

ÍNDICE

- 30** *Anadenanthera colubrina* var. *cebil*: atividade antioxidante, fenóis e flavonoides totais

Anadenanthera colubrina var. *cebil*: Antioxidant Activity, Phenols And Total Flavonoids

- 39** Teor de pigmentos alimentares e capacidade antioxidante de corante natural obtido da pimenta biquinho

Content of food pigments and antioxidant capacity of natural dye obtained from pout pepper

- 48** Degradação fotocatalítica de triclosan: avaliação da remoção e toxicidade dos subprodutos

Photocatalytic degradation of triclosan: evaluation of toxicity and removal of by-products

- 60** Estudo da remoção de corantes alimentícios em meios aquosos com adsorção por argila branca e telha.

Study of removal of foodstuffs dyes in aqueous media with adsorption in clay white and tile

- 69** Atrazina: impactos ambientais, aspectos econômicos e tendências nos processos de remediação

Atrazine: environmental impacts, economic aspects and trends in remediation processes

***Anadenanthera colubrina* var. *cebil*: atividade antioxidante, fenóis e flavonoides totais**

***Anadenanthera colubrina* var. *cebil*: Antioxidant Activity, Phenols And Total Flavonoids**

Roméio Alves Carvalho da Silva^a, Taciana Oliveira de Sousa^b, Connie Campano Cabral^c, José Arimatéia Dantas Lopes^d, Antônia Maria das Graças Lopes Citó^d

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – Campus Piripiri, Piauí, Brasil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – Campus Zé Doca, Maranhão, Brasil

^c Laboratório de Biotransformações e Produtos Naturais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil

^d Laboratório de Produtos Naturais, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI, Brasil

* romezioac@gmail.com

Submetido em 08/08/2016; Versão revisada em 25/10/2016; Aceito em 10/11/2016

Resumo

Este trabalho descreve a quantificação de teores de fenóis e flavonoides totais, atividade antioxidante de extratos e frações das folhas de *Anadenanthera colubrina* var. *cebil*. A quantificação do teor de fenóis totais foi determinada pelo método de Folin-Ciocalteu e dos flavonoides totais pelo método do cloreto de alumínio. O extrato etanólico apresentou os maiores teores de fenóis e flavonoides totais. A atividade antioxidante foi realizada mediante aos radicais 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH) e ao radical 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS). O extrato hidroalcoólico apresentou a maior porcentagem de atividade antioxidante frente ao radical ABTS e a fração acetato de etila frente ao radical DPPH.

Palavra-chave: *Anadenanthera colubrina*, atividade antioxidante e radicais DPPH e ABTS

Abstract

This work describes the quantification of the total content of phenols and flavonoids, antioxidant activity of *Anadenanthera colubrina* var. *cebil* extract and leave fractions. The quantification of the total content of phenols was determined by the Folin-Ciocalteu method, and the total content of flavonoids by the aluminium chloride method. The ethanolic extract presented the largest total content of phenols and flavonoids. The antioxidant activity was executed with the presence of the radicals: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS). The hydroalcoholic extract presented the largest percentage of antioxidant activity facing the ABTS radical and the ethyl acetate fraction facing the DPPH radical.

Keywords: *Anadenanthera colubrina*, antioxidant activity and DPPH, ABTS radicals

INTRODUÇÃO

A *Anadenanthera colubrina* var. *cebil* (Leguminosae–Mimosoideae), popularmente conhecida como angico preto, é uma árvore típica da caatinga das matas caducifólias dos pés de serra. É uma árvore de hábito arbóreo e condição silvestre, com porte de 13 a 20 m com tronco reto e copa bastante aberta e esgalhada (MATOS, 1999). Apresenta propriedades anti-inflamatórias além de várias outras identificadas pela comunidade, tais como afecções do pulmão e cicatrizante. O óleo das cascas do caule de angico é, popularmente, indicado para uso interno no tratamento de bronquite asmática, tosse, gripe, intestino paralisado, alergias em geral e uso externo em convulsões, queimaduras e cicatrizante. O xarope de angico é indicado para anemia, gripe e tosse (MONTEIRO et al., 2006; CARTAXO, SOUZA e ALBUQUERQUE, 2010; SILVA et al., 2011).

