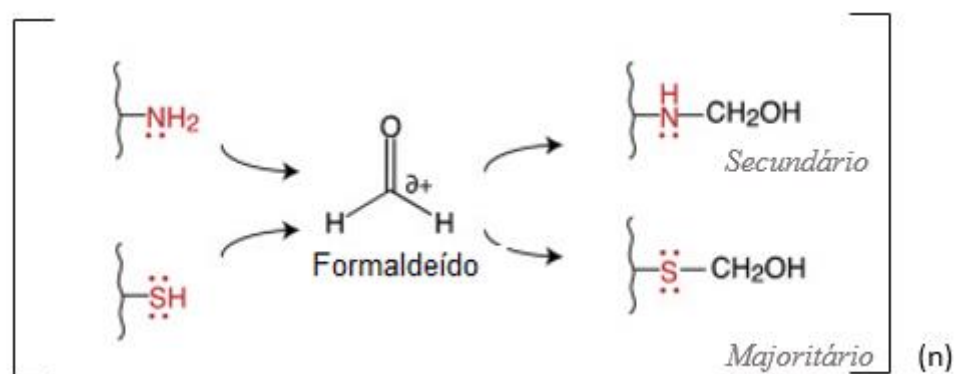


Figura 1: Reatividade da carbonila do HCHO diante de grupos amino e tiol, com posterior modificação de biomoléculas. Fonte: Adaptado de REINGRUBER, 2018.

A proteção interna de organismos vivos como camundongos, por exemplo, contra a ação do HCHO, envolve principalmente duas situações, como a desintoxicação de HCHO (gene ADH5) e reparo de reticulação de DNA. Quando esses dois sistemas são simultaneamente inativados em camundongos, o HCHO endógeno causa danos generalizados ao DNA, levando à insuficiência da medula óssea, disfunção hepática e renal e câncer de fígado e leucemia (PONTEL et al., 2015).

A HCHO desidrogenase (FDH) é provavelmente a principal enzima responsável pela oxidação dessa substância e requer substrato glutatona (GSH) para sua atividade. A presença da (FDH) e do (GSH) nas camadas epiteliais da cavidade nasal fornece uma barreira ao HCHO inalado em baixas concentrações, desempenhando assim um papel importante na defesa contra a toxicidade do mesmo, sendo um importante auxiliar na sua metabolização (FRANKS, 2005), de modo que o HCHO é, portanto, entregue às células tanto em sua forma livre quanto em sua forma ligada a GSH, sendo esta última metabolizada adicionalmente, enquanto o HCHO livre pode formar ligações cruzadas DNA-proteína (SCHMITZ, 1983).

O HCHO inalado se liga covalentemente ao DNA e a outras macromoléculas celulares, levando à formação dessas ligações cruzadas DNA-proteína, que podem ser um dos primeiros indicadores do processo de carcinogênese em células após a exposição (SHAHAM et al., 1996). Portanto, a identificação da DNA-proteína foi um importante fato que levou à formulação de modelos que descrevem a resposta à exposição ao tumor em ratos, com o objetivo de estimar o risco de câncer humano decorrente da exposição ao HCHO.

Tecnologias são desenvolvidas para amenizar efeitos de contaminantes internos. Entre essas tecnologias, cada vez mais atenção tem sido dada à tecnologia de purificação por plantas por ser simples, natural e econômica (SHAO et al., 2020), assim como detecção do HCHO por equipamentos em ambientes fechados. Todavia, as plantas naturais de interior, normalmente, não atendem os requisitos de aplicações práticas devido às suas capacidades limitadas de absorção e metabolismo de HCHO, sendo possível alguns estudos envolvendo o comportamento de plantas frente ao HCHO do ar. O tratamento de água residuária de HCHO via plantas não é mencionado na literatura, devido à sua inviabilidade.

O desenvolvimento da biotecnologia molecular fornece suporte técnico para a engenharia genética para melhorar a capacidade das plantas de realizar essa metabolização e tornar-se aptas a remediar a poluição causada pelo HCHO (ZHAO et

al., 2021). Para avaliar o potencial do uso de plantas para remover a poluição de HCHO, alguns estudos avaliaram o mecanismo do metabolismo de HCHO em várias espécies de plantas em condições controladas, como a investigação do metabolismo de HCHO em *Chlorophytum comosum* (GIESE et al., 1994), obtendo resultados consistentes com o conceito de descontaminação do ar interior com plantas de sala comuns para concentrações de 8.5 mg m⁻³ de HCHO.

SONG et al. (2013) estudaram a capacidade de remoção de HCHO em ambiente interno pela *Arabidopsis thaliana*, concluindo que houve eliminação completa do contaminante. SCHMITZ et al.. (2000) avaliaram a ação descontaminante da *Epipremnum aureum* e outras diversas plantas frente ao HCHO, concluindo, que nenhuma espécie estudada possui notabilidade em relação à sua capacidade de metabolizar o HCHO, e a taxa de absorção pelos estômatos foi muito baixa para justificar as alegações de que as plantas contribuem de forma útil para a purificação do ar interno.

Há estudos utilizando folhas de bananeira, demonstrando que em diversas concentrações o HCHO pode ser absorvido pela planta e convertido em compostos não tóxicos. Já a utilização da planta petúnia (SUN et al., 2015) mostrou potencial oxidativo do HCHO a ácido fórmico e dióxido de carbono (HCOOH e CO₂, respectivamente).

Nota-se, pelos estudos mencionados, que a utilização de plantas para purificação de ambientes internos contendo HCHO é muito variável e dependente da espécie e de condições específicas, como presença de luz, concentração da substância e estado físico do contaminante, além de limitar-se a melhorias na qualidade do ar e não a aplicação efetiva no tratamento de HCHO residual.

1.4 Normas e regulamentações acerca do HCHO

Cada país possui suas normas e legislações acerca da produção, gestão e descarte das diversas substâncias químicas existentes. Considerando os diversos estudos publicados sobre a toxicidade do HCHO, foram desenvolvidas diretrizes que visam a segurança das pessoas e do meio ambiente.

A legislação brasileira regulamenta o uso do HCHO em diversos setores, incluindo a saúde e o meio ambiente. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) é o órgão responsável pela regulamentação do uso e venda de substâncias relacionadas à saúde humana, incluindo o HCHO. Em 2008, a Anvisa proibiu o uso do HCHO na

produção de qualquer produto saneante (Ministério da Saúde, Resolução 91 de 2008). Além disso, a Lei Orgânica da Saúde existem condições para a promoção, proteção e recuperação da saúde, incluindo a proteção contra substâncias tóxicas por meio de normas para o controle da poluição do meio ambiente, incluindo a emissão dessas substâncias, assim como o HCHO.

As diretrizes para a vigilância do câncer relacionado ao trabalho, publicadas pelo Ministério da Saúde em 2010, incluem o HCHO como uma das substâncias tóxicas que podem causar câncer ocupacional (INCA, 2013). Apesar das normas mencionadas, no Brasil não há legislação para o descarte de HCHO em corpos d'água.

1.5 Processos oxidativos avançados

A interdependência do trabalho humano e dos recursos naturais devem funcionar coordenadamente, visando manter o equilíbrio no ecossistema do nosso planeta. A poluição, fenômeno descrito como a introdução de contaminantes no meio ambiente que são tóxicos e têm efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres vivos, é uma das principais perturbações que atinge nossos ecossistemas. Neste sentido, ações eficientes, métodos ecologicamente corretos e tecnologias avançadas são necessárias para reduzir os impactos causados pela poluição, pois através da redução dos recursos atuais, mas também há riscos para as futuras gerações, em termos de disponibilidade desses recursos (UKAOGO et al., 2020).

Os métodos tradicionais de tratamento de efluentes, por exemplo, como precipitação, filtração, depuração, coagulação e incineração podem ser ineficazes no tratamento de contaminantes, pois não podem remover poluentes orgânicos, não biodegradáveis e tóxicos (KUMARI e KUMAR, 2023), sendo necessária a aplicação de métodos mais eficazes na remoção de contaminantes, como os processos oxidativos avançados.

Os POA's emergem como um dos processos mais atraentes e eficientes para a remoção de contaminantes e são amplamente utilizados, uma vez que preenchem a lacuna entre os processos convencionais físico-químicos e biológicos, no sentido de melhorar a eficiência de remoção dos contaminantes. Atualmente, o tratamento de águas residuais tem requisitos que surgem de estudos de impactos ambientais, demanda pública de recursos e/ou restrições econômicas administrativas (OLIVEIRA et al., 2023). Métodos convencionais podem separar os resíduos presentes na água ou

efluentes, mas não degradam os contaminantes presentes, uma vez que não é possível a mineralização completa dos poluentes.

Nos POA's, os contaminantes orgânicos podem ser gradualmente oxidados em pequenas moléculas pouco tóxicas ou não tóxicas e, finalmente, resultar nos produtos de mineralização de CO₂ e H₂O (DAI et al., 2023). Alguns métodos mais utilizados na descontaminação de águas residuais são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Principais métodos aplicados no tratamento de águas residuais.

Método	Exemplo de aplicação
Biológico	Micro organismos
Químico	Ozonização
Físico-químico	Adsorção, coagulação
Eletroquímico	Oxidação anódica, eletro coagulação
Oxidação avançada	Processos Fenton

Fonte: adaptado de TOMAZ (2022).

O processo de oxidação avançada foi desenvolvido pela primeira vez por Glaze et al., para o tratamento de águas residuais em 1987 e foi baseado na a geração de um composto fortemente oxidante, como o radical hidroxila ([•]OH) em temperatura e pressão ambiente, para degradação de poluentes orgânicos e não biodegradáveis (KHAN et al., 2020). Os POA's são divididos em homogêneos e heterogêneos, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos

Processo	Exemplo
Homogêneo	Ozonização / H ₂ O ₂ / UV Fotólise / H ₂ O ₂ / UV Fenton Fe ²⁺ /Fe ³⁺ / H ₂ O ₂ / UV
Heterogêneo	Fotocatálise heterogênea TiO ₂ / UV; TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV

Fonte: Autor.

De acordo com KUMARI e KUMAR (2023), outras espécies reativas de oxigênio são os radicais livres que têm pelo menos um único elétron desemparelhado responsável pelo processo de oxidação, como radical de ânion superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), radical peroxil ($\cdot\text{OOR}^-$), íon peróxido (O_2^{2-}), íon hidróxido (OH^-), radical sulfato ($\cdot\text{SO}_4^-$) e radical carbonato (CO_3^{2-}).

O radical $\cdot\text{OH}$ possui diversas vantagens na degradação de contaminantes, como não seletividade e abrangência de reação frente aos compostos orgânicos; é altamente reativo e possui constantes de reação de ordem $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o que torna a reação mais rápida em comparação com as técnicas convencionais; pode ser facilmente gerado através de vários métodos, o que torna o processo de oxidação avançada uma técnica versátil para vários poluentes; e oxida o poluente completamente e resulta em subprodutos não tóxicos, conforme mencionado anteriormente.

1.4.1 Processo Fenton

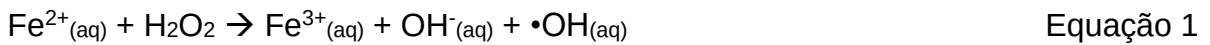
O tratamento de efluente baseado em reações Fenton, e suas variações, como os processos eletro-Fenton e foto-Fenton, assim como suas combinações tem sido amplamente utilizado nos últimos anos para tratar poluentes orgânicos refratários (LAI et al., 2022).

Reações Fenton (Eq. 1) baseiam-se na transferência de elétrons do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e de um íon metálico (Fe^{2+}), que produz radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em meio ácido (BURG e MEYERSTEIN, 2012). No processo eletro-Fenton (EF), a degradação do poluente ocorre via oxidação eletroquímica indireta, em que os radicais $\cdot\text{OH}$ são produzidos a partir da reação de Fenton, e os reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}) são gerados eletricamente in situ (DENG e ENGLEHARDT, 2006).

Este tipo de processo pode ser potencializado com o auxílio da luz, pois a fotólise do H_2O_2 , nesse caso, potencializa a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ e espécies fotoativas de ferro, que participam da remoção de poluentes. Isto se deve à regeneração de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ a partir do efeito fotoquímico da luz e a geração concorrente de $\cdot\text{OH}$ no sistema. Esse ciclo de reversão (Eq. 2) gera continuamente $\cdot\text{OH}$, desde que a concentração de H_2O_2 no sistema seja suficiente. A regeneração do $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ a partir do $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ é a etapa limitante no ciclo catalítico do ferro, se uma pequena quantidade de ferro estiver presente.

As reações do tipo foto assistidas são denominadas reações foto-Fenton, onde

pode ser ativada por comprimentos de onda de irradiação de até 600 nm (HOSSAIN, 2019). O Fe^{2+} pode ser regenerado para Fe^{3+} através de diferentes mecanismos.



Na reação foto-Fenton, a formação dos complexos de ferro altamente fotoativos é altamente dependente do pH do meio e da presença de íons. Na literatura há menções no sentido de que o pH 2,8 seria o mais adequado para reações foto-Fenton (ELIMELECH, 2011; CASSANO, 2000). Isso se deve ao fato de que em um pH abaixo deste valor há presença de espécies de ferro dominantes de hexaaqua de ferro (III), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Aumentando-se o pH em valores acima de 5,0, o Fe^{3+} hidrolisa-se para formar espécies como $\text{Fe}(\text{OH})_2_{(\text{aq})}$ (DUARTE, 2019). Valores de pH abaixo de 2,8 tornam-se onerosos para o projeto, construção e operação do reator, pois requer altos custos com produtos químicos para retificação do pH.

A presença de diferentes íons, como carbonato (CO_3^{2-}) e fosfato (PO_4^{3-}) também afetam o equilíbrio do ferro na água. Esses íons têm o potencial de elevar o pH da água e reduzir efetivamente a taxa da reação do tipo foto-Fenton. Ambos CO_3^{2-} e PO_4^{3-} têm um duplo efeito prejudicial na reação, pois precipitam o ferro e também eliminam os radicais $\bullet\text{OH}$.

Complementarmente, em valores de pH maiores de 4,0 e 5,0, a reação foto-Fenton com valores de 2 - 6 mM de ferro para o início do tratamento torna-se insuficiente, o que, por sua vez, também dificulta o processo (LUCAS e PEREZ, 2009).

1.4.2 Ozonização (O_3)

A ozonização tem sido aplicada no tratamento de água potável para desinfecção e oxidação há décadas. Atualmente, à medida que a sua área de aplicação se estende ao tratamento de águas residuais e à reutilização de água potável, a ozonização enfrenta novos desafios associados a concentrações mais elevadas e novos tipos de matéria orgânica dissolvida, bem como a uma gama maior de contaminantes orgânicos (LIM et al., 2022). No entanto, a desinfecção de águas residuais requer doses bastante

elevadas e espera-se que a desinfecção, incluindo a inativação de microrganismos resistentes ao ozônio, como os protozoários (LEE et al., 2016).

Nos processos de ozonização catalítica, nos quais os catalisadores sólidos desempenham um papel no processo geral de ozonização, facilitando a decomposição do ozônio em radicais livres, podendo eliminar as limitações mais importantes da ozonização simples, incluindo a baixa solubilidade e estabilidade do ozônio em água, e sua reação lenta com compostos orgânicos (LV et al., 2010). A alta eficiência, bem como os baixos custos de operação influenciados pela curta duração dos processos catalíticos também facilitam a implementação das tecnologias de tratamento a base de O_3 , porém, ainda prioritariamente em países em desenvolvimento (NAWROCKI e HORDERN 2010).

A degradação de poluentes orgânicos pelo ozônio baseia-se na oxidação direta das moléculas de ozônio e na oxidação indireta de radicais livres, incluindo radicais hidroxila ($\cdot OH$) e radicais superóxido ($\cdot O_2^-$), conforme descreve GUO (2021). No entanto, a oxidação direta pelo ozônio dissolvido é seletiva, pois reage apenas com compostos com alta densidade eletrônica sob diferentes mecanismos, como substituição eletrofílica ou reação de cicloadição (JOSEPH et al., 2021) e dependente do pH, sendo que, em condições alcalinas há tendência da diminuição da sua eficiência devido, principalmente, ao consumo de $\cdot OH$ pelo O_3 nessas condições. Logo, pH levemente ácidos são mais favoráveis para ozonização.

A oxidação indireta com radicais hidroxila, não é seletiva e pode ocorrer por adição eletrofílica a um sistema olefínico ou aromático, abstração de um átomo de hidrogênio do carbono, reação com heteroátomos de enxofre, nitrogênio ou fósforo e reações de transferência de elétrons (LEE e GUNTEN, 2012; SILLANPÄÄ et al., 2018).

Devido aos diferentes mecanismos de degradação que ocorrem durante a ozonólise e ao comportamento diferente da grande variedade de micropoluentes orgânicos, uma previsão do comportamento de degradação das moléculas dentro do processo de degradação pode ser de difícil execução (GLIENKE et al., 2022).

Dentro das características apresentadas do processo de ozonização, é justificada a sua utilização para degradação de poluentes em águas residuárias de modo complementar aos demais POA's.