Os estudos fitoquímicos realizados com esta espécie relatam o isolamento de terpenoides, flavonoides, iridoides, bezenoides, polifenóis e alcaloides (GUTIERREZ-LUGO et al., 2004). As sementes de *A. colubrina* apresentam boa quantidade de bufotenina, um alcaloide indólico que possui propriedades alucinógenas. Estudos anteriores mostraram que os extratos aquosos e metanólicos da casca do caule de *A. colubrina* apresentaram atividade antioxidante *in vitro* (MAIA, 2008).

O interesse na melhoria da qualidade de vida torna-se cada vez mais frequente. Os radicais livres e as espécies reativas de oxigênio (EROs) são os principais responsáveis pelo envelhecimento precoce e as doenças degenerativas associadas ao envelhecimento. As EROs são formadas pela redução parcial do oxigênio e são normalmente produzidas nos seres vivos como consequência de diversos processos metabólicos que envolvem transferência de elétrons. São assim preferencialmente denominadas por incluir todas as espécies radicalares ou não que contém oxigênio. A

diminuição das defesas antioxidantes ou produção excessiva de EROs provocam um desequilíbrio no estado redox celular (estresse oxidativo) podendo danificar todos os tipos de biomoléculas (SILVA, ERDTMANN e HENRIQUES, 2003; BARREIROS, DAVID e DAVID, 2006).

Para prevenir ou retardar o estresse oxidativo utiliza-se substâncias com capacidade antioxidante. Um antioxidante é uma substância que presente em baixa concentração, comparada ao substrato oxidável, retarda significativamente ou inibe a oxidação do substrato (BARREIROS, DAVID e DAVID, 2006; TEPE e SOKMEN, 2007). Dentre as substâncias antioxidantes destaca-se a classe dos compostos fenólicos que ultimamente tem recebido muita atenção por inibirem a peroxidação lipídica e a lipoxigenase *in vitro* (SOUSA et al., 2007).

A capacidade antioxidante de muitos compostos fenólicos é resultado de duas características essenciais: sua propriedade redutora, que é a facilidade de doar um átomo de hidrogênio atômico para um radical livre, geralmente, de um grupo hidroxila (OH) da sua estrutura aromática e, estrutura química que tenha a habilidade em suportar um elétron, não emparelhado, através do deslocamento do mesmo ao redor de todo o sistema de elétrons da molécula (DUTHIE, GARDNER e KYLE, 2003). Muitas destas substâncias são de interesse medicinal por prevenir várias doenças devido um reconhecido potencial antioxidante, destacando-se os flavonoides, taninos, chalconas, cumarinas e os ácidos fenólicos (MARTINEZ-VALVERDE, PERIAGO e ROS, 2000).

Nas últimas décadas ocorreu um enorme crescimento da investigação científica na área de antioxidantes, envolvendo o efeito de extratos brutos, de frações semi-purificadas ou de componentes isolados como os compostos fenólicos que, em muitos estudos, têm demonstrado essa atividade (TEPE e SOKMEN, 2007; SUN et al., 2011; PATEL et al., 2011; ARGOLO et al., 2004; ZHENG e WANG, 2001; KHLENNIKOV et al., 2007).

Existem vários métodos para a determinação da atividade antioxidante em extratos, frações e substâncias isoladas. Uma das estratégias mais aplicadas nesses métodos é a utilização de substâncias cromógenas de natureza radicalar, cuja mudança de coloração ocorre de forma proporcional à concentração (MOYER et al., 2002).

Os métodos mais utilizados são DPPH e ABTS e ambos apresentam uma excelente estabilidade em certas condições. O DPPH é um radical livre disponível comercialmente, diferindo do ABTS que tem que ser gerado *in situ* por uma reação que pode ser química, enzimática ou eletroquímica. Com o ABTS pode-se medir a atividade de compostos de natureza hidrofílica e lipofílica enquanto o DPPH só se dissolve em meio lipofílico (ARNAO, 2000; ANTOLOVICH et al., 2002; RE et al., 1999).