1.4.3 Eletro oxidação (EO)

A EO baseia-se na geração *in-situ* de espécies químicas reativas, ou seja, radicais hidroxila, para oxidar e destruir contaminantes, sendo eficaz e podendo decompor rapidamente os poluentes, mesmo na presença de diversos contaminantes (LOVINO et al., 2023). No entanto, segundo NAJAFINEJAD (2023), o uso do processo de EO pode ser limitado pela produção de subprodutos indesejados, que podem ser igualmente tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente.

Essa tecnologia de oxidação avançada tem atraído grande atenção para seu uso na degradação de compostos orgânicos refratários por possuir vários benefícios, incluindo controle de processo simples, desempenho estável e nenhum reagente adicional. O reator composto por placas de eletrodos é atualmente o modelo predominante, mas possui muitas deficiências em aplicações práticas, como a má transferência de massa e alto consumo de energia (LI et al., 2022).

A eletro oxidação é um processo oxidativo avançado que tem sido utilizado no tratamento de efluentes, especialmente em casos em que outros processos, como os biológicos, não são suficientes para remover substâncias refratárias (ROCHA et al., 2019).

Existem diversas técnicas de eletro oxidação que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes. Algumas das principais técnicas são a eletro oxidação com anodos de diamante dopado com boro, utilizada para remover compostos orgânicos refratários presentes em efluentes, como os compostos presentes na indústria farmacêutica e têxtil (MARTINS, 2011), eletro oxidação com anodos de Ti/RuO₂, técnica utilizada no tratamento de efluentes da indústria petrolífera, que contêm compostos orgânicos refratários (CUNHA, 2014), eletro oxidação com anodos de titânio, utilizada no tratamento de efluentes de lagares de azeite (SECA, 2015), eletro oxidação com semicondutores sensibilizados, onde estes destroem os contaminantes ambientais (MARTINS, 2011), eletro oxidação com nanotubos de carbono, estudada como uma tecnologia alternativa à degradação de estrogênios e remoção de DBO (XAVIER, 2012), assim como o tratamento de outros contaminantes de efluentes reais e de difícil remoção (SEIBERT et al, 2020; ZORZO et al, 2021; INTICHER et al, 2021; BORBA et al, 2022; KREUTZ et al, 2023).

Além dessas técnicas, outras técnicas eletroquímicas também podem ser utilizadas no tratamento de efluentes, como a eletrodeposição e a filtração

eletroquímica. A escolha da técnica mais adequada depende das características do efluente a ser tratado e dos compostos a serem removidos.

1.4.4 POA's e o HCHO

Alguns estudos abordam o tratamento de efluente contendo HCHO por POA's. Dentre os processos utilizados, destacam-se as reações Fenton e a ozonização assistida e catalítica.

Utilizando processos foto-Fenton, KAJITVICHYANUKUL et al. (2008) avaliaram a degradação do HCHO na presença de metanol, um aditivo químico na composição do HCHO comercial, observando que com o aumento na concentração de metanol há uma redução/inibição da degradação do mesmo, em um tratamento de 3 estágios, sendo o primeiro o mais eficiente, baseado na reação Fe^{2+} e H_2O_2 , onde verificam também que a concentração destes é parâmetro significativo do processo, atingindo remoção de HCHO acima de 90% no efluente sintético.

Em outro trabalho, MACDONALD et al. (2014) avaliaram a oxidação do HCHO em meio alcalino através do processo foto-Fenton com auxílio de catalisadores zeólita, demonstrando que as condições internas ácidas originadas da modificação do catalisador gera as condições para a ocorrência da reação Fenton na gaiola (interior) dos poros do catalisador, mesmo com a solução estando em pH levemente alcalino, o que pode resolver o problema do pH na oxidação do efluente, caso este apresente pH considerado elevado para o processo Fenton. No entanto, a remoção máxima de HCHO obtida neste trabalho foi de 43%, segundo os autores, devido a limitação de uso do catalisador, uma vez que um aumento considerável na sua concentração pode levar a alterações importantes no pH da solução. Analisando este fato, argumentar-se-ia que a redução no pH do meio devido a adição do catalisador seria benéfico para a oxidação via reações Fenton, no entanto, essa alteração não permitiria avaliar a ação isolada do catalisador e, também, não é o foco de ação, visto que para a finalidade de alteração de pH, outros métodos são mais eficientes, como, por exemplo, o uso de soluções.

MOHAMMADIFARD et al. (2019) avaliaram a degradação de HCHO em água contaminada via processo foto-Fenton utilizando um tipo de óxido de ferro conhecido como MIL-100(Fe) como fonte do íon para a reação. A reação foi realizada com auxílio de luz visível, avaliando concentrações de HCHO e catalisador, onde ficou evidente que a concentração de HCHO afeta a remoção do catalisador. Os autores propuseram um

modelo cinético de segunda ordem para prever a porcentagem de remoção de HCHO em diferentes condições, demonstrando que o processo é bastante eficiente, com 93% de remoção de HCHO em concentração de 700 mg L⁻¹ em solução sintética, em pH 6.54.

Utilizando o processo eletro-Fenton, outros autores estudaram a degradação de HCHO. MOUSSAVI et al. (2012) testaram a combinação desse processo com o tratamento biológico em efluente de HCHO com concentração de 8000 mg L⁻¹, avaliando parâmetros como pH da solução e densidade de corrente (mA cm⁻²), onde obtiveram valores ótimos de 10.0 e 8.5, respectivamente. O aumento na concentração de H₂O₂ levou a uma maior remoção de HCHO. Utilizando os parâmetros descritos, os autores obtiveram degradação completa e mineralização de 51% de HCHO. A utilização do processo biológico foi dependente da previa oxidação química, de modo complementar. LAI et al., (2022) aplicaram o processo eletro-Fenton na degradação de HCHO avaliando a geração de radicais [•]OH e HCHO nas proximidades do cátodo para aumentar a probabilidade de reação. Os autores citam que a incompatibilidade entre a concentração de poluente e a concentração de [•]OH é o principal fator para a degradação ineficiente do HCHO por eletro-Fenton. A capacidade de adsorção do cátodo modificado por dopagem de nitrogênio para HCHO e espécies ativas, a seletividade da reação de redução de oxigênio foi profundamente analisada pelos autores, mostrando que a dopagem promove significativamente a capacidade de adsorção de HCHO e H₂O₂, o que é benéfico para realizar a promoção da sua degradação por cátodos dopados com nitrogênio no sistema eletro-Fenton através do controle da região de reação, aumentando as forças de van der Waals para promover a adsorção de HCHO no do cátodo, e o nitrogênio promoveu a adsorção de H₂O₂, aumentando a interação das pontes de hidrogênio.

O tratamento de HCHO via ozonização pode ser visualizado em uma gama de estudos publicados na literatura científica. A maioria destes trabalhos aborda reações indiretas promovidas pela síntese de intermediários e tem por objetivo a purificação do ar interno.

Em um trabalho desenvolvido por FAN et al. (2023), a remoção de HCHO é feita através de catálise baseada na utilização de óxido de manganês (δ -MnO₂) pela oxidação do Mn²⁺ em meio alcalino, onde o HCHO é decomposto em CO₂ através de espécies de formato, dioximetileno e carbonato, obtendo remoção total do HCHO em concentração de 50 mg L⁻¹. Comparativamente, os autores destacam que seria

necessário um tempo de processo 6 vezes maior se o agente oxidante usado fosse o O_2 .

Em outro trabalho, KIM et al. (2018) utilizaram o mesmo tipo de catalisador de óxido de manganês, porém, associado com TiO_2 , para o tratamento de HCHO presente no ar por meio de corrente gasosa, obtendo completa oxidação a CO_2 pela adição de O_3 . Este estudo aborda as proporções de O_3 e HCHO, concluindo que a eficiência de remoção para a combinação evolui de 35.3% para 100% quando se aumenta a proporção O_3 : HCHO de 1 para 5. A umidade relativa do ar mostrou-se um parâmetro importante na remoção de HCHO, aumentando de 85% para 100% os valores de eficiência do processo com o aumento de 10% para 50% de umidade presente. Estes resultados corroboram com o trabalho realizado por ZHAO et al. (2012), onde o efeito da umidade por vapor de água foi positivo na oxidação catalítica do HCHO por O_3 , em um processo semelhante baseado em catálise com MnO_2 e Al_2O_3 . com evolução do processo de 20 para 100% de conversão com ajuste da umidade do ar para valores maiores que 55%.

No trabalho realizado por GARCÍA-PÉREZ et al. (2013), a avaliação da aplicação da ozonização foi feita em HCHO presente em uma corrente de ar, sob condições controladas, através de um biofiltro e por um período de 215 dias, sendo separado de modo 133 / 82 dias (sem O_3 / O_3 intermitente, respectivamente). As remoções de HCHO mencionadas pelos autores foi de $57 \text{ g m}^3 \text{ h}^{-1}$ sem o processo de ozonização e $74 \text{ g m}^3 \text{ h}^{-1}$ com os pulsos de O_3 . No entanto, os subprodutos ácidos gerados no processo foram considerados inconvenientes devido a inibição dos microrganismos em pH resultante < 4.0 , o que limita a carga do efluente a ser tratado.

Cabe ainda destacar os trabalhos realizados por WANG et al. (2015), na aplicação de TiO_2 em combinação com carvão ativado na remoção de HCHO em ambiente interno através de adsorção combinada com ozonização, destacando que, na presença de luz UV 254 nm, o HCHO é degradado de forma mais eficaz. LI et al. (2014) abordaram a combinação de Manganês e Cério para avaliar a ozonização de 506 mg L^{-1} aplicada aos catalisadores na remoção do HCHO em concentração de 61 mg L^{-1} , demonstrando que a combinação das razões molares de O_3 : HCHO de 3:8 atingiu 100% de eficiência, com mineralização de 86.1%.

FU et al. (2011) utilizaram ozonização catalítica com TiO_2 modificado com paládio (Pd), assistidos de luz UV 254 nm, no tratamento de corrente contendo HCHO em concentração de $450 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ visando simular um ambiente real, reduzindo o teor de

HCHO para faixa de 10-50 $\mu\text{g L}^{-1}$, demonstrando a relação positiva da dopagem do catalisador.

De modo geral, os POA's são amplamente investigados e utilizados para o tratamento de efluentes visando a remoção ou redução de diversos contaminantes. Porém, alguns processos diferenciam-se pela eficiência no tratamento desses efluentes pela combinação dos métodos usuais, de modo a realizar processos mais precisos capazes de remover cargas mais pesadas de contaminante, tornando viável o trabalho com efluentes reais e complexos.

Neste contexto, BORBA et al. (2022) realizaram o estudo de um sistema inovador baseado em processos como $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ e eletrocoagulação (EC), definido como foto-Fered-Fenton com adição de O_3 (PEF-Fered- O_3) em águas residuais provenientes do pré-tratamento enzimático da produção de biodiesel atingindo mineralização de 45% e redução de DQO de 68.7%, além de avaliar a toxicidade aguda com *Artemia salina* como bioindicador, verificando que houve redução na toxicidade do efluente e aumento na sua biodegradabilidade.

Em um trabalho apenso, KREUTZ et al. (2023) avaliaram novos fatores complementares para a remoção dos parâmetros descritos anteriormente, como a investigação da influência da adição do H_2O_2 em uma ou mais etapas e a citotoxicidade e genotoxicidade, obtendo, então, remoção e mineralização de 91% e 75%, respectivamente, assim como a redução do caráter tóxico do efluente tratado.

A remoção do contaminante Bisfenol foi avaliada por ZORZO et al. (2021), utilizando luz solar na fotólise do H_2O_2 e produção de radicais $\cdot\text{OH}$ atingindo valores de degradação de 89.2% e reduzindo a toxicidade do efluente em uma avaliação de genotoxicidade frente ao *Danio rerio* e citotoxicidade na *Allium cepa*.

Os processos híbridos baseados em reações Fenton mostram-se eficientes no tratamento de contaminantes emergentes, pois tendem a maximizar os efeitos e interações do O_3 com os demais processos EC/EO, H_2O_2 , UVC (BORBA et al., 2022), promovendo a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ de modo mais eficiente, reduzindo a formação de compostos secundários indesejados por serem mais seletivos e, conseqüentemente, menos oxidantes.

1.4.5 *Artemia salina*

A *Artemia salina* serve para alimentar muitas espécies diferentes de peixes em

cultura e têm sido comumente utilizados em testes ecotoxicológicos devido à sua capacidade de adaptação a diferentes ambientes. Além disso, estão emergindo como um novo modelo biológico em nanoecotoxicologia (LIBRALATO, 2014), onde a imobilização é usada como critério de mortalidade.

Uma característica importante deste bioindicador é a grande capacidade de filtração de água por hora, sendo definida como filtrador não seletivo. Consequentemente, é mais provável que esteja exposto a poluentes do que outros organismos aquáticos (ATES et al., 2015), o que justifica seu uso como modelo apropriado para pesquisas toxicológicas com inúmeras características fisiológicas, como cultura pura de laboratório, múltiplos estágios de vida e pronta disponibilidade.

Outras características que tornam a *Artemia salina* uma espécie adequada para uso em ecotoxicologia incluem ampla distribuição geográfica, cultivo e manutenção laboratorial relativamente simples, resistência à manipulação, ciclo de vida curto, grande produção de descendentes. e a existência de uma quantidade considerável de informações sobre algumas espécies (NUNES et al., 2006).

Nos testes de toxicidade aguda, cistos de artêmias são eclodidos e cultivados em reatores com água salgada artificial. As culturas de artêmia são mantidas com aeração e iluminação contínuas em uma sala com temperatura controlada e, após, os cistos eclodem e são mantidos por tempo adicional (LACAVE et al., 2017). A tolerância a concentrações extremamente variáveis de oxigênio é outra característica comum a diversas espécies de *Artemia*, conforme AMAT (1985), o que permite aos espécimes enfrentar com sucesso as adversidades ambientais sob condições extremas.

A ampla distribuição de espécies e cepas de *Artemia* também pode representar diversas preocupações relacionadas ao local onde os cistos e as amostras podem ser coletados. A proveniência dos cistos de *Artemia* é um fator mais importante para cada um dos seus usos posteriores, porque diferentes cepas com padrões distintos de crescimento, sobrevivência e reprodução ocorrem em locais distintos. TRIANTAPHYLLIDIS et al. (1994) sugeriram um procedimento simples, que permite a detecção de natureza mista em amostras comerciais de cistos de *Artemia*, através de sua incubação em altas temperaturas.

Diversos estudos utilizam a *Artemia salina* na avaliação e como bioindicador de toxicidade, como avaliação da ação de biocidas (KOUTSAFTIS e AOYAMA, 2007), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (CONG et al., 2021), algicidas e herbicidas (SHAALA et al., 2015), metais (LACAVE et al., 2017; LISH et al., 2019) e efluente

gerado de biodiesel (BORBA et al., 2019).

Perante os processos expostos, é diverso o uso e aplicação dos POA's, desde os mais simples até a junção de diferentes tipos de tratamento conforme a necessidade de cada efluente. No entanto, estes processos nem sempre se encaixam na definição de “eco-friendly”, pois a utilização de alguns reagentes os descredencia desta característica. Como exemplo, o uso do H_2O_2 é favorável à formação dos radicais $\cdot OH$, no entanto, este reagente é altamente reativo e instável, o que torna muito difícil a sua produção.

Atualmente, a produção de H_2O_2 requer um processo complicado de várias etapas e grandes instalações. Além disso, este método tradicional depende de um produto químico intermediário conhecido como antraquinona, derivado de combustíveis fósseis. Considerando este problema, RICCIARDULLI et al. (2021) propuseram um método alternativo para produção de H_2O_2 , utilizando Pd/Au pela redução de um intermediário $\cdot OOH$ comum por etapas de transferência próton-elétron mediadas por moléculas de água sobre nanopartículas dos catalisadores, com o grande diferencial que é a possibilidade de reciclagem do catalisador, viabilizando a produção contínua de H_2O_2 , sendo potencial alvo de estudo para avaliar a viabilidade de produção de $\cdot OH$. Este processo alternativo de produção do H_2O_2 ainda não é difundido e utilizado de maneira ampla, porém, pode vir a ser considerado para estudos futuros, perante possíveis estudos de alternativas ao uso do H_2O_2 .

2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

TREATMENT OF AN ANATOMY LABORATORY WASTEWATER WITH HIGH FORMALDEHYDE CONCENTRATION BY ELECTRO-FERED-FENTON PROCESS

Nota: Os resultados deste estudo estão apresentados sob a forma de artigo científico nesta seção.

HIGHLIGHTS

- Formaldehyde Environment and public health;
- AOPs combined processes UVC/EO/H₂O₂/O₃;
- Acute toxicity of ALW-C HCHO evaluated by *Artemia salina*;
- Low biodegradability of ALW-C HCHO;
- Natural pH of ALW-C HCHO favors the generation of oxidative radicals by H₂O₂ and O₃.

2.1 ABSTRACT

Formaldehyde (HCHO) is an important preservative of anatomic pieces in laboratories;

Solutions with high concentration of HCHO are used to avoid the deterioration of anatomic pieces. Besides the high concentration of HCHO, organic content may leachate from the material stored at the tanks, increasing the complexity of the wastewater generated. The called anatomy laboratory wastewater with high formaldehyde concentration (ALW-C HCHO) presents potential toxic effects to humans and ecosystem in general, for these reason, a proper treatment is demand before its discharge. In the present work, the degradation of HCHO and reduction of toxicity levels of ALW-C HCHO samples were studied through the application of the process photo-Fered-Fenton process (PEF-Fered). The suitable operational conditions of the process PEF-Fered such as initial solution pH, current intensity, and H_2O_2 initial concentration, were studied by the application of a RSM evaluating the reduction of concentrations of HCHO and TOC. Then, the increment of O_3 to the PEF-Fered process was performed (PEF-Fered- O_3), aiming to increase the oxidative potential of the system. However, it was observed that the use of many oxidative inputs at the same time (hybrid process) was not interesting for the ALW-C HCHO degradation, thus, the best treatment strategy which provided a lower toxicity level ($\text{LC}_{50}\% = 56.94\%$) was the AO followed by H_2O_2 and O_3 , with a removal of 90% of HCHO and 85% of TOC, under the following operational conditions, solution pH 4.5; current intensity of 2.4 A and H_2O_2 concentration of 24000 mg L^{-1} . With the application of the advanced combined treatment, the pollution potential of this wastewater was reduced, evidencing the protection of human health and ecosystems in general.

Keywords: : Formaldehyde wastewater; combined advanced processes; electro advanced oxidation process; acute toxicity assays.

2.1 INTRODUCTION

Formaldehyde (HCHO) is a chemical compound employed in the fabrication of synthetic resins at chemical, petrochemical and cosmetic industries; in textiles and wood processing, and as organ and tissue preservative in anatomy laboratory (HADDAD et al., 2019; DU et al., 2020; GUIMARÃES et al., 2012). Due to its wide application, there is a growing concern regarding its release in the environment, since it is a toxic substance, presenting adverse effects to the human health (HADDAD et al., 2019; GUIMARÃES et al., 2012).

The International Agency for Research on Cancer (IARC) classified HCHO as carcinogenic to humans, relating it to high risks to development of nasopharyngeal and sinus cancers and leukemia (IARC, 2006). The Environmental Protection Agency (EPA) and the National Toxicology Program (NTP) also listed this substance with potential to develop cancer in humans (NTP, 2021; US EPA, 2022). Besides this the HCHO has the potential to damage DNA and provoke mutations in mammalian cells, as well as associated with central nervous system damages, skin allergies, and brain and prostate cancers for long term exposure (ARSAWISSET and TEEPOO, 2020; DU et al., 2020; YUAN et al., 2017a). On the other hand, short term exposure are related to skin, eye, nose, and throat irritation, coughing, wheezing, and nausea (CDC, 2019; DU et al., 2020).

At Brazil, there is not environmental legislation regarding maximal values of HCHO for its discharge in water sources. However, in USA the Clean Water Act (CWA) included HCHO in the list of dangerous substances for surface water pollution control (US EPA, 2021). In this regard, the Europe Union has listed HCHO in the Indicative List of Main Pollutants due to its carcinogenic properties (European Union, 2014). Denmark has established limit values for HCHO in water treatment plants and drinking water as $10 \mu\text{g L}^{-1}$ and $50 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively (DANISH MINISTRY OF THE ENVIRONMENT, 2014). In Poland wastewaters containing 0.2 mg L^{-1} of HCHO can be discharged into surface water bodies and effluents containing up to 2.0 mg L^{-1} of HCHO can be discharged in sewage system (INSTRUCTION OF POLISH MINISTRY, 1991).

Aiming to supposed the effect of HCHO in the aquatic medium Meinelt et al. (2005) concluded that the lethal concentration ($\text{LC}_{50\%}$) for *Danio rerio* embryos was of 6.9 mg L^{-1} . EISENTRAEGER et al. (2003) observed half maximal effective concentration (EC_{50}) of 4.89 mg L^{-1} for the algae *Desmodesmus subspicatus*, meanwhile TIŠLER and ZAGORC-KONČAN (1997) studied the toxicity levels of industrial wastewater containing

HCHO, and observed an EC₅₀ of 34.1 mg L⁻¹ for bacteria culture, 14.7 mg L⁻¹ for algae *Scenedesmus quadricauda* and 5.8 mg L⁻¹ for the crustacean *Daphnia pulex*.

Even presenting toxic characteristics, some researchers reported that HCHO was degraded by biological processes in low concentration (AMANI and JALILNEJAD, 2017; EBRAHIMI and BORGHEI, 2011; ŁEBKOWSKA et al., 2013). On the other hand, industrial wastewater usually present high HCHO concentration, ranging from 800 to 12500 mg L⁻¹ (GUIMARÃES et al., 2012; da SILVA, 2015). In this case, biological process are not considered total efficient for HCHO total degradation, because it reacts with DNA, RNA and proteins, damaging cells of microorganisms, consequently leading to their death (GUIMARÃES et al., 2012; LU and HEGEMANN, 1998). Thus, the study and development of efficient wastewater treatment techniques is essential for environmental and public health protection.

In this regard, the Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) are an efficient and promising alternative for the degradation of organic contaminants, including the treatment of wastewaters with high HCHO concentration (GUIMARÃES et al., 2012; MOUSSAVI et al., 2012; PACHECO-ÁLVAREZ et al., 2022). This processes are characterized by the hydroxyl radical ([•]OH) production, which are recognize as the second most powerful oxidant, with standard reduction potential (E₀) of 2.72 V/SCE, establishing non selective bonds with organic compounds, and mineralizing them (BRILLAS, 2021). Among the EAOPs, the electron-Fenton (EF) and electro-Fered-Fenton (PEF-Fered) processes can be highlighted as an eco-friendly process with easy operation, capable to provide fast and efficient removal rates, degrading organic compounds (MOUSSAVI et al., 2012a; SEIBERT et al., 2019; WANG et al., 2022).

Other attractive characteristics regarding the EF process that can be cited is the low amount of chemical reagents to be added to the solution, since Fenton reagents can be generated *in situ* (BRILLAS, 2021; WANG et al., 2022). The EF process is based on the reaction between H₂O₂ and Fe²⁺, to produce [•]OH (see Eq. 1) (BRILLAS, 2021). When combined with light source, it is possible to increase the degradation potential, by the production of extra [•]OH, in the process namely photoelectro-Fenton (PEF) (CRISPIM et al., 2022; SEIBERT et al., 2020).

The efficiency of the EAOPs relay on many key factors, such as: electrode materials, solution pH, oxidants concentration, and the current intensity applied to dissipate electrons to the solution (BRILLAS, 2020). The employment of iron cathode enables the *in situ* iron release (BRILLAS and GARCIA-SEGURA, 2020). The use of boron doped

diamond (BDD) anode, which is known by its great oxidative potential, enhances BDD ($\cdot\text{OH}$) generation (BRILLAS, 2022; ISMAIL et al., 2021). BDD anodes present high chemical and electrochemical stability, are biocompatible and present very low surface fouling (ESPINOZA-MONTERO et al., 2022).

PEF processes with BDD electrodes were investigated by researches by the treatment of different recalcitrant wastewaters and the removal of persistent organic contaminants such as pharmaceuticals (DU et al., 2022), synthetic dyes (CLEMATIS and PANIZZA, 2021; MÁRQUEZ et al., 2022; PAZ et al., 2020), agrochemicals (INTICHER et al., 2021; THIAM et al., 2018), sanitary landfill leachate (CRISPIM et al., 2022; PELLENZ et al., 2020), urban wastewater (YE et al., 2020), among others.

There is an investigation gap regarding the enhancement of photo-electro oxidative techniques for the treatment of anatomy laboratory wastewater with high formaldehyde concentration (ALW-C HCHO), since, a few works addressed electro-Fenton (MOUSSAVI et al., 2012a), Solar Thermal Electrochemical Process (YUAN et al., 2017b), photo-Fenton (KAJITVICHYANUKUL et al., 2008), Fenton reaction (MÉNDEZ et al., 2015), UVC/VUV (HADDAD et al., 2019) and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgO}/\text{O}_3$ (MOUSSAVI et al., 2009a) for ALW-C HCHO treatment, but toxic effects of raw and treated samples were not evaluated.

Therefore, the necessity of studies regarding ALW-C HCHO efficient treatment, as well as the evaluation of toxicity levels is evidenced, to ensure the quality of water sources and the protection of human health and the ecosystem in general. Thus, the present work studied the degradation of HCHO by the application of a hybrid system based on photo-electro-Fenton reactions, in which the HCHO concentration was monitored by High-performance liquid chromatography (HPLC), and the mineralization index that was evaluated by the reduction of total organic carbon (TOC). A new reactor was developed to increase the retention time and maximize photons absorption, as well as to increase the oxidative potential of the system, since the electrodes were placed in a way to ensure the total use of effective area between plates. It was composed of one BDD anode and two iron cathodes, intercalated, a chamber with UVC light source (254 nm, 36W), current intensity source, and with the recirculation of the wastewater in a borosilicate spiral, improving photons absorption for $\cdot\text{OH}$ production. The influence of the operational conditions of the applied process such as initial solution pH, current intensity, H_2O_2 initial concentration, was studied by a response surface methodology (RSM). Then, O_3 was incorporated to the process to enhance the effectiveness in pollutants

removal from ALW-C HCHO. Further, the best combination strategy for improvement of the oxidative potential of the system, decreasing undesired side reactions was investigated. Finally the toxicity levels of raw and treated ALW-C HCHO samples were evaluated.

2.2 MATERIAL AND METHODS

2.2.1 Samples, solvents, and reactants

The HCHO wastewater was collected in the tank where anatomic parts are stored (5 m³), presenting a concentration of 10% in water. The HCHO solution is used as an antioxidant inhibiting microbial growth (GUIMARÃES et al., 2012) at anatomy laboratories. After a determined period, this solution needs to be replaced, generating high volumes of a concentrated HCHO wastewater, the called, ALW-C HCHO. This wastewater presents toxic potential, requiring a proper treatment before its discharge at the environment.

For pH adjustment sulfuric acid (H₂SO₄, Vetec, 1.5 mol L⁻¹) and sodium hydroxide (NaOH, ALPHATEC, 6 mol L⁻¹) were used. Hydrogen peroxide (H₂O₂, ALPHATEC, 35%) was externally added. NaCl PA (Delaware) was used as solution electrolyte. Ultrapure water was produced by a Millipore Direct-Ultrapure water system (MilliQ®).

Catalase from bovine liver (lyophilized powder, 2000–5000 units/mg protein, CAS No: 9001-05-2, Sigma Aldrich) was employed to remove residual amount of H₂O₂. KMnO₄ (Merk), KI and Na₂S₂O₃ (Synth), 2,4-diclorofenol (Merk), ammonium metavanadate (Sigma-Aldrich), sulfuric acid (Synth) and potassium ferrioxalate (Merk) were used for the H₂O₂ concentration monitoring.

For TOC determinations, the TOC analyzer was calibrated with monobasic potassium phthalate (0.05 – 10 mg L⁻¹), sodium bicarbonate (0.02 – 10 mg L⁻¹) and sodium carbonate (0.05 – 10 mg L⁻¹). For acute toxicity tests a solution with MilliQ water was prepared with 23 g of NaCl, 11 g of MgCl₂.6.H₂O, 4 g of Na₂SO₄, 1.3 g of CaCl₂.2H₂O and 0.7 g of KCl.

For HPLC analysis acetonitrile HPLC grade and ultra pure water (MilliQ®, Merck-German) were used. For derivatization process. Phosphoric acid 85% (Sigma-Aldrich), and 2,4- dinitrophenylhydrazine 97% (ACS) were used. The formaldehyde 37% (Synth)

was used as an analytical standard.

2.2.2 Analytical determinations

The total organic carbon (TOC) was quantified by a TOC analyzer (Shimadzu TOC-L series) according methodology described in (BORBA et al., 2018). Chemical oxygen demand (COD) was determined by the closed reflux colorimetric method (APHA et al., 2005).

Formaldehyde concentration was quantified by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Photo Diode Array (PDA) Detector (Shimadzu, Japan), following analysis methodology described in (SOMAN et al., 2008), except separation column which was used a column C18-ec, 50 mm x 3 mm d.i. x 2,7 μm (Athena C18-WP, CNW Technologies®, German).

A pHmeter (MS-Tecnopon, mPA-210) was used for pH measurements. Conductivity was measured by a conductivity meter (Digimed DM-32). The formaldehyde wastewater was characterized by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry (S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanalysis GmbH) according methodology of Espinoza-Quiñones et al.. (2015) and adapted according to (SEIBERT et al., 2019). The color was determined by colorimetric method with the measurement at 455 nm (Shimadzu UV-2600), expressed as mg Pt-Co L⁻¹ (APHA et al., 2005). Turbidity was measured by a turbidimeter Hanna HI93703. H₂O₂ concentrations were measured according to NOGUEIRA et al.. (2005).

2.2.3 Photo reactor and experimental procedure

The reactor used to assess the formaldehyde treatment and mineralization was composed by a becker of 0.6 L, located above a magnetic stirrer and electrodes with a gap of 1.5 cm, where the cathode was of iron and anode of boron-doped diamond-based (BDD), with two iron cathodes were used to take advantage of the BDD effective area, used to dissipate the current intensity. During the experiments the solution pH and temperature were monitored by a pHmeter and temperature sensor, conductivity and voltage. A peristaltic pump (MS TECNOPON, DMC model 100) was used to recirculate formaldehyde (flow rate: 0.4 L min⁻¹) into UVC lamp (36 W) chamber. Fig. 2 presents

the reactor scheme.

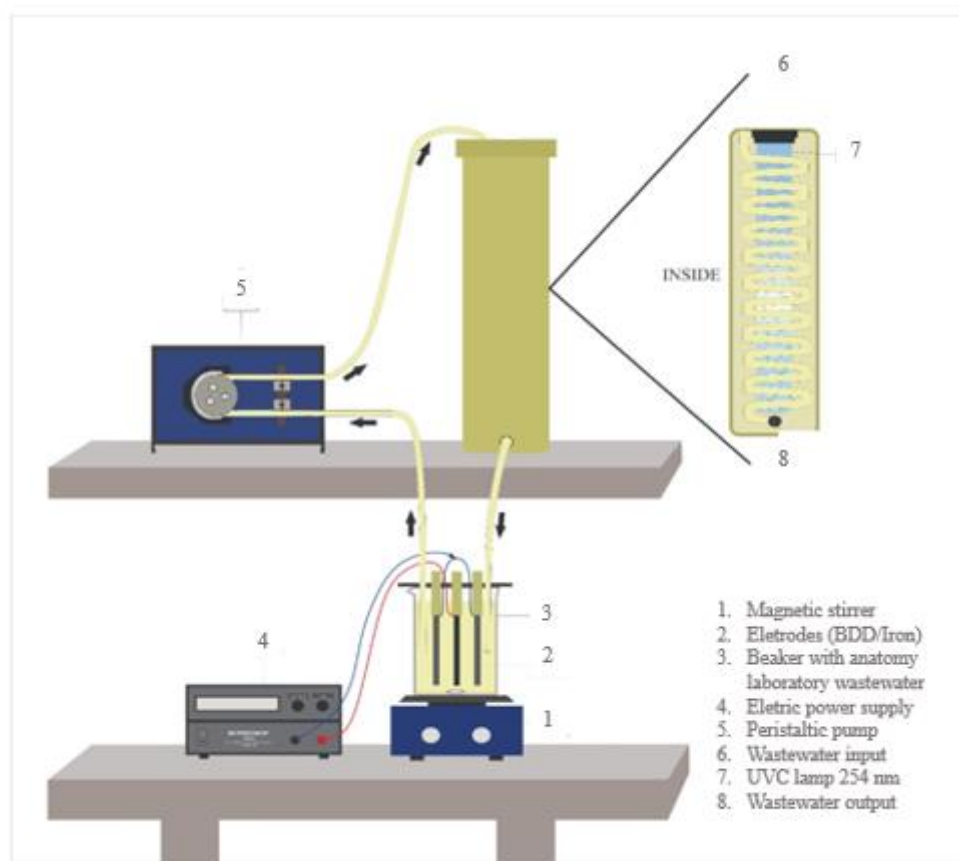


Figure 2. Schematic representation of the reactor used in electro-oxidation of formaldehyde wastewater.

The UVC chamber presents a serpentine where the formaldehyde wastewater flows, aiming to increase the retention time, leading to higher radiation incidence, enabling photons absorption for $\cdot\text{OH}$ production. This system has a total volume of 0.2 L.

The following operational parameters were studied and monitored for formaldehyde wastewater degradation: reaction time (min), solution pH, temperature ($^{\circ}\text{C}$), conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$), current intensity (A) and H_2O_2 initial concentration ($\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$). For the experimental runs the reactor was filled with 0.4 L of wastewater.

2.2.4 Acute toxicity assays

Acute toxicity tests were performed with the microcrustacean *Artemia salina*, in triplicates, according to methodology described by MEYER et al. (1982) in order to evaluate the effect of ALW-C HCHO raw and treated samples over living organisms. The

cysts were exposed to the Meyer solution for hatch during 48 h, in dark and light chambers, selecting the larvae that migrated to the light side, to be used in the toxicity tests. After 24 h of exposition to the ALW-C HCHO raw and treated samples the number of resistant organisms was accounted for assessment of estimated lethal concentration (HAMILTON et al., 1977). Tests with *Artemia salina* is commonly used to estimate the toxicity level of wastewater raw and treated samples (BORBA et al., 2019; INTICHER et al., 2021; PELLEENZ et al., 2020; SEIBERT et al., 2019).

2.3 RESULTS AND DISCUSSION

2.3.1 ALW-C HCHO characterization

Tabela 3 presents the characterization of ALW-C HCHO raw samples.