Neste estudo realizou-se a avaliação da atividade antioxidante frente aos radicais DPPH e ABTS, bem como a quantificação dos teores de compostos fenólicos e flavonoides dos extratos e frações das folhas de *A. colubrina* var. *cebil*.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais

Todos os solventes e reagentes usados eram analiticamente puros. O reagente Folin-Ciocalteu foi adquirido da Merck, o radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) da Aldrich Co, o radical ABTS (2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico), a quercetina, a rutina e o Trolox da Sigma, o ácido gálico da Vetec. As medidas de absorção foram feitas usando espectrofotômetro UV-Vis Hytachi U-3000.

Material vegetal

As folhas da *A. colubrina* var. *cebil* foram coletadas no Parque João Mendes Olímpio de Melo, município de Teresina-PI, em Julho de 2010. A identificação da planta foi realizada no Herbário Graziela Barroso, na Universidade Federal do Piauí, onde foi depositada uma exsicata da espécie, sob o número (TEPB

27.881).

Preparação dos extratos e frações

O material vegetal foi seco à temperatura ambiente e moído em moinho de facas. O pó obtido (468 g) foi macerado utilizando-se etanol, na proporção 1:3 m/v, por seis vezes consecutivas e cada extração tinha a duração de três dias, obtendo-se os sobrenadantes e o resíduo. Os sobrenadantes foram filtrados, reunidos, e concentrados em rota-evaporador resultando no extrato etanólico (Ext. EtOH). Parte desse extrato foi suspenso em etanol/água (1:1, v/v) e realizou-se a partição com solventes de polaridades crescentes (hexano, diclorometano e acetato de etila) obtendo-se as frações hexânica (Fr. Hex), diclorometano (Fr. DCM), acetato de etila (Fr. AcOEt) e hidroalcoólica (Fr. HA). As frações obtidas foram concentradas em rota-evaporador, liofilizadas e pesadas.

O resíduo gerado da extração com etanol foi submetido à maceração com etanol/água (1:1, v/v) na proporção 1:3 (m/v), por seis vezes consecutivas e cada extração tinha a duração de três dias. Os sobrenadantes foram filtrados, reunidos, concentrados em rota-evaporador, liofilizado e pesado, fornecendo o extrato hidroalcoólico (Ext. HA).

Atividade antioxidante

A avaliação da atividade antioxidante dos extratos e frações da *A. colubrina* var. *cebil* foi determinada pela capacidade de sequestrar o radical livre DPPH (TEPE et al., 2005), e pelo método do cátion radical ABTS (RE et al., 1999), com modificações, utilizando rutina, quercetina e ácido gálico como padrões.

Pelo método do DPPH, as soluções das amostras e padrões foram preparadas em metanol nas concentrações 250, 200, 150, 100, 50 e 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Foram misturados 0,3 mL das soluções das amostras ou dos padrões com 2,7 mL da solução metanólica de DPPH (40 $\mu\text{g mL}^{-1}$), mantendo-se o meio reacional no escuro por 30 minutos.

Em seguida, foram medidas as absorvâncias no espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda 516 nm. O percentual de inibição, de cada solução foi calculado através da seguinte equação:

$$AA(\%) = 100(A_{DPPH} - A_{DPPH+amostra})/A_{DPPH} \quad (1)$$

Onde: A_{DPPH} = absorvância inicial da solução do radical DPPH ($40 \mu\text{g mL}^{-1}$)

$A_{DPPH+amostra}$ = absorvância de cada concentração da amostra + DPPH

Também foi determinada a quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50%, denominada concentração eficiente (CE_{50}).

No método do ABTS, inicialmente formou-se o radical $ABTS^{+}$, a partir da reação de solução de ABTS (7 mM) com a solução de persulfato de potássio (2,45 mM), incubada à temperatura ambiente e na ausência de luz, por 12 horas. Transcorrido esse tempo, a solução foi diluída em etanol até obter-se uma solução com absorvância de 0,70 ($\pm 0,01$), a 734 nm. As amostras foram diluídas em etanol até obter-se 20-80% de inibição do radical, e comparadas com a absorção do branco.

Para realizar as medidas, foram adicionados 60 μL da amostra diluída a 2940 μL da solução contendo o radical, determinando-se a absorvância em espectrofotômetro, a 734 nm, após 1, 4, 6 minutos de reação. Como solução padrão, usou-se o antioxidante sintético trolox nas concentrações de 0,1 a 2,0 mM em etanol. Foram testadas cinco concentrações do extrato e todas as leituras foram realizadas em triplicata, e os resultados foram expressos em mM de trolox por grama de amostra.

Determinação do teor de compostos fenólicos

O conteúdo de fenóis totais (FT) no extrato hidroalcoólico, extrato etanólico e suas frações de partição das folhas de *A. colubrina* var. *cebil* foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu com

modificações (BONOLI et al., 2004). Uma curva analítica foi construída utilizando o ácido gálico, dissolvido em metanol, no intervalo de concentrações 0,1 a 2,5 mg L^{-1} . Alíquotas de 100 μL da solução metanólica das amostras (1000mg L^{-1}) foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL. Em seguida, adicionaram-se 500 μL do reagente de Folin-Ciocalteu, 6 mL de água destilada e agitou-se por 1 minuto. Ao passar este tempo, adicionaram-se 2 mL de Na_2CO_3 (15%) e agitou-se por 30 segundos. Completou-se o volume dos balões volumétricos com água destilada. Preparou-se um “branco” concomitante. As absorvâncias das amostras foram medidas após 2 horas de reação, no comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) 750 nm (SOUSA et al., 2007).

Os teores de fenóis totais (FT) foram determinados usando curva padrão de ácido gálico e os valores foram expressos em equivalente de ácido gálico por grama de material vegetal seco (mg de EAG/g de MS). A equação da reta foi $A = 0,1185.C - 0,0453$, onde A é a absorvância e C a concentração, com coeficiente de correlação linear $R = 0,999$. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

Determinação do teor de flavonoides

O teor de flavonoides totais (FLAT) no extrato hidroalcoólico, extrato etanólico e suas frações de partição das folhas de *A. colubrina* var. *cebil* foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular utilizando solução metanólica de cloreto de alumínio (AlCl_3) (SOBRINHO et al., 2010).

Foi construída uma curva analítica utilizando soluções de rutina dissolvidas em $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (7:3) nas concentrações de 3 - 21 (3,0; 6,5; 10,0; 13,5; 17,0; 21,0) mg L^{-1} . Foram ainda preparadas soluções metanólicas de piridina 20% e de AlCl_3 (50 mg mL^{-1}) e soluções mãe das amostras dissolvendo-se 10 mg do extrato em um balão volumétrico (10 mL) com MeOH obtendo-se a concentração de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Uma alíquota de 300 μL desta solução foi transferida para balões de 10 mL e acrescido 240 μL de ácido

acético, 4 mL da solução metanólica de piridina 20% e 1 mL do reagente de cloreto de alumínio. Finalmente a solução teve seu volume acertado para 10 mL com água destilada. Preparou-se o branco em paralelo. Após 30 minutos de reação, a absorbância das amostras foi medida a 420 nm. O teor de flavonoides totais (FLAT) foi determinado usando uma curva analítica de rutina na faixa de 3 - 21 mg L⁻¹ e os valores foram expressos em miligramas de equivalente de rutina por grama de material vegetal seco (mg de ER/g de MS). A equação da reta obtida foi: $A = 0,02618C - 0,00717$, onde A é a absorbância e C a concentração, com um coeficiente de correlação linear de $R = 0,999$. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obtenção dos extratos e frações de *A. colubrina* var. *cebil*

As extrações das folhas de *A. colubrina* var. *cebil* forneceram o extrato etanólico e suas frações e extrato hidroalcoólico, com os rendimentos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1
Rendimento dos extratos e frações das folhas de *A. colubrina*

Folhas	Ext. EtOH	Ext. HA	Obtidas do Ext. EtOH			
			Fr. Hex	Fr. DCM	Fr. AcOEt	Fr. HA
468 g	27,2%	11,2%	16,0%	3,2%	43,6%	6,0%

O extrato etanólico apresentou o maior rendimento (27,2%), enquanto que após a partição do extrato etanólico foi a fração acetato de etila (43,6%), seguida da fração hexânica (16,0%).

Quantificação do teor de fenóis e flavonoides totais

Os compostos fenólicos são encontrados comumente nas plantas e apresentam muitos efeitos biológicos, incluindo a atividade antioxidante.

O potencial antioxidante desses compostos é devido principalmente as propriedades redox e estrutura química, que desempenham uma função importante de neutralização ou sequestro de radicais livres e quelação de metais de transição (SILVA et al., 2011; SOUSA et al., 2007).