Table 3. Characterization of ALW-C HCHO raw samples.

Parameter	Unit	Value
HCHO	mg HCHO L ⁻¹	13478 ± 539
Color	mg Pt-Co L ⁻¹	254.62 ± 16.14
Turbidity	NTU	34.71 ± 0.88
Temperature	°C	21 ± 1.26
pH	Sørensen scale	4.62 ± 0.12
TOC	mg C L ⁻¹	54353 ± 1354
BOD ₅	mg O ₂ L ⁻¹	504 ± 19.4
COD	mg O ₂ L ⁻¹	2523.96 ± 126
BOD ₅ /COD	-	0.2
Ions	Unit	Value
Cl ⁻	mg Cl L ⁻¹	2.31 ± 0.09
Na ⁺	mg Na L ⁻¹	188.37 ± 5.7
K ⁺	mg K L ⁻¹	1.99 ± 0.11
Phosphate	mg L ⁻¹	10.45 ± 0.52
Mn	mg Mn L ⁻¹	0.03 ± 0.0012
Fe	mg Fe L ⁻¹	0.58 ± 0.04
Ni	mg Ni L ⁻¹	3.10 ± 0.12

The ALW-C HCHO presents a light brown color, originated from suspended materials, organic and inorganic compounds by leaching of tissues and fat (FUNASA, 2014). The low turbidity value compared to the high color, TOC, and COD content might be addressed to the inhibitory effect of HCHO, since high turbidity values are related to the activity of micro-organisms. This wastewater also presents strong and irritating odor, high volatility, and high organic content due to the dissolution of oils and tissues from the anatomic parts stored at the tanks. Inorganic ions also are present, probably due to

the solubilization of metal rods used in handling and from the tank (AJITHA et al., 2019; GUPTA et al., 2021; TAXELL and HUUSKONEN, 2022).

2.3.2 PRELIMINARY TESTS

Preliminary tests were performed to investigate the effect of initial operational conditions for removal of TOC and HCHO from the ALW-C HCHO by PEF-Fered process.

These results are presented in Fig 3 a-c.

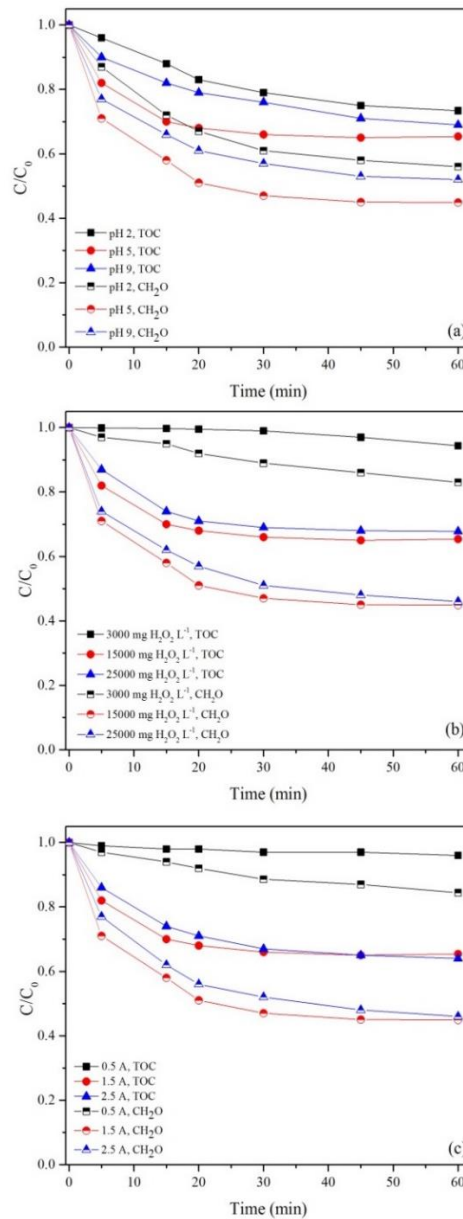


Figure 3. (a) presents the effect of initial solution pH (2.0, 5.0 and 9.0) on ALW-C HCHO treatment by PEF-Fered; (b) effect of initial H_2O_2 concentration (mg L^{-1}) and; (c) effect of current intensity (A).

Formaldehyde is a hydrophilic and polar compound, thus even at high solution pH, it is difficult to form complexes with hydroxide precipitates (MOUSSAVI et al., 2012b). The TOC and HCHO removal from ALW-C HCHO increased from 26% at pH 2.0 to 31% at pH 9.0; and 44% at pH 2.0 to 48% at pH 9.0, respectively, after 60 min of treatment (see Fig. 3 (a)). Nevertheless, the highest removals were at solution pH 5.0 (35% for TOC and 55% for HCHO). MOUSSAVI et al. (2012) related the better formaldehyde removal rates at alkaline conditions due the reaction between Fe(OH)_n (the dominant iron specie in alkaline medium) and H_2O_2 to generated $\cdot\text{OH}$, instead of the reaction of Fe^{2+} and H_2O_2 , which happens at acid conditions, with the $\cdot\text{OH}$ presence in alkaline conditions confirmed through tests in the presence of tert-butanol is a well-known $\cdot\text{OH}$ scavenger. On the other hand, the low removals reached at initial solution pH 2.0 may be related to the formation of peroxonium (H_2O_3^+) from H_2O_2 and to the decomposition of H_2O_2 into water and oxygen, impairing the effective radicals generation (FENG et al., 2003; WANG et al., 2010; WANG and LEMLEY, 2001). Nevertheless, the mild acid medium (pH 5.0) was the most efficient in the preliminary tests.

Fig. 3 (b) shows the TOC removal profiles when different H_2O_2 initial concentration were tested. An initial H_2O_2 concentration of 3000 mg L^{-1} was not enough to generate a suitable amount of $\cdot\text{OH}$ for the TOC e HCHO removal from ALW-C HCHO, since this wastewater presents high initial TOC values ($54353 \text{ mg C L}^{-1}$) see Table 1. It is suggested that the remaining amount of human tissue, cells and fats increase the TOC initial values, for this reason, high amount of $\cdot\text{OH}$ are required to oxidize formaldehyde as well as the organic content present in this wastewater. An increase in H_2O_2 concentration from 3000 mg L^{-1} to 15000 mg L^{-1} increased the TOC removals from 5% to 35%, respectively and HCHO removals from 17% to 55%, respectively. This result is in accordance with the work reported by MOUSSAVI et al. (2012) where the increase in H_2O_2 concentration increased formaldehyde removal, enabling its removal in less time when the H_2O_2 concentration of $10 \text{ mM H}_2\text{O}_2 \text{ min}^{-1}$ was used. However, similar removal rates were found when the initial H_2O_2 concentration of 25000 mg L^{-1} was used (33% for TOC and 54% for HCHO). SEIBERT et al. (2019) ascribed the excess of H_2O_2 in solution to the generation of more selective and less oxidative species such as hydroperoxyl radicals ($\text{OOH}\cdot$) generated by undesired side reactions, decreasing the removal rates at the same reaction time when the suitable H_2O_2 amount was employed. Therefore, the concentration of to $15000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ was used in the further preliminary tests.

The increase of current intensity of 0.5 A to 1.5 A improved the TOC removal from the ALW-C HCHO from 4% to 35%, respectively and HCHO removals from 15% to 55%, respectively. A further increase from 1.5 A to 2.5 A did not bring benefits for the process, leading to 36% of TOC removal and 54% for HCHO removal. This fact was explained by MOUSSAVI et al. (2012) by the overloaded Fe release to the solution as a consequence of the accelerated sacrifice of electrodes in higher current intensities, increasing the Fe/H₂O₂ ratio and decreasing the Fe amount that participated in the [•]OH formation reaction. Competitive reactions between electrodes such as discharge of oxygen at the anode and hydrogen development impair the [•]OH reactions at the anode surface and Fe²⁺ regeneration at the cathode (FERNANDES et al., 2015; SEIBERT et al., 2020; ZHANG et al., 2006). On the other hand, low current intensities, such as 0.5 A was not enough to provide the suitable electrons amount to the solution. Finally, the current intensity of 1.5 A (current density 13 mA cm⁻²) that presented the higher removal rates was selected as suitable for the further studies.

Figure 4 presents the removal profiles of HCHO and TOC from the ALW-C HCHO when the PEF-Fered process was applied at the conditions defined by the desirability function, as well as the study of the insertion of O₃ at an intermediate concentration found as suitable by BORBA et al. (2022).

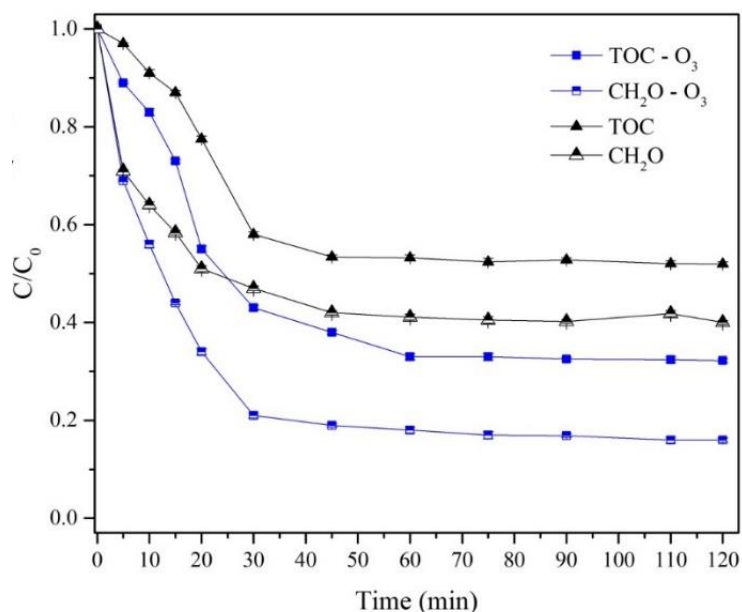


Figure 4 Removal of HCHO and TOC as a function of time, under the operational conditions obtained by the desirability function.

To maximize the efficiency of the process, the insertion of O₃ to this system at the same conditions obtained by RSM was performed.

It was observed that the insertion of O₃ to the PEF-Fered process improved the HCHO and TOC removal rates (82% and 63%, respectively), with a sharp decay until 30 min of electrolysis, with no further significative removal rates. The insertion of O₃ to the PEF-Fered process probably potentiated the generation of [•]OH by indirect reactions of O₃ decomposition (solution pH 4.5) (ACERO and VON GUNTEN, 2001; BORBA et al., 2022) as well as still allow the presence of [•]OH in the bulk generated by EO-BDD-H₂O₂ with the light assistance, as reported by CHEN et al. (2022) who affirmed that the introduction of UV light into BDD electrolysis, favors homogeneous [•]OH generation, which has the potential to oxidize hydrophilic organic compounds. In addition, the presence of UV and H₂O₂ work as activators for molecular ozone decomposition to form [•]OH by indirect reactions (ACERO and VON GUNTEN, 2001; AL-KDASI et al., 2004), since it was reported that as HCHO is a saturated compound it does not react well with molecular ozone (MOUSSAVI et al., 2009b).

Therefore, it is believed that the controlled solution pH at 4.5 still favored the homogeneous [•]OH generation and also allow the molecular ozone decomposition to form [•]OH, degrading HCHO and TOC. Nevertheless, a residual amount of carbon and HCHO still remain in solution. The remaining carbon in the solution can be ascribed to organic compounds leached from the human organs and tissue stored at the tank, as similar

findings reported by GUIMARÃES et al. (2012).

Besides the high HCHO concentration in the ALW-C HCHO, the large amount of organic content leached from the anatomy parts may acted scavenging the $\cdot\text{OH}$ produced at the hybrid system PEF-Fered- O_3 . Possibly, the insertion of many oxidative inputs at the same time lead to some drawbacks which decrease the production and/or effectiveness of $\cdot\text{OH}$, such as reduced photons absorption by the solution (ABBASZADEH HADDAD et al., 2019b; BRILLAS et al., 2009; PENG et al., 2016) and generation of more selective and less oxidative species (PEYTON and GLAZE, 1988; SEIBERT et al., 2019). Therefore, the application “step by step” of the oxidative inputs of the system PEF-Fered- O_3 was performed for the ALW-C HCHO treatment, evaluating the best sequence for efficient HCHO and TOC removal rates.

2.3.3 INTRODUCTION STRATEGY OF OXIDATIVE INPUTS

The insertion of many oxidative inputs at the same time, as a hybrid system was not interesting to the ALW-C HCHO treatment. Therefore, Fig. 5 (a), 6 (a) and 7 (a) present the introduction of the oxidative inputs used at the previous sections, but at different combination strategies for HCHO and TOC removal from ALW-C HCHO. The monitoring of solution pH, total dissolved iron and H_2O_2 consumption for each combination strategy is shown at Fig. 5 (b), 6 (b) and 7 (b).

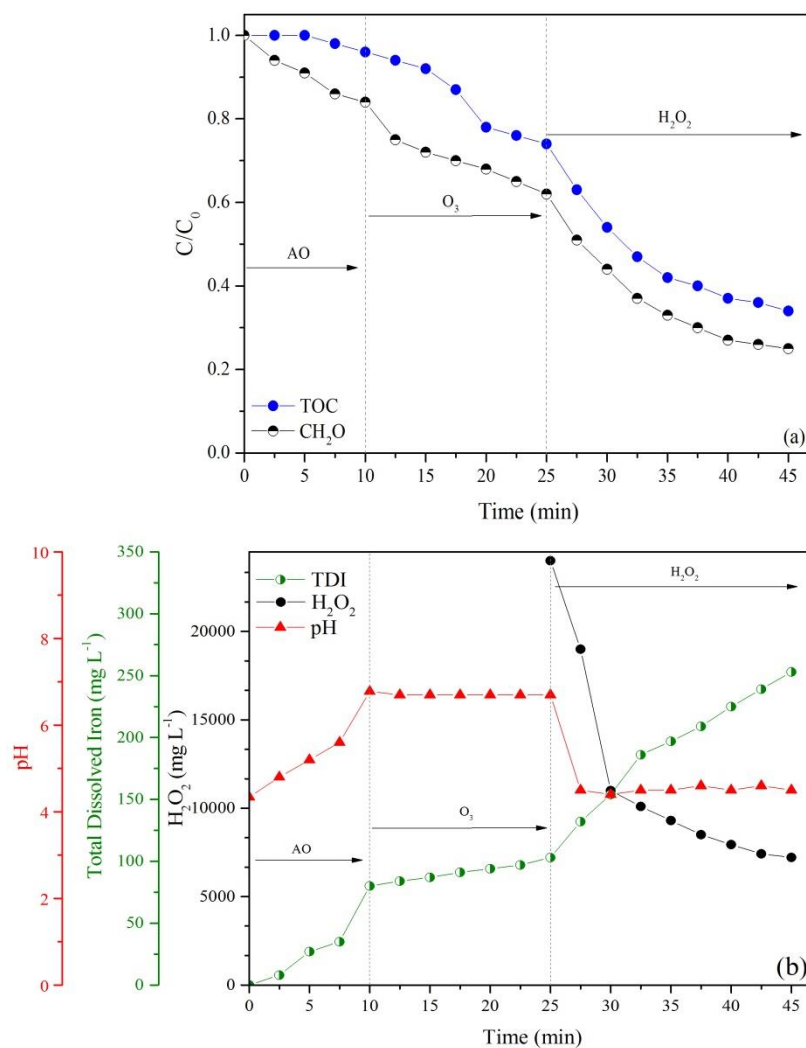
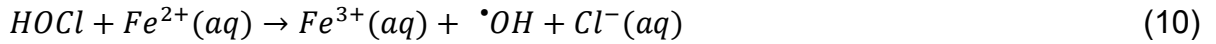
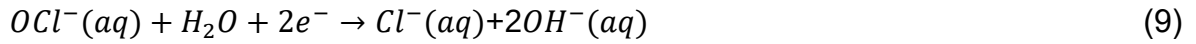
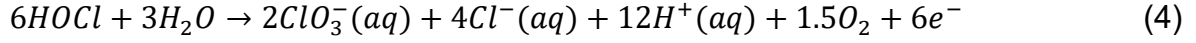
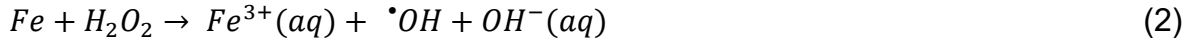


Figure 5. Combination strategy 1 for HCHO and TOC removal from ALW-C HCHO. Operational conditions: solution pH 4.5; current intensity of 2.4 A (current density 21.4 mA cm⁻²); O_3 65 mg L⁻¹ and H_2O_2 concentration of 24000 mg L⁻¹.

At strategy 1, anodic oxidation (AO) with BDD anode was employed initially to release Fe in solution from cathodic reduction (see Eq. 1) making possible further Fenton reactions to produce *in situ* $\cdot OH$ (see Eq. 2) (BRILLAS et al., 2009; FENTON, 1894), as well as to produce radical species with oxidative potential by the BDD non-active anode, being chlorine the most common electrochemically generated oxidants, formed from the oxidation of chloride, which usually is present in wastewaters (see table 3 and Eq. 3 and 9) (COMNINELLIS, 1994; MANDAL et al., 2017; PANIZZA and CERISOLA, 2009). In addition, chlorine species can react with Fe^{2+} , generating $\cdot OH$ through reaction of Eq. 10 (CANDEIAS et al., 1994; CORIA et al., 2016; KISHIMOTO and SUGIMURA, 2010; SIRÉS and BRILLAS, 2021).



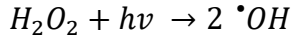
After 10 min of electrolysis, there was a proper iron concentration in solution for the further Fenton reactions (0.5 mM Fe^{2+}) (SEIBERT et al., 2020). Thus, the next oxidative input was initiated, with the supply of O_3 , aiming to increase the production of $\cdot OH$ by indirect reactions for ozone decomposition (solution pH 4.5) (see Eq. 11-12), as well as produce amounts of H_2O_2 (see Eq. 13-14) (BRILLAS et al., 2009; FOLLER and BOMBARD, 1995; SOFIA, 2020) and $\cdot OH$, maintaining suitable iron concentration in solution for Fenton reactions. During this step, it was observed that the solution pH did not decrease, what can be an evidence of the low HCHO oxidation (75%) and of TOC removal (70%), taking into consideration that the oxidation of HCHO forms formic acid, which in turns has the potential to acidify the solution (Eq. 15) (GUIMARÃES et al., 2012; POPOVA et al., 2008). The solution pH is an important parameter in $\cdot OH$ generation by H_2O_2 decomposition, and is directly associated electrical conductivity. The limited efficiency of the process in converting HCHO into formic acid, can be associated with a reduction in the electrical conductivity, by the lack of acidity, caused by low concentration of H^{+} ions (RHEINHEIMER and SOUZA, 2000; SÁNCHEZ PÉREZ et al., 2020; SHU et al., 2023), what in turns, decrease the efficiency of the process. In acid medium, the electrical conductivity tends to be higher, enabling the passage of electric current, increasing the iron concentration (SMITH et al., 2022) by the sacrificial electrode, what can be observed at strategy 1.



Even though H_2O_2 can be produced at the system with O_3 supply (see Eq. 13), it was not enough facing the high HCHO and TOC of ALW-C HCHO, possibly ascribed to the leaching of organic content from tissues and organs from the anatomic parts stored at the tanks, being necessary to performed an externally addition of H_2O_2 to increase the oxidative potential of the system, generating more $\bullet OH$. Thus, an addition of 24000 mg H_2O_2 L^{-1} was performed at electrolysis time of 25 min to finish the combination strategy 1. In this case, the solution pH was adjusted to 4.5 to maintain the stability of H_2O_2 as well as to keep the indirect $\bullet OH$ production by O_3 decomposition (BORBA et al., 2022).

At the end of the combination strategy 1, the HCHO and TOC removal was 75% 70% respectively. Higher removal rates were not achieved, probably because competitive reaction between the hydroxyl radicals and ferrous ions took place (see Eq. 16) (NIDHEESH and GANDHIMATHI, 2012; PANIZZA and CERISOLA, 2001; SEIBERT et al., 2020; ZHANG et al., 2014). In addition, the high Fe concentration (250 mg L^{-1}) probably impaired the photons absorption to promote the H_2O_2 photolysis and efficiently produce $\bullet OH$ through reaction shown at Eq. 17 (MURRIETA et al., 2023; PENG et al., 2016; PIGNATELLO et al., 2006; ULLIMAN et al., 2018) and decreased H_2O_2 cathodic production, since iron can precipitated at the cathode surface, decreasing its efficiency (WANG et al., 2012). This fact can be evidenced by observing the H_2O_2 residual amount (7500 mg L^{-1}), which possibly did not undergo the homolytic cleavage to produce $\bullet OH$ (BRILLAS, 2014), and is also a drawback taking into consideration the toxicity levels of samples with high H_2O_2 residual concentration (GEORGI and KOPINKE, 2005; RUEDA-MÁRQUEZ et al., 2020).





(17)

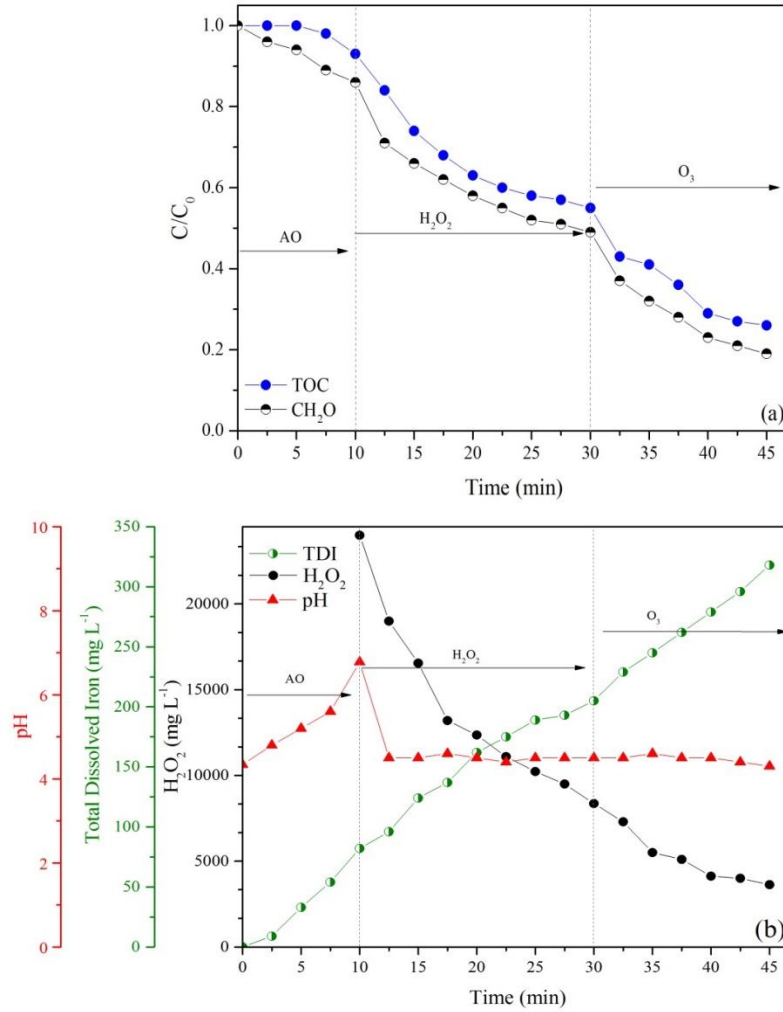


Figure 6. Combination strategy 2 for HCHO and TOC removal from ALW-C HCHO. Operational conditions: solution pH 4.5; current intensity of 2.4 A (current density 21.4 mA cm⁻²); O₃ 65 mg L⁻¹ and H₂O₂ concentration of 24000 mg L⁻¹.

At combination strategy 2, H₂O₂ addition was performed as a secondary stage. In this case, the main goal was the generation of $\cdot OH$ through the reaction of electro-Fered-Fenton with light assistance, which consists in the cathodically reduction of Fe²⁺ by Eq. 1, that reacts with the added H₂O₂ to generate the $\cdot OH$ (Brillas et al., 2009). At the time that H₂O₂ concentration was added to the solution, Fe²⁺ concentration was suitable for Fenton reactions, and the residual concentration of H₂O₂ could be used to accelerate O₃ decomposition to produce $\cdot OH$ through the Eq. 18 (ACERO and VON GUNTEN, 2001; BORBA et al., 2022; KORPE and RAO, 2021; KUMAR and SHAH, 2021).



At this situation, 80% of HCHO and 75% of TOC was removed. However, the residual amounts of these compounds in solution still lead a considerable toxicity degree at the treated ALW-C HCHO solution (see Fig. 6). At the end of the process, again, high iron concentration were observed in solution (325 mg L^{-1}), especially because the acid solution pH lead higher iron concentration dissolved (SHRIVER and ATKINS, 2006). At the begging of the second stage, H_2O_2 was being consumed until a threshold, where probably parasitic side reactions reduced H_2O_2 consumption to produce $\cdot OH$, ending with a residual of $3340 \text{ mg H}_2O_2 \text{ L}^{-1}$.

Therefore, the iron supplied to the solution by the current intensity (2.4 A) that was maintained during the whole treatment time (45 min), releasing Fe^{2+} from the sacrifice electrodes (HARADA et al., 2016) may acted impairing the efficient $\cdot OH$ production for the removal of HCHO and TOC from ALW-C HCHO. In this regard, for the third treatment strategy, the current intensity was turned off after the H_2O_2 addition step (see Fig. 6). Thus, it was expected that electro-Fered-Fenton reactions could occur while the current intensity was being supplied to the solution, and the further O_3 process could act consuming the residual amount of H_2O_2 , efficiently producing $\cdot OH$ by indirect ozone decomposition reactions (see Eq. 18), without the competing of iron in photons absorption.

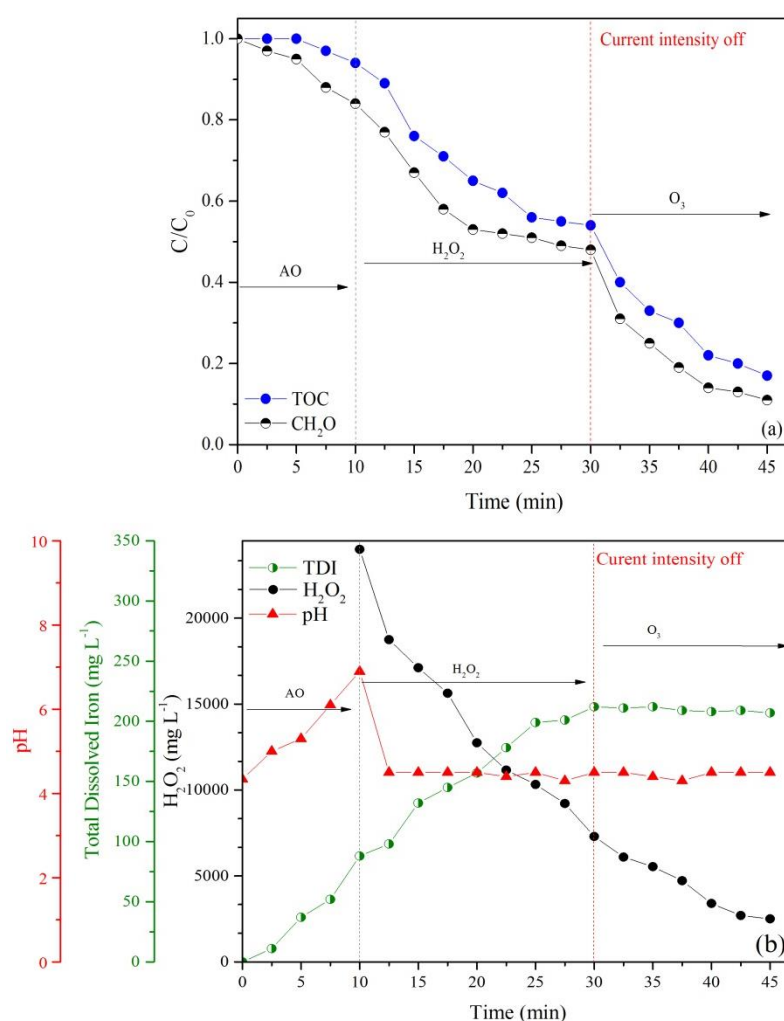


Figure 7. Combination strategy 3 for HCHO and TOC removal from ALW-C HCHO. Operational conditions: solution pH 4.5; current intensity of 2.4 A (current density 21.4 mA cm⁻²); O₃ 65 mg L⁻¹ and H₂O₂ concentration of 24000 mg L⁻¹.

With the application of the combination strategy 3, it was possible to remove 90% of HCHO and 85% of TOC within 45 min of integrated treatment. The best performance of the third treatment strategy can be explained by the suitable Fe²⁺ amount present in solution, which was controlled by turning off the current intensity after the second stage, making possible the $\cdot OH$ generation (Eq. 1, 2, 12, 16 and 17), avoiding drawbacks related to competition in photons absorption between iron species, H₂O₂ and O₃ (LUNA et al., 2006; SHI et al., 2011). The combination strategy 3 is advantageous over the previous tested strategies, presenting lower costs with electric energy, since the current intensity was turned off after 30 min of treatment, lower ferric sludge production, besides the higher removal rates of HCHO and TOC in the ALW-C HCHO degradation.

2.3.4 TOXICITY TESTS

Figure 8 presents the toxicity tests performed with the bioindicator *Artemia salina* when the three different combination strategies were performed for the ALW-C HCHO treatment.

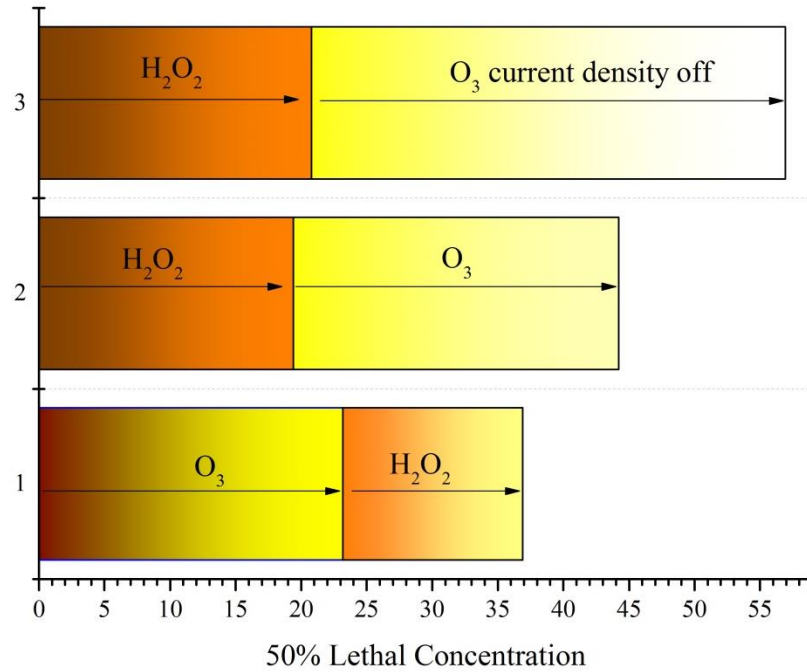


Figure 8. Results of the toxicity tests of ALW-C HCHO (%) treated by the three strategies investigated.

The decrease in toxicity level of the ALW-C HCHO treated samples was as follows: strategy 3 < strategy 2 < strategy 1, with LC_{50%} = 56.94%, 44.23% and 37.22% respectively.

Some factors resulting from the oxidation of the pollutants contribute to the toxicity level of the treated ALW-C HCHO samples, such as, the dissolved iron (see Fig. 8). The efficiency of the process and the presence of by-products, that may vary depending on the operational conditions of the applied treatment and the characteristics of compounds and pollutants present in the ALW-C HCHO matrix also present consequences on results of the toxicity tests (AL-ROSYID et al., 2021; WANG and WANG, 2021).

According to FARINELLI et al. (2021) the presence of dissolved iron might be responsible for the toxicity level observed after a treatment performed with electro-

H₂O₂/Fe. This conclusion was obtained after experiments with ethylenediaminetetraacetic (EDTA) used for iron immobilization, which reduced the toxicity potential for the tested bioindicators. MATOS et al. (2017) reported that heavy metals are directly associated with adverse impacts on aquatic organisms. VITORINO et al. (2015) concluded that Fe²⁺ concentrations of 1 mM presented LC_{50%} = 40% to *Artemia salina*. These results are in accordance with the total dissolved iron concentrations analyzed in the three combination strategies investigated in this work, since higher toxicity levels were observed at the higher iron concentrations: 200 mg L⁻¹ Fe (strategy 3) 56.94 % < 325 mg L⁻¹ Fe and 250 mg L⁻¹ Fe for strategy 2 and 1. The concentration of iron in solution is a factor that depends on the applied current intensity (XIE et al., 2023), and at combination strategy 3, the current intensity was turned off before the final step, avoiding its overloaded release, and consequently, decreasing the toxicity levels.

However, the contaminants removal, is another factor to be studied during the treatment process, seeking toxicity reduction at the treated samples (INTICHER et al., 2021). Among the applied combined strategies, the strategy 3 was the less toxic when compared to the previous tested strategies, with a lower concentration of total dissolved iron (200 mg L⁻¹). Strategy 3 also provided the higher removals rates of HCHO (90 %) and TOC (85 %). Thus, it can be concluded that conditions with low iron concentration were more suitable in the combined strategies for ALW-C HCHO treatment, providing efficient results on the removal rates, with the lower toxicity level (LC_{50%} = 56.94%).