O teor de compostos fenólicos do extrato etanólico e suas frações e do extrato hidroalcoólico estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2
Teores de fenóis (FT) expressos em mg de equivalente de ácido gálico/g de material vegetal seco (MS) de *A. colubrina* e a quantificação de flavonoides expressos em mg de equivalente de rutina por grama de material vegetal seco.

Amostras	FT (mg de EAG/g de MS)	FLAT (mg de ER/g de MS)
Ext. EtOH	124,75 ± 4,12	53,00 ± 1,44
Fr. Hex	5,65 ± 0,09	15,38 ± 0,22
Fr. DCM	4,21 ± 0,04	1,56 ± 0,10
Fr. AcOEt	54,13 ± 1,95	6,34 ± 0,41
Fr. HA	1,79 ± 0,07	0,86 ± 0,02
Ext. HA	51,56 ± 2,03	7,71 ± 0,37

Os resultados obtidos na determinação dos fenóis totais (FT) pelo método Folin-Ciocalteu expressos em mg de EAG/g MS variaram entre 1,79 ± 0,07 e 124,75 ± 4,12. O extrato etanólico apresentou o maior teor de compostos fenólicos 124,75 ± 4,12, seguido da fração acetato de etila (54,13 ± 1,95 mg EAG/g MS) e do extrato hidroalcoólico (51,56 ± 2,03 mg EAG/g de MS). O teor de polifenóis pode ser classificado em três categorias²⁸: baixo (< 10 mg EAG/1 g), médio (10 – 50 mg EAG/1 g) e alto (> 50 mg EAG/1 g) baseadas em material vegetal seco (MS). Seguindo esta classificação dada em mg EAG/1 g de MS, o extrato etanólico, a fração acetato de etila e o extrato hidroalcoólico apresentam alto teor de polifenóis, as frações hexânica, diclorometano e fração hidroalcoólica apresentam baixo teor de fenólicos.

Os flavonoides são metabólitos secundários biossintetizados pelas plantas e pertencem a uma grande classe de compostos fenólicos. Esses compostos, principalmente antocianinas e

flavonóis, atuam nas plantas atraindo polinizadores e são disseminadores de sementes, pigmentação em frutas, flores, sementes e folhas e na proteção à radiação ultravioleta (RUFINO et al., 2010). Além disso, esses compostos possuem uma série de propriedades medicinais destacando-se a atividade anti-inflamatória, antimicrobiana, antioxidante, hipocolesterolêmica, hipoglicêmica e também para prevenção de acidentes isquêmicos (HUBER e RODRIGUEZ-AMAYA, 2008).

Os valores da quantificação dos flavonoides totais dos extratos e frações da *A. colubrina* variam de $0,86 \pm 0,02$ (Fr. HA) a $53,00 \pm 1,44$ (Ext. EtOH) mg de ER/g de MS. A fração hexânica apresentou teor de flavonoides totais maior que o teor de fenóis totais e teor de flavonoides maior que a Fr. AcOEt. Esse resultado não é o esperado devido à diferença de polaridade entre o solvente hexano e as substâncias flavonoídicas, no entanto, essa diferença deve estar relacionada à presença de outras substâncias que absorvem no mesmo comprimento de onda utilizado na análise.

O resultado do teor de flavonoides dos extratos e frações das folhas de *A. colubrina* está descrito na Tabela 2.

Medida da capacidade antioxidante

A Figura 1 apresenta os resultados da capacidade antioxidante determinada pelo método do radical livre DPPH, para os extratos e frações das folhas de *A. colubrina*.

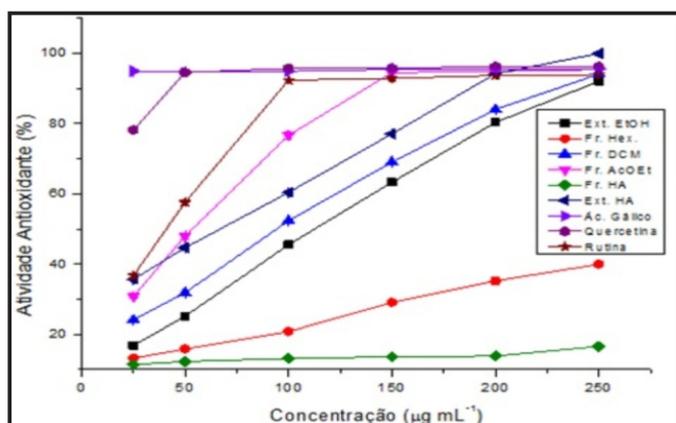


Figura 1 – Atividade antioxidante pelo método DPPH das folhas de *A. colubrina* var. *cebil*