2.4 CONCLUSION

The wastewater generated in anatomy laboratories requires proper treatment before its discharge in the environment. The wastewater conventional treatment techniques usually are not totally efficient for its efficient treatment, taking into consideration the high HCHO concentration and high organic load present in this matrix. Thus, the employment of more sophisticated methods, such as EAOPs is important to ensure the oxidation of potential toxic compounds. In this study, the operational conditions of the PEF-Fered process was investigated through preliminary tests and a RSM, finding that a solution pH of 4.5, current intensity of 2.4A and H₂O₂ initial concentration of 24000 mg L⁻¹, were the most suitable for HCHO and TOC removal from ALW-C HCHO. However, a residual amount of pollutants remain in solution, for this reason, O₃ was insert to the PEF-Fered process, in order to increase the oxidative potential by O₃ indirect decomposition to generate [•]OH. After this step, the removal rates could be improved in 90% for HCHO and 85% for TOC. Thus, it was observed that providing many oxidative inputs at the same time was detrimental for the effectiveness of the oxidative process, because many undesired side reactions were occurring. Therefore, the application “step by step” of the oxidative inputs of the system PEF-Fered-O₃ was performed for the ALW-C HCHO treatment. As a result, the best sequence for efficient HCHO and TOC removal rates was the treatment strategy 3, where probably the undesired side reactions were minimized, by following the sequence: AO (t = 0 – 30 min; current intensity of 2.4 A), H₂O₂ addition (t = 10 – 30 min; 24000 mg L⁻¹), then O₃ supply (t = 30 – 45 min, 65 mg L⁻¹), reaching 90% of HCHO removal and a mineralization (TOC removal) of 85%. The treated samples were submitted to toxicity tests with the bioindicator *Artemia salina*, where it was possible to verify that samples treated by the strategy 3 was the less toxic, with LC_{50%} = 56.94%. The combined system investigated at treatment strategy 3 was more efficient than the hybrid system PEF-Fered-O₃, since undesired side reaction were avoided, being a great alternative for the treatment of hazardous wastewaters, such as ALW-C HCHO, enabling the protection of human health and the ecosystem in general.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the support of Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq– Edital 09/2020) for the research productivity and research project grant and Postgraduate Program of Environment and Sustainable Technologies (PPGATS) and Federal University of Fronteira Sul.

References

- Abbaszadeh Haddad, F., Moussavi, G., Moradi, M., 2019a. Advanced oxidation of formaldehyde in aqueous solution using the chemical-less UVC/VUV process: Kinetics and mechanism evaluation. *J. Water Process Eng.* 27, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.017>
- Abbaszadeh Haddad, F., Moussavi, G., Moradi, M., 2019b. Advanced oxidation of formaldehyde in aqueous solution using the chemical-less UVC/VUV process: Kinetics and mechanism evaluation. *J. Water Process Eng.* 27, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.017>
- Acero, J.L., Von Gunten, U., 2001. Characterization of Oxidation processes: ozonation and the AOP O₃/H₂O₂. *J. AWWA* 93, 90–100. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2001.tb09311.x>
- Ajitha, V., Sreevidya, C.P., Kim, J.H., Singh, I.B., Mohandas, A., Lee, J.-S., Puthumana, J., 2019. Effect of metals of treated electroplating industrial effluents on antioxidant defense system in the micro-alga *Chlorella vulgaris*. *Aquat. Toxicol.* 217, 105317.
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., Guan, C.T., 2004. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes— A review. *Glob. Nest Int J* 6, 222–230.
- Al-Rosyid, L.M., Titah, H.S., Santoso, I.B., Mangkoedihardjo, S., 2021. Review on BOD/COD Ratio Toxicity to *Daphnia magna*, *Artemia salina* and *Brachydanio rerio*. *Nat. Environ. Pollut. Technol.* 20, 1741–1748.
- Amani, A., Jalilnejad, E., 2017. CFD modeling of formaldehyde biodegradation in an immobilized cell bioreactor with disc-shaped Kissiris support. *Biochem. Eng. J.* 122, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.02.014>
- APHA, AWWA, WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. Washington, DC.
- Arsawiset, S., Teepoo, S., 2020. Ready-to-use, functionalized paper test strip used with a smartphone for the simultaneous on-site detection of free chlorine, hydrogen sulfide and formaldehyde in wastewater. *Anal. Chim. Acta* 1118, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.04.041>
- Borba, F.H., Hahn, C.L., Mayer, I., Seibert, D., Guimarães, R.E., Inticher, J.J., Zorzo, C.F., Kreutz, G.K., 2022. New hybrid strategy of the photo-Fered-Fenton process assisted by O₃ for the degradation of wastewater from the pretreatment of biodiesel production. *Chemosphere* 306, 135470. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135470>
- Borba, F.H., Leichtweis, J., Bueno, F., Pellenz, L., Inticher, J.J., Seibert, D., 2019. Pollutant removal and acute toxicity assessment (*Artemia salina*) of landfill leachate treated by photo-Fenton process mediated by oxalic acid. *J. Water Process Eng.* 28, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.01.017>
- Borba, F.H., Schmitz, A., Pellenz, L., Bueno, F., Kasper, N., Wenzel, B.M., Baroni, S., Dall'Oglio, I.C., Módenes, A.N., 2018. Genotoxicity and by-products assessment in degradation and mineralization of Ciprofloxacin by UV/H₂O₂ process. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 6979–6988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.068>
- Brillas, E., 2022. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review. *Sep. Purif. Technol.* 284, 120290. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120290>

Brillas, E., 2021. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. *J. Clean. Prod.* 290, 125841. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125841>

Brillas, E., 2020. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere* 250, 126198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126198>

Brillas, E., 2014. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of organics in waters using a boron-doped diamond anode: a review. *J. Mex. Chem. Soc.* 58, 239–255.

Brillas, E., Garcia-Segura, S., 2020. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. *Sep. Purif. Technol.* 237, 116337. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116337>

Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* 109, 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>

Candeias, L.P., Stratford, M.R.L., Wardman, P., 1994. Formation of Hydroxyl Radicals on Reaction of Hypochlorous Acid with Ferrocyanide, a Model IRON(II) Complex. *Free Radic. Res.* 20, 241–249. <https://doi.org/10.3109/10715769409147520>

CDC, 2019. CDC - NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards - Formaldehyde [WWW Document]. Cent. Dis. Control Prev. URL <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0293.html> (accessed 6.19.22).

Chen, H., Yoshida, G., Andriamanohiarisoamanana, F.J., Ihara, I., 2022. Electro-oxidation combined with electro-Fenton for decolorization of caramel colorant aqueous solution using BDD electrodes. *J. Water Process Eng.* 47, 102672. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102672>

Clematis, D., Panizza, M., 2021. Electro-Fenton, solar photoelectro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton: Degradation of Erythrosine B dye solution. *Chemosphere* 270, 129480. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129480>

Comninellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39, 1857–1862.

Coria, G., Sirés, I., Brillas, E., Nava, J.L., 2016. Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes. *Chem. Eng. J.* 304, 817–825. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.012>

Crispim, A.C., de Araújo, D.M., Martínez-Huitle, C.A., Souza, F.L., Dos Santos, E.V., 2022. Application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for the degradation of contaminants in landfill leachate. *Environ. Res.* 213, 113552. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113552>

Danish Ministry of the Environment, 2014. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg.

Du, L., Gao, W., Li, Z., Jiao, W., Liu, Y., 2020. Oxidative degradation of formaldehyde in wastewater by MgO/O₃/H₂O₂ in a rotating packed bed. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 155, 108053. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108053>

- Du, X., Su, P., Fu, W., Zhang, Q., Zhou, M., 2022. Heterogeneous photoelectro-Fenton catalyzed by FeCu@PC for efficient degradation of sulfamethazine. *Electrochimica Acta* 412, 140122. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140122>
- Ebrahimi, S., Borghei, M., 2011. Formaldehyde biodegradation using an immobilized bed aerobic bio-reactor with pumice stone as a support. *Sci. Iran.* 18, 1372–1376. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.01.001>
- Eisentraeger, A., Dott, W., Klein, J., Hahn, S., 2003. Comparative studies on algal toxicity testing using fluorometric microplate and Erlenmeyer flask growth-inhibition assays. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 54, 346–354. [https://doi.org/10.1016/s0147-6513\(02\)00099-4](https://doi.org/10.1016/s0147-6513(02)00099-4)
- Espinoza-Montero, P.J., Alulema-Pullupaxi, P., Frontana-Uribe, B.A., Barrera-Diaz, C.E., 2022. Electrochemical production of hydrogen peroxide on Boron-Doped diamond (BDD) electrode. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 26, 100988. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.100988>
- Espinoza-Quiñones, F.R., Módenes, A.N., de Pauli, A.R., Palácio, S.M., 2015. Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards. *Water. Air. Soil Pollut.* 226. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2315-8>
- European Union, 2014. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council.
- Farinelli, G., Coxa, M., Minella, M., Fabbri, D., Pazzi, M., Vione, D., Tiraferri, A., 2021. Evaluation of Fenton and modified Fenton oxidation coupled with membrane distillation for produced water treatment: Benefits, challenges, and effluent toxicity. *Sci. Total Environ.* 796, 148953.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P.L., Zhu, H.Y., Lu, G.Q., 2003. Degradation of Azo-dye Orange II by a Photoassisted Fenton Reaction Using a Novel Composite of Iron Oxide and Silicate Nanoparticles as a Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2058–2066. <https://doi.org/10.1021/ie0207010>
- Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* 65, 899–910.
- Fernandes, A., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Lopes, A., 2015. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. *Appl. Catal. B Environ.* 176–177, 183–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.052>
- Foller, P.C., Bombard, R.T., 1995. Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen. *J. Appl. Electrochem.* 25, 613–627. <https://doi.org/10.1007/BF00241923>
- Georgi, A., Kopinke, F.-D., 2005. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Appl. Catal. B Environ.* 58, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.11.014>
- Guimarães, J.R., Turato Farah, C.R., Maniero, M.G., Fadini, P.S., 2012. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.* 107, 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.024>
- Gupta, B., Mishra, A., Singh, R., Thakur, I.S., 2021. Fabrication of calcite based biocomposites for catalytic removal of heavy metals from electroplating industrial effluent. *Environ. Technol. Innov.* 21, 101278.

Hamilton, M.A., Russo, R.C., Thurston, R.V., 1977. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environ. Sci. Technol.* 11, 714–719. <https://doi.org/10.1021/es60130a004>

Harada, T., Yatagai, T., Kawase, Y., 2016. Hydroxyl radical generation linked with iron dissolution and dissolved oxygen consumption in zero-valent iron wastewater treatment process. *Chem. Eng. J.* 303, 611–620. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.047>

IARC, n.d.

Instruction of Polish Ministry, 1991. Instruction of Polish Ministry of Environmental Protection, Natural Resources, and Forestry, dealing with water resources classification and conditions on wastewater off-take to ground and water.

Inticher, J.J., Cabrera, L.C., Guimarães, R.E., Zorzo, C.F., Pellenz, L., Seibert, D., Borba, F.H., 2021. Advanced treatment of water contaminated with Atrazine, Difenoconazole and Fipronil mixture, its by-products and bio-toxicity levels. *J. Environ. Chem. Eng.* 105883.

Ismail, S.A., Ang, W.L., Mohammad, A.W., 2021. Electro-Fenton technology for wastewater treatment: A bibliometric analysis of current research trends, future perspectives and energy consumption analysis. *J. Water Process Eng.* 40, 101952. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101952>

Kajitvichyanukul, P., Lu, M.-C., Jamroensan, A., 2008. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. *J. Environ. Manage.* 86, 545–553. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.12.016>

Kishimoto, N., Sugimura, E., 2010. Feasibility of an electrochemically assisted Fenton method using $\text{Fe}^{2+}/\text{HOCl}$ system as an advanced oxidation process. *Water Sci. Technol.* 62, 2321–2329. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.203>

Korpe, S., Rao, P.V., 2021. Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105234. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105234>

Kumar, V., Shah, M.P., 2021. 1 - Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment, in: Shah, M.P. (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*. Elsevier, pp. 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821011-6.00001-3>

Łebkowska, M., Narożniak-Rutkowska, A., Pajor, E., 2013. Effect of a static magnetic field of 7mT on formaldehyde biodegradation in industrial wastewater from urea–formaldehyde resin production by activated sludge. *Bioresour. Technol.* 132, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.020>

Lu, Z., Hegemann, W., 1998. ANAEROBIC TOXICITY AND BIODEGRADATION OF FORMALDEHYDE IN BATCH CULTURES. *Water Res.* 32, 209–215. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00181-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00181-4)

Luna, A.J. de, Nascimento, C.A.O. do, Chiavone-Filho, O., 2006. Photodecomposition of hydrogen peroxide in highly saline aqueous medium. *Braz. J. Chem. Eng.* 23, 341–349.

Mandal, P., Dubey, B.K., Gupta, A.K., 2017. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.034>

- Márquez, A.A., Coreño, O., Nava, J.L., 2022. An innovative process combining electrocoagulation and photoelectro-Fenton-like methods during the abatement of Acid Blue 113 dye. *Process Saf. Environ. Prot.* 163, 475–486. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.05.061>
- Matos, L.A., Cunha, A.C., Sousa, A.A., Maranhão, J.P., Santos, N.R., de MC Gonçalves, M., Dantas, S.M. de M., e Sousa, J.M. de C., Peron, A.P., da Silva, F.C.C., 2017. The influence of heavy metals on toxicogenetic damage in a Brazilian tropical river. *Chemosphere* 185, 852–859.
- Meinelt, T., Pietrock, M., Burnison, K., Steinberg, C., 2005. Formaldehyde toxicity is altered by calcium and organic matter. *J. Appl. Ichthyol.* 21, 121–124. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0426.2004.00617.x>
- Méndez, J.A.O., Melián, J.A.H., Araña, J., Rodríguez, J.M.D., Díaz, O.G., Peña, J.P., 2015. Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol–formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. *Appl. Catal. B Environ.* 163, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.032>
- MEYER, B.N., FERRIGNI, N.R., PUTNAM, J.E., JACOBSEN, L.B., NICHOLS, D.E., MCLAUGHLIN, J.L., 1982. Brine Shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. *Planta Médica* 45, 35–36.
- Michele Goulart da Silva, 2015. TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LABORATÓRIOS CONTENDO FORMALDEÍDO UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO + OZÔNIO. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, Brazil.
- Moussavi, G., Bagheri, A., Khavanin, A., 2012a. The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation. *J. Hazard. Mater.* 237–238, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.022>
- Moussavi, G., Bagheri, A., Khavanin, A., 2012b. The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation. *J. Hazard. Mater.* 237–238, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.022>
- Moussavi, G., Yazdanbakhsh, A., Heidarizad, M., 2009a. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O₃/MgO/H₂O₂ process integrated with the biological treatment. *J. Hazard. Mater.* 171, 907–913. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.090>
- Moussavi, G., Yazdanbakhsh, A., Heidarizad, M., 2009b. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O₃/MgO/H₂O₂ process integrated with the biological treatment. *J. Hazard. Mater.* 171, 907–913. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.090>
- Murrieta, M.F., Brillas, E., Nava, J.L., Sirés, I., 2023. Solar photoelectro-Fenton-like process with anodically-generated HClO in a flow reactor: Norfloxacin as a pollutant with a particular structure. *Sep. Purif. Technol.* 308, 122893. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122893>
- Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R., 2012. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* 299, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- Nogueira, R., Oliveira, M., Paterlini, W., 2005. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta* 66, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>

NTP (último), 2021. 15th Report on Carcinogens [WWW Document]. Natl. Toxicol. Program. URL https://ntp.niehs.nih.gov/whatwestudy/assessments/cancer/roc/index.html?utm_source=direct&utm_medium=prod&utm_campaign=ntpgolinks&utm_term=roc12 (accessed 6.19.22).

Pacheco-Álvarez, M., Picos Benítez, R., Rodríguez-Narváez, O.M., Brillas, E., Peralta-Hernández, J.M., 2022. A critical review on paracetamol removal from different aqueous matrices by Fenton and Fenton-based processes, and their combined methods. *Chemosphere* 303, 134883. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134883>

Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>

Panizza, M., Cerisola, G., 2001. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electro-generated Fenton's reagent. *Water Res.* 35, 3987–3992. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00135-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00135-X)

Paz, E.C., Pinheiro, V.S., Joca, J.F.S., de Souza, R.A.S., Gentil, T.C., Lanza, M.R.V., de Oliveira, H.P.M., Neto, A.M.P., Gaubeur, I., Santos, M.C., 2020. Removal of Orange II (OII) dye by simulated solar photoelectro-Fenton and stability of WO_{2.72}/Vulcan XC72 gas diffusion electrode. *Chemosphere* 239, 124670. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124670>

Pellenz, L., Borba, F.H., Daroit, D.J., Lassen, M.F.M., Baroni, S., Zorzo, C.F., Guimarães, R.E., Espinoza-Quñones, F.R., Seibert, D., 2020. Landfill leachate treatment by a boron-doped diamond-based photo-electro-Fenton system integrated with biological oxidation: A toxicity, genotoxicity and by products assessment. *J. Environ. Manage.* 264, 110473. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110473>

Peng, J., Wang, G., Zhang, Dahai, Zhang, Dongmei, Li, X., 2016. Photodegradation of nonylphenol in aqueous solution by simulated solar UV-irradiation: The comprehensive effect of nitrate, ferric ion and bicarbonate. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 326, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.015>

Peyton, G.R., Glaze, W.H., 1988. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environ. Sci. Technol.* 22, 761–767.

Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>

Popova, G.Y., Andrushkevich, T.V., Semionova, E.V., Chesalov, Y.A., Dovlitova, L.S., Rogov, V.A., Parmon, V.N., 2008. Heterogeneous selective oxidation of formaldehyde to formic acid on V/Ti oxide catalysts: The role of vanadia species. *J. Mol. Catal. Chem.* 283, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.019>

Rheinheimer, D. dos S., Souza, R.O. de, 2000. ELETRICAL CONDUCTIVITY AND ACIDIFICATION OF WATER USED IN THE APLICATION OF HERBICIDES IN THE STATE OF RIO GRANDE DO SUL. *Cienc Rural Vol.* 30 (1), 97–104. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782000000100016>

Rueda-Márquez, J.J., Levchuk, I., Manzano, M., Sillanpää, M., 2020. Toxicity reduction of industrial and municipal wastewater by advanced oxidation processes (Photo-Fenton, UVC/H₂O₂, Electro-Fenton and Galvanic Fenton): a review. *Catalysts* 10, 612.