O extrato hidroalcoólico na maior concentração ($250 \mu\text{g mL}^{-1}$) apresentou percentual de redução do radical livre maior que os padrões utilizados na análise. As frações acetato de etila e diclorometano apresentaram as maiores porcentagens de atividade antioxidante na concentração de $250 \mu\text{g mL}^{-1}$ (95,40% e 94,11%, respectivamente), sendo essas porcentagens maiores que a do padrão rutina (93,96%) e equiparada ao padrão ácido gálico (95,58%) na mesma concentração. A alta capacidade de captura do radical DPPH apresentado pelo Ext. HA está relacionado com seu alto teor de compostos fenólicos.

A quantidade de amostras testadas necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50%, CE_{50} (Tabela 3), variou de $49,95 \pm 0,56$ a $356,05 \pm 12,56 \mu\text{g/mL}$, sendo que a Fr. AcOEt das folhas de *A. colubrina* apresentou o menor valor ($CE_{50} = 49,95 \pm 0,56$), enquanto a Fr. Hex apresentou o maior valor ($CE_{50} = 356,05 \pm 12,56$).

Tabela 3
Atividade antioxidante (CE_{50}) dos extratos e frações das folhas de *A. colubrina* frente ao DPPH

Amostras	$CE_{50} \pm DP$ ($\mu\text{g/mL}$)
Ex. EtOH	$115,09 \pm 0,44$
Fr. Hex	$356,05 \pm 12,56$
Fr. DCM	$96,56 \pm 0,29$
Fr. AcOEt	$49,95 \pm 0,56$
Fr. HA	ND ^a
Ext. HA	$67,83 \pm 1,12$
Ác. Gálico	$29,26 \pm 0,36$
Quercetina	$14,82 \pm 0,65$
Rutina	$33,87 \pm 0,22$

^aNão determinado; CE_{50} = concentração eficiente; DP = desvio padrão da média

Ao comparar os extratos e frações com os padrões, nota-se que a fração acetato de etila apresentou valor de TEAC maior do que o ácido gálico, quercetina e rutina, indicando uma

Comparando-se o teor de fenóis totais (mg de EAG/g de MS) e a atividade antioxidante (CE_{50}) observa-se que não há uma correlação entre o teor de fenóis totais e a atividade antioxidante. Esses resultados sugerem que existe algum constituinte que contribui particularmente e mais efetivamente para a ação sequestradora de radicais livres, nas amostras analisadas das folhas de *A. colubrina*.

Quanto à capacidade antioxidante em relação ao cátion radical ABTS^{•+} os valores do TEAC variaram de 1,21 a 110,91. A fração acetato de etila apresentou os maiores valores de TEAC em todos os intervalos de tempo considerados, seguida da fração diclorometano e extrato hidroalcoólico, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4
Atividade antioxidante equivalente ao trolox (TEAC)

Amostras	ABTS ^{•+} (TEAC, mM de Trolox)		
	1 min	4 min	6 min
Ext. EtOH	3,39 ± 0,002	3,90 ± 0,001	4,26 ± 0,003
Fr. Hex	1,21 ± 0,001	1,39 ± 0,01	1,45 ± 0,01
Fr. DCM	5,34 ± 0,002	6,86 ± 0,002	7,56 ± 0,01
Fr. AcOEt	17,44 ± 0,06	75,09 ± 0,54	110,91 ± 1,09
Fr. HA	ND ^a	ND	ND
Ext. HA	5,55 ± 0,01	6,48 ± 0,01	6,94 ± 0,02
Ác. Gálico	8,91 ± 0,11	13,02 ± 0,16	14,22 ± 0,11
Quercetina	4,98 ± 0,11	6,89 ± 0,12	7,02 ± 0,11
Rutina	2,99 ± 0,13	3,28 ± 0,10	3,40 ± 0,12

^aNão determinado

Ao comparar os extratos e frações com os padrões, nota-se que a fração acetato de etila apresentou valor de TEAC maior do que o ácido gálico, quercetina e rutina, indicando uma excelente atividade antioxidante na amostra testada. O extrato etanólico apresentou potencial antioxidante frente ao radical ABTS superior ao da rutina. A fração diclorometano apresentou valores de TEAC superiores ao da quercetina e rutina.