- Sánchez Pérez, J.A., Arzate, S., Soriano-Molina, P., García Sánchez, J.L., Casas López, J.L., Plaza-Bolaños, P., 2020. Neutral or acidic pH for the removal of contaminants of emerging concern in wastewater by solar photo-Fenton? A techno-economic assessment of continuous raceway pond reactors. *Sci. Total Environ.* 736, 139681. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139681>
- Seibert, D., Henrique Borba, F., Bueno, F., Inticher, J.J., Módenes, A.N., Espinoza-Quñones, F.R., Bergamasco, R., 2019. Two-stage integrated system photo-electro-Fenton and biological oxidation process assessment of sanitary landfill leachate treatment: An intermediate products study. *Chem. Eng. J.* 372, 471–482. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.162>
- Seibert, D., Zorzo, C.F., Borba, F.H., de Souza, R.M., Quesada, H.B., Bergamasco, R., Baptista, A.T., Inticher, J.J., 2020. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. *Sci. Total Environ.* 748, 141527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141527>
- Shi, J., Raut, U., Kim, J.-H., Loeffler, M., Baragiola, R.A., 2011. Ultraviolet photon-induced synthesis and trapping of H₂O₂ and O₃ in porous water ice films in the presence of ambient O₂: implications for extraterrestrial ice. *Astrophys. J. Lett.* 738, L3.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W., 2006. *Inorganic Chemistry*, 3^o edition. ed. Bookman.
- Shu, L., Lu, X., Jegatheesan, V., Jegatheesan, L., 2023. Investigating pH and other electrical properties of potassium salt solutions. *Food Chem. Adv.* 2, 100210. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2023.100210>
- Sirés, I., Brillas, E., 2021. Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes. *Curr. Opin. Electrochem.* 27, 100686. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100686>
- Smith, J., Sheridan, C., van Dyk, L., Harding, K.G., 2022. Critical evaluation of the chemical composition of acid mine drainage for the development of statistical correlations linking electrical conductivity with acid mine drainage concentrations. *Environ. Adv.* 8, 100241. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100241>
- Sofia, D.R., 2020. The effect of ozonation on dissolved oxygen and microbiological content in refill drinking water, in: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, p. 012025.
- Soman, A., Qiu, Y., Chan Li, Q., 2008. HPLC-UV method development and validation for the determination of low level formaldehyde in a drug substance. *J. Chromatogr. Sci.* 46, 461–465.
- Taxell, P., Huuskonen, P., 2022. Toxicity assessment and health hazard classification of stainless steels. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 133, 105227.
- Thiam, A., Sirés, I., Salazar, R., Brillas, E., 2018. On the performance of electrocatalytic anodes for photoelectro-Fenton treatment of synthetic solutions and real water spiked with the herbicide chloramben. *J. Environ. Manage.* 224, 340–349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.065>
- TIŠLER, T., ZAGORC-KONČAN, J., 1997. Comparative assessment of toxicity of phenol, formaldehyde, and industrial wastewater to aquatic organisms. *Water, Air, Soil Pollut.* 97, 315–322. <https://doi.org/10.1023/A:1026472313561>
- Ulliman, S.L., McKay, G., Rosario-Ortiz, F.L., Linden, K.G., 2018. Low levels of iron enhance UV/H₂O₂ efficiency at neutral pH. *Water Res.* 130, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.041>

US EPA, 2021. Regulations | US EPA [WWW Document]. United State Environ. Prot. Agency. URL <https://www.epa.gov/laws-regulations/regulations> (accessed 6.20.22).

US EPA, n.d. Formaldehyde | US EPA [WWW Document]. United State Environ. Prot. Agency. URL <https://www.epa.gov/formaldehyde> (accessed 6.19.22).

Vitorino, H.A., Mantovanelli, L., Zanotto, F.P., Esposito, B.P., 2015. Iron metallodrugs: stability, redox activity and toxicity against *Artemia salina*. *PLoS One* 10, e0121997.

Wang, C.-T., Chou, W.-L., Chung, M.-H., Kuo, Y.-M., 2010. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. *Desalination* 253, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.020>

Wang, J., Wang, S., 2021. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview. *J. Clean. Prod.* 315, 128202.

Wang, Q., Lemley, A.T., 2001. Kinetic Model and Optimization of 2,4-D Degradation by Anodic Fenton Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4509–4514. <https://doi.org/10.1021/es0109693>

Wang, Y., Li, X., Zhen, L., Zhang, H., Zhang, Y., Wang, C., 2012. Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.108>

Wang, Z., Liu, M., Xiao, F., Postole, G., Zhao, H., Zhao, G., 2022. Recent advances and trends of heterogeneous electro-Fenton process for wastewater treatment-review. *Chin. Chem. Lett.* 33, 653–662. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.07.044>

Xie, S., Li, C., Zhan, H., Shao, W., Zhao, Y., Liu, P., Liao, P., 2023. Anoxic iron electrocoagulation automatically modulates dissolved oxygen and pH for fast reductive decomplexation and precipitation of Cu (II)-EDTA: The critical role of dissolved Fe (II). *J. Hazard. Mater.* 442, 130069.

Ye, Z., Brillas, E., Centellas, F., Cabot, P.L., Sirés, I., 2020. Expanding the application of photoelectro-Fenton treatment to urban wastewater using the Fe(III)-EDDS complex. *Water Res.* 169, 115219. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115219>

Yuan, D., Tian, L., Gu, D., Shen, X., Zhu, L., Wu, H., Wang, B., 2017a. Fast and efficient oxidation of formaldehyde in wastewater via the Solar Thermal Electrochemical Process tuned by thermo-electrochemistry. *J. Clean. Prod.* 156, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.022>

Yuan, D., Tian, L., Gu, D., Shen, X., Zhu, L., Wu, H., Wang, B., 2017b. Fast and efficient oxidation of formaldehyde in wastewater via the Solar Thermal Electrochemical Process tuned by thermo-electrochemistry. *J. Clean. Prod.* 156, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.022>

Zhang, H., Wang, Z., Liu, C., Guo, Y., Shan, N., Meng, C., Sun, L., 2014. Removal of COD from landfill leachate by an electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *Chem. Eng. J.* 250, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.114>

Zhang, H., Zhang, D., Zhou, J., 2006. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 135, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.025>

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A qualidade ambiental nos setores onde se armazena formaldeído é intimamente relacionada com seu adequado armazenameto, assim como o tempo de estocagem. Devido às suas características, este tipo de água residuária não pode ser descartada com efluentes sanitários, devendo ser transportada, exclusivamente por empresas licenciadas, o que tende a gerar custos e riscos associados ao transporte.

A conscientização de todas as pessoas que possuem algum tipo de contato com o formaldeído mostra-se fundamental para a boa gestão e qualidade ambiental, visto que, normalmente, a exposição a este produto ocorre em grande número de estudantes, funcionários e professores, os quais tem papel importante na cadeia de processos associados a essa substâncias, desde o preparo da solução, até a disposição final.

O tratamento do efluente de laboratório contendo formaldeído mostrou-se eficiente quando utilizados processos oxidativos avançados, como o sistema aqui aplicado denominado foto-eletro-ferred-Fenton assitido com ozônio, o que abre a possibilidade para o tratamento *in loco* deste tipo de contaminante, evitando ou reduzindo o uso de tranques de armazenamento e transporte. Estudos complementares podem ser realizados para a verificação de sub produtos do processo, conforme o tipo de descarte desejado para este tipo de água residuária.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI, M.; HOSSEINI, A. Formaldehyde. Em: Encyclopedia of Toxicology. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 653–656.
- AGBERE, S. et al. Physico-chemical quality of ashes post-incineration and waste from laboratory automaton biochemistry, hematology and serology in Togo. *Journal of Biosafety and Biosecurity*, v. 5, n. 3, p. 107–115, set. 2023.
- AMAT, F. *Biología de Artemia*. Informes Técnicos del Instituto de Investigaciones Pesqueras, v. 126, n. 127, p. 1-000, 1985.
- APHA, AWWA, WEF, 2005. *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*, 21st Ed. Washington, DC.
- ATES, M., Demir, V., Arslan, Z., Daniels, J., Farah, I.O. and Bogatu, C. (2015), Evaluation of alpha and gamma aluminum oxide nanoparticle accumulation, toxicity, and depuration in *Artemia salina* larvae. *Environ. Toxicol.*, 30: 109-118. <https://doi.org/10.1002/tox.21917>
- BOLT, H. M. Experimental toxicology of formaldehyde. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, v. 113, n. 4, p. 305–309, jun. 1987.
- BORBA, F. H. et al. New hybrid strategy of the photo-Fered-Fenton process assisted by O₃ for the degradation of wastewater from the pretreatment of biodiesel production. *Chemosphere*, v. 306, p. 135470, nov. 2022.
- BORBA, F.H., LEICHTWEIS, J., BUENO, F., PELLEZ, L., INTICHER, J.J., SEIBERT, D., 2019. Pollutant Removal And Acute Toxicity Assessment (*Artemia Salina*) Of Landfill Leachate Treated By Photo-Fenton Process Mediated By Oxalic Acid. *J. Water Process Eng.* 28, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.01.017>
- BURG, A.; MEYERSTEIN, D. The chemistry of monovalent copper in aqueous solutions. Em: *Advances in Inorganic Chemistry*. [s.l.] Elsevier, 2012. v. 64p. 219–261.
- CLAEYS, W. et al. Formaldehyde in cultivated mushrooms: a negligible risk for the consumer. *Food Additives & Contaminants: Part A*, v. 26, n. 9, p. 1265–1272, set. 2009.
- CONG Yi, et al. Lethal, behavioral, growth and developmental toxicities of alkyl-PAHs and non-alkyl PAHs to early-life stage of brine shrimp, *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 220, 2021, 112302, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112302>.
- CUNHA, G. Tratamento de efluentes da indústria petrolífera por eletroflotação/eletro-oxidação, 2014. Disponível em: <<https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/dissertacoes/2014-2/299--278/file>>
- DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, v. 40, n. 20, p. 3683–3694, dez. 2006.
- DUARTE, H. – Ferro: Um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. *Química Nova* 42 (10), 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170443>

EGLE, J. L. Retention of Inhaled Formaldehyde, Propionaldehyde, and Acrolein in the Dog. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, v. 25, n. 2, p. 119–124, ago. 1972.

ELIMELECH, M.; PHILLIP, W. A. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science*, v. 333, n. 6043, p. 712–717, 5 ago. 2011.

European Union, 2014. Directive 2000/60/EC Of The European Parliament And Of The Council.

FAN, Guijun et al., Synthesis of δ -MnO₂ via ozonation routine for low temperature formaldehyde removal, *Journal of Environmental Sciences*, 2023, ISSN 1001-0742, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.04.021>.

FAPPIANO, L. et al. A Review on Recent Sensing Methods for Determining Formaldehyde in Agri-Food Chain: A Comparison with the Conventional Analytical Approaches. *Foods*, v. 11, n. 9, p. 1351, 6 maio 2022.

FEROLDI, A. P. Gerenciamento de resíduos utilizados em aulas práticas de química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014.

FRANKS, S. J. A mathematical model for the absorption and metabolism of formaldehyde vapour by humans. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 206, n. 3, p. 309–320, ago. 2005.

FU, P.; ZHANG, P.; LI, J. Photocatalytic degradation of low concentration formaldehyde and simultaneous elimination of ozone by-product using palladium modified TiO₂ films under UV254+185nm irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, n. 1–2, p. 220–228, jun. 2011.

GARCÍA-MORALES, M. A. et al. Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O₃) in industrial wastewater treatment. *Electrochemistry Communications*, v. 27, p. 34–37, fev. 2013.

GARCÍA-PÉREZ, T.; AIZPURU, A.; ARRIAGA, S. By-passing acidification limitations during the biofiltration of high formaldehyde loads via the application of ozone pulses. *Journal of Hazardous Materials*, v. 262, p. 732–740, nov. 2013.

Giese, M., U. Bauer-Doranth, C. Langebartels, H. Sandermann Jr, Detoxification of Formaldehyde by the Spider Plant (*Chlorophytum comosum* L.) and by Soybean (*Glycine max* L.) Cell-Suspension Cultures, *Plant Physiology*, Volume 104, Issue 4, April 1994, Pages 1301–1309, <https://doi.org/10.1104/pp.104.4.1301>

GLIENKE, J.; STELTER, M.; BRAEUTIGAM, P. Influence of chemical structure of organic micropollutants on the degradability with ozonation. *Water Research*, v. 222, p. 118866, ago. 2022.

GUO, Y. et al. Evaluation of the concentration and contribution of superoxide radical for micropollutant abatement during ozonation. *Water Research*, v. 194, p. 116927, abr. 2021.

HAO, G. et al. Clinical analysis on 17 cases of acute poisoning caused by inhalation of

formaldehyde, Hebei Med., 1998, 4, 58-59.

HAO, Y. A case of death caused by inadvertently drinking formaldehyde, Chin. J. Forensic Med., 2004, 19, 65.

HAUPTMANN, M. et al. Mortality from Solid Cancers among Workers in Formaldehyde Industries. American Journal of Epidemiology, v. 159, n. 12, p. 1117–1130, 15 jun. 2004.

HOSSAIN, MD. F. Water. Em: Sustainable Design and Build. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 301–418.

Instruction Of Polish Ministry, 1991. Instruction Of Polish Ministry Of Environmental Protection, Natural Resources, And Forestry, Dealing With Water Resources Classification And Conditions On Wastewater Offtake To Ground And Water.

JOSEPH, C. G. et al. Ozonation treatment processes for the remediation of detergent wastewater: A comprehensive review. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 5, p. 106099, out. 2021.

KAJITVICHYANUKUL, P., Lu, M.-C., JAMROENSAN, A., 2008. Formaldehyde Degradation In The Presence Of Methanol By Photo-Fenton Process. J. Environ. Manage. 86, 545–553. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.12.016>

KANG, D. S. et al. Formaldehyde exposure and leukemia risk: a comprehensive review and network-based toxicogenomic approach. Genes and Environment, v. 43, n. 1, p. 13, dez. 2021.

KHOSHAKHLAGH, Amir Hossein, et al. Inhalational exposure to formaldehyde, carcinogenic, and non-carcinogenic risk assessment: A systematic review, Environmental Pollution, Volume 331, Part 1, 2023, 121854, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121854>.

KIM, K.-H.; JAHAN, S. A.; LEE, J.-T. Exposure to Formaldehyde and Its Potential Human Health Hazards. Journal of Environmental Science and Health, Part C, v. 29, n. 4, p. 277–299, out. 2011.

KIM, M.; PARK, E.; JURNG, J. Oxidation of gaseous formaldehyde with ozone over MnOx/TiO₂ catalysts at room temperature (25 °C). Powder Technology, v. 325, p. 368–372, fev. 2018.

KOBYA, M.; GENGEÇ, E.; DEMIRBAS, E. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 101, p. 87–100, mar. 2016.

KOUTSAFTIS A., I. AOYAMA, Toxicity of four antifouling biocides and their mixtures on the brine shrimp *Artemia salina*, Science of The Total Environment, Volume 387, Issues 1–3, 2007, Pages 166-174, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.023>.

KREUTZ Gustavo et al. Reduction of the environmental impact of wastewater from the pretreatment of biodiesel production: A hybrid proposal for decontamination via photo-

electro-Fenton/Fered/O₃, Journal of Environmental Management, Volume 342, 2023, 118080, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118080>

KUMARI, P.; KUMAR, A. ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. Results in Surfaces and Interfaces, v. 11, p. 100122, maio 2023.

KWAK, K.; PAEK, D.; PARK, J. Occupational exposure to formaldehyde and risk of lung cancer: A systematic review and meta-analysis. American Journal of Industrial Medicine, v. 63, n. 4, p. 312–327, abr. 2020.

LA TORRE, G. et al. Relationship between formaldehyde exposure, respiratory irritant effects and cancers: a review of reviews. Public Health, v. 218, p. 186–196, maio 2023.

LACAVE José María, et al. Acute toxicity, bioaccumulation and effects of dietary transfer of silver from brine shrimp exposed to PVP/PEI-coated silver nanoparticles to zebrafish, Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, Volume 199, 2017, Pages 69-80, ISSN 1532-0456, <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2017.03.008>.

LAI, Shiwei et al. Promotion of formaldehyde degradation by electro-Fenton: Controlling the distribution of •OH and formaldehyde near cathode to increase the reaction probability, Chemosphere, Volume 307, Part 1, 2022, 135776, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135776>.

LALWANI, J. et al. An industrial insight on treatment strategies of the pharmaceutical industry effluent with varying qualitative characteristics. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 5, p. 104190, out. 2020.

LALWANI, J. et al. Sequential treatment of crude drug effluent for the elimination of API by combined electro-assisted coagulation-photocatalytic oxidation. Journal of Water Process Engineering, v. 28, p. 195–202, abr. 2019.

LALY, S. J. et al. Formaldehyde in Seafood: A review. 2018.

LEE, Y. et al. Inactivation efficiency of Escherichia coli and autochthonous bacteria during ozonation of municipal wastewater effluents quantified with flow cytometry and adenosine tri-phosphate analyses. Water Research, v. 101, p. 617–627, set. 2016.

LEE, Y.; VON GUNTEN, U. Quantitative structure–activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment. Water Research, v. 46, n. 19, p. 6177–6195, dez. 2012.

LI, B. et al. An investigation of formaldehyde concentration in residences and the development of a model for the prediction of its emission rates. Building and Environment, v. 147, p. 540–550, jan. 2019.

LI, H. et al. Electro-oxidation of Quinoline Simulated Wastewater Containing Chloride in a Swirling Flow Reactor: Influence Factors, Kinetics, Biotoxicity, and Energy Consumption. International Journal of Electrochemical Science, v. 17, n. 9, p. 220962, set. 2022.

LI, J. W. et al. Removal of formaldehyde over Mn_xCe_{1-x}O₂ catalysts: Thermal catalytic oxidation versus ozone catalytic oxidation. Journal of Environmental Sciences, v. 26, n.

12, p. 2546–2553, dez. 2014.

LIANG, X. H. et al. The Developmental effects of Formaldehyde on. The Journal of Biological Sciences, [s.d.].

LIBRALATO Giovanni, The case of *Artemia* spp. in nanoecotoxicology, Marine Environmental Research, Volume 101, 2014, Pages 38-43, ISSN 0141-1136, <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.08.002>.

LIM, S. et al. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical re-view. Water Research, v. 213, p. 118053, abr. 2022.

LISH, R. A. D. On how environmental and experimental conditions affect the results of aquatic nanotoxicology on brine shrimp (*Artemia salina*): A case of silver nanoparticles toxicity, Environmental Pollution, Volume 255, Part 3, 2019, 113358, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113358>.

LIU, N. et al. Health effects of exposure to indoor formaldehyde in civil buildings: A systematic review and meta-analysis on the literature in the past 40 years. Building and Environment, v. 233, p. 110080, abr. 2023.

Iovino, P.; Fenti, A.; Galoppo, S.; Najafinejad, M.S.; Chianese, S.; Musmarra, D. Electrochemical Removal of Nitrogen Compounds from a Simulated Saline Wastewater. Molecules 2023, 28, 1306. <https://doi.org/10.3390/molecules28031306>

LU, K. et al. Structural Characterization of Formaldehyde-Induced Cross-Links Between Amino Acids and Deoxynucleosides and Their Oligomers. Journal of the American Chemical Society, v. 132, n. 10, p. 3388–3399, 17 mar. 2010.

LU, Z., HEGEMANN, W., 1998. ANAEROBIC TOXICITY AND BIODEGRADATION OF FORMALDEHYDE IN BATCH CULTURES. Water Res. 32, 209–215. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00181-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00181-4)

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Treatment of olive mill wastewater by a combined process: Fenton's reagent and chemical coagulation. Journal of Environmental Science and Health, Part A, v. 44, n. 2, p. 198–205, 5 jan. 2009.

LV, A. et al. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped γ -Fe₂O₃. Applied Catalysis B: Environmental, v. 100, n. 1–2, p. 62–67, 11 out. 2010.

MACDONALD, M. J. et al. Catalytic consequences of charge-balancing cations in zeolite during photo-Fenton oxidation of formaldehyde in alkaline conditions. Separation and Purification Technology, v. 125, p. 269–274, abr. 2014.

Martínez-Aquino, C.; Costero, A.M.; Gil, S.; Gaviña, P. A New Environmentally-Friendly Colorimetric Probe for Formaldehyde Gas Detection under Real Conditions. Molecules 2018, 23, 2646. <https://doi.org/10.3390/molecules23102646>

MARTINS, L. M. estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso. [2011.].

MCGREGOR, D. et al. Formaldehyde and Glutaraldehyde and Nasal Cytotoxicity: Case Study Within the Context of the 2006 IPCS Human Framework for the Analysis of a Cancer Mode of Action for Humans. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 36, n. 10, p. 821–835, jan. 2006.

MOHAMMADIFARD, Z. et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of formaldehyde using MIL-100(Fe) under visible light irradiation. *Environmental Pollution*, v. 251, p. 783–791, ago. 2019.

MOUSSAVI, G.; BAGHERI, A.; KHAVANIN, A. The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 237–238, p. 147–152, out. 2012.

MUELLER, J. U.; BRUCKNER, T.; TRIEBIG, G. Exposure study to examine chemosensory effects of formaldehyde on hyposensitive and hypersensitive males. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, v. 86, n. 1, p. 107–117, jan. 2013.

NAJAFINEJAD, M. S. et al. Application of Electrochemical Oxidation for Water and Wastewater Treatment: An Overview. *Molecules*, v. 28, n. 10, p. 4208, 20 maio 2023.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n. 1–2, p. 27–42, ago. 2010.

NIELSEN, G. D.; LARSEN, S. T.; WOLKOFF, P. Recent trend in risk assessment of formaldehyde exposures from indoor air. *Archives of Toxicology*, v. 87, n. 1, p. 73–98, jan. 2013.

Noordiana, N. et al. Formaldehyde content and quality characteristics of selected fish and seafood from wet markets. *International Food Research Journal* 18: 125-136 (2011).

NORLIANA, S. et al. The Health Risk of Formaldehyde to Human Beings. *American Journal of Pharmacology and Toxicology*, v. 4, n. 3, p. 98–106, 1 mar. 2009.

NOWSHAD, F.; ISLAM, MD. N.; KHAN, M. S. Concentration and formation behavior of naturally occurring formaldehyde in foods. *Agriculture & Food Security*, v. 7, n. 1, p. 17, dez. 2018.

NTP (Último), 2021. 15th Report On Carcinogens [WWW Document]. Natl. Toxicol. Program. URL https://ntp.niehs.nih.gov/whatwestudy/assessments/cancer/roc/index.html?utm_source=Direct&utm_medium=Prod&utm_campaign=Ntpgog-links&utm_term=Roc12 (Accessed 6.19.22).

NUNES, B. S., et al. Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing, *Environmental Pollution*, Volume 144, Issue 2, 2006, Pages 453-462, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.037>.

PACHECO, J. R. Gerenciamento de resíduos em laboratório interdisciplinar de ensino e pesquisa: proposta de um material didático. Fundação Oswaldo Aranha, Volta Redonda, 2014.

PATEL Manvendra, Rahul Kumar, Kamal Kishor, Todd Mlsna, Charles U. Pittman Jr.,

and Dinesh Mohan. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews* 2019 119 (6), 3510-3673 DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00299

PAUL, S. A.; CHAVAN, S. K.; KHAMBE, S. D. STUDIES ON CHARACTERIZATION OF TEXTILE INDUSTRIAL WASTE WATER IN SOLAPUR CITY. 2012.

Peng, Wan-Xi, Xiaochen Yue, Huiling Chen, Nyuk Ling Ma, Zhou Quan, Qing Yu, Zihan Wei, Ruirui Guan, Su Shiung Lam, Jörg Rinklebe, Dangquan Zhang, Baohong Zhang, Nanthi Bolan, M.B. Kirkham, Christian Sonne, A review of plants formaldehyde metabolism: Implications for hazardous emissions and phytoremediation, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 436, 2022, 129304, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129304>.

PONTEL, L. B. et al. Endogenous Formaldehyde Is a Hematopoietic Stem Cell Genotoxin and Metabolic Carcinogen. *Molecular Cell*, v. 60, n. 1, p. 177–188, out. 2015.

PUHAR, J. et al. Review and environmental footprint assessment of various formalin production pathways. *Journal of Cleaner Production*, v. 377, p. 134537, dez. 2022.

RAMOS, M. D. N. et al. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 155, p. 366–386, nov. 2021.

RAW, G., Coward, S., Brown, V. et al. Exposure to air pollutants in English homes. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 14 (Suppl 1), S85–S94 (2004). <https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500363>

REINGRUBER, H.; PONTEL, L. B. Formaldehyde metabolism and its impact on human health. *Current Opinion in Toxicology*, v. 9, p. 28–34, jun. 2018.

Resolução MS - 28, de 25-2-2013. Disponível em: https://cvs.saude.sp.gov.br/zip/E_R-SS-28_250313.pdf

RICCIARDULLI, T. et al. Effect of Pd Coordination and Isolation on the Catalytic Reduction of O₂ to H₂O₂ over PdAu Bimetallic Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 143, n. 14, p. 5445–5464, 14 abr. 2021.

ROCHA, A. C. D. L.; KLIGERMAN, D. C.; OLIVEIRA, J. L. D. M. Panorama da pesquisa sobre tratamento e reúso de efluentes da indústria de antibióticos. *Saúde em Debate*, v. 43, n. spe3, p. 165–180, dez. 2019.

RUKAVISHNIKOV, V. & Efimova, N. & Mylnikova, I. & Zhurba, O. (2019). Assessment of the impact of admissible concentrations of formaldehyde on the functional state of the central nervous system in adolescents. *Hygiene and sanitation*. 96. 474-478. 10.18821/0016-9900-2017-96-5-474-478.

SANSEBASTIANMARTINEZ, N. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 101, n. 3, p. 315–322, ago. 2003.

SHAALA N. M. A., et al. Lethal Concentration 50 (LC50) and Effects of Diuron on

Morphology of Brine Shrimp *Artemia Salina* (Branchiopoda: Anostraca) Nauplii, *Procedia Environmental Sciences*, Volume 30, 2015, Pages 279-284, ISSN 1878-0296, <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.10.050>.

SCHMITZ M, Heck HDA (1983) Metabolism of formaldehyde in the rat nasal mucosa in vivo. *Toxicol Appl Pharmacol* 70:239–253.

SCHMITZ, H.; HILGERS, U.; WEIDNER, M. Assimilation and metabolism of formaldehyde by leaves appear unlikely to be of value for indoor air purification. *New Phytologist*, v. 147, n. 2, p. 307–315, ago. 2000.

Seca, H. Tratamento de Águas Residuais por Processos de Eletrooxidação, 2015. Disponível em: <<https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/40200/1/Tratamento%20de%20aguas%20residuais%20da%20industria%20farmaceutica.pdf>>

SENTHIL KUMAR, P.; SARAVANAN, A. Sustainable wastewater treatments in textile sector. Em: *Sustainable Fibres and Textiles*. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 323–346.

SHAHAM, J. et al. DNA-protein crosslinks, a biomarker of exposure to formaldehyde—in vitro and in vivo studies. *Carcinogenesis*, v. 17, n. 1, p. 121–126, 1996.

SHAO, Y. et al. Biotechnology progress for removal of indoor gaseous formaldehyde. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 104, n. 9, p. 3715–3727, maio 2020.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, v. 208, p. 56–76, fev. 2018.

SILVA, A. M. T. et al. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 3–6, p. 963–970, fev. 2003.

SONG, Z.-B. et al. C1 metabolism and the Calvin cycle function simultaneously and independently during HCHO metabolism and detoxification in *Arabidopsis thaliana* treated with HCHO solutions: HCHO metabolism in *Arabidopsis*. *Plant, Cell & Environment*, v. 36, n. 8, p. 1490–1506, ago. 2013.

STOREY, J. M. et al. A rapid liquid chromatography determination of free formaldehyde in cod. *Food Additives & Contaminants: Part A*, p. 150226053625005, 26 fev. 2015.

SUN, H. et al. Investigation of the Role of the Calvin Cycle and C1 Metabolism during HCHO Metabolism in Gaseous HCHO-Treated *Petunia* under Light and Dark Conditions Using ¹³C-NMR: Formaldehyde Metabolism in *Petunia hybrida*. *Phytochemical Analysis*, v. 26, n. 3, p. 226–235, maio 2015.

TANG, X. et al. Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects. *Environment International*, v. 35, n. 8, p. 1210–1224, nov. 2009.

TANIA, K. A.; BHUIYAN, MD. A. R.; FERDOUS, M. Emerging small-scale textile industries in residential areas of Mirpur, Dhaka City, Bangladesh: an assessment of the discharged wastewater quality and potential impacts. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 194, n. 8, p. 560, ago. 2022.

TONG, Z. et al. Urine formaldehyde level is inversely correlated to mini mental state examination scores in senile dementia. *Neurobiology of Aging*, v. 32, n. 1, p. 31–41, jan. 2011.

TRANTAPHYLLOIDIS G. V., et al. International Study on Artemia. LII. Incubation of Artemia cyst samples at high temperature reveals mixed nature with Artemia franciscana cysts, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, Volume 183, Issue 2, 1994, Pages 273-282, ISSN 0022-0981, [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(94\)90092-2](https://doi.org/10.1016/0022-0981(94)90092-2).

UKAOGO, P. O.; EWUZIE, U.; ONWUKA, C. V. Environmental pollution: causes, effects, and the remedies. Em: Microorganisms for Sustainable Environment and Health. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 419–429.

VALADARES Joette, Mahesh S. Majik & Santosh G. Tilve (2021) Comparison of the Formaldehyde Content in Indian Mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) Fish Using High Performance Liquid Chromatography and UV-Vis Spectrophotometry, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 30:8, 980-987, DOI: 10.1080/10498850.2021.1961961

VASH, I. YU. The influence of in utero exposure to formaldehyde on newborn rat thymus structure. *I.P. Pavlov Russian Medical Biological Herald*, v. 28, n. 2, p. 143–152, 3 jul. 2020.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment*, v. 429, p. 123–155, jul. 2012.

WAHAAB Abdel, R., Alseroury, F.A. Wastewater treatment: a case study of electronics manufacturing industry. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 47–58 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1529-2>

WAHED, P. et al. Determination of formaldehyde in food and feed by an in-house validated HPLC method. *Food Chemistry*, v. 202, p. 476–483, jul. 2016.

WANG, C.-T., CHOU, W.-L., CHUNG, M.-H., KUO, Y.-M., 2010. COD Removal From Real Dyeing Wastewater By Electro-Fenton Technology Using An Activated Carbon Fiber Cathode. *Desalination* 253, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.020>

WANG, J., WANG, S., 2021. Toxicity Changes Of Wastewater During Various Advanced Oxidation Processes Treatment: An Overview. *J. Clean. Prod.* 315, 128202.

WANG, M. Y. et al. Photocatalytic Decomposition of Formaldehyde by Combination of Ozone and AC Network with UV365nm, UV254nm and UV254+185nm. *Procedia Engineering*, v. 121, p. 521–527, 2015.

WANG, Q., LEMLEY, A.T., 2001. Kinetic Model And Optimization Of 2,4-D Degradation By Anodic Fenton Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4509–4514. <https://doi.org/10.1021/Es0109693>

WANG, Y., LI, X., ZHEN, L., ZHANG, H., ZHANG, Y., WANG, C., 2012. Electro-Fenton Treatment Of Concentrates Generated In Nanofiltration Of Biologically Pretreated Landfill Leachate. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.108>

WANG, Z., LIU, M., XIAO, F., POSTOLE, G., ZHAO, H., ZHAO, G., 2022. Recent Advances And Trends Of Heterogeneous Electro-Fenton Process For Wastewater Treatment-Review. Chin. Chem. Lett. 33, 653–662. <https://doi.org/10.1016/J.Cclet.2021.07.044>

WIBOWO Sutisna Edy, et al. Batik Wastewater Treatment Using TiO₂ Nanoparticles Coated on the Surface of Plastic Sheet, Procedia Engineering, Volume 170, 2017, Pages 78-83, ISSN 1877-7058, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.015>.

XAVIER, J. Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos refratários. 2012. Disponível em:< <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?doi=c18fdafa5ad8e642c5b9254f01107dd51e8e3d90&repid=rep1&type=pdf>>.

YUAN, Chenyao, Jiayan Pu, Donglei Fu, Yuru Min, Lei Wang, Jingquan Liu, UV–vis spectroscopic detection of formaldehyde and its analogs: A convenient and sensitive methodology, Journal of Hazardous Materials, Volume 438, 2022, 129457, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129457>.

ZENDEHDEL, R. et al. DNA damage in workers exposed to formaldehyde at concentrations below occupational exposure limits. Toxicological & Environmental Chemistry, v. 99, n. 9–10, p. 1409–1417, 26 nov. 2017.

ZHANG Shanghong, et al., Evaluation of water cycle health status based on a cloud model, Journal of Cleaner Production, Volume 245, 2020, 118850, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118850>.

ZHAO, D.-Z. et al. Enhanced effect of water vapor on complete oxidation of formaldehyde in air with ozone over MnO_x catalysts at room temperature. Journal of Hazardous Materials, v. 239–240, p. 362–369, nov. 2012.

ZHAO, X. et al. Co-overexpression of AtSHMT1 and AtFDH induces sugar synthesis and enhances the role of original pathways during formaldehyde metabolism in tobacco. Plant Science, v. 305, p. 110829, abr. 2021.

ZORZO, C. F. et al. Oxidative degradation and mineralization of the endocrine disrupting chemical bisphenol-A by an eco-friendly system based on UV-solar/H₂O₂ with reduction of genotoxicity and cytotoxicity levels. Science of The Total Environment, v. 770, p. 145296, maio 2021.

ZUCCARELLO P., et al. Water quality and human health: A simple monitoring model of toxic cyanobacteria growth in highly variable Mediterranean hot dry environments, Environmental Research, Volume 192, 2021, 110291, ISSN 0013-9351, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110291>.