No método do radical DPPH a ordem decrescente da atividade antioxidante das amostras é: Fr. AcOEt > Ext. HA > Fr. DCM > Ext. EtOH > Fr.

Hex. Pelo método do ABTS^{•+} a ordem decrescente é: Fr. AcOEt > Fr. DCM > Ext. HA > Ext. EtOH > Fr. Hex. Comparando os resultados da atividade antioxidante pelos dois métodos observa-se pequena alteração que deve estar relacionada às diferenças de afinidade dos radicais DPPH e ABTS^{•+} com as substâncias antioxidantes. O ABTS^{•+} apresenta natureza lipofílica e hidrofílica, sendo, portanto menos seletivo que o radical DPPH que é aplicável a sistemas hidrofóbicos.

CONCLUSÃO

Todos os extratos e frações apresentaram atividade antioxidante no dois testes *in vitro*: DPPH e ABTS, com algumas variações decorrentes da especificidade de cada método. Também todos os extratos e frações mostraram a presença de fenóis e flavonoides, alguns altos teores (EtOH, Fr. AcOEt e Ext. HA) e outros baixos (Fr. Hex, Fr. DCM e Fr. HA) em relação aos fenóis e quanto aos flavonoides, altos Ext. EtOH e Fr. Hex, e baixo teores Fr. DCM e Fr. HA.

O alto teor de flavonoides detectado na fração hexânica deve estar relacionado a presença de outras substâncias que absorvem no mesmo comprimento de onda dos flavonoides, tanto que, no teste de atividade antioxidante, esta fração mostrou baixa atividade. Comprovou-se esta afirmativa, pela presença de isoprenoides que absorvem nesta mesma região do espectro.

Diante destes resultados, constata-se que esta planta é promissora para o desenvolvimento de fitoterápicos, devendo ser mais explorada quanto à preparação de produtos, particularmente com atividade antioxidante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Produtos Naturais (LPN) da Universidade Federal do Piauí e ao REUNI e FAPEPI pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ANTOLOVICH, M.; PRENZLER, P. D.; PATSALIDES, E.; McDONALD, S.; ROROBARDS, K. Methods for testing antioxidant activity. **Analyst**, Cambridge, v. 127, p. 183-198, Jan, 2002.
- ARGOLO, A. C. C.; SANTANA, A. E. G.; PLETSCH, M.; COELHO, L. C. B. B. Antioxidant activity of leaf extracts from *Bauhinia monandra*. **Bioresour. Technol.**, s.l., v. 95, p. 229-233, 2004.
- ARNAO, M.B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends Food Sci. Technol.**, s.l., v. 11, p. 419-421, 2000.
- BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Quim. Nova**, s.l., v. 29, p. 113-123, 2006.
- BONOLI M.; VERARDO V.; MARCONI E.; CABONI M. F. Antioxidant phenols in barley (*Hordeum vulgare* L.) flour: comparative spectrophotometric study among extraction methods of free and bound phenolic compounds. **J. Agric. Food Chem.**, s.l., v. 52, p. 5195-5200, 2004.
- CARTAXO, S. L.; SOUZA, M. M. A.; ALBUQUERQUE, U. P. Medicinal plants with bioprospecting potential used in semi-arid northeastern Brazil. **J. Ethnopharmacol.**, s.l., v. 131, p. 326-342, 2010.
- GUTIERREZ-LUGO, M. T.; DESCHAMPS, J. D.; HOLMAN, T. R.; SUAREZ, E.; TIMMERMANN, B. N. Lipoxigenase inhibition by anadanthoflavone, a new flavonoid from the aerial parts of *Anadenanthera colubrina*. **Planta Med.**, s.l., v. 70, p. 263-265, 2004.
- DUTHIE, G. G.; GARDNER, P. T.; KYLE, J. A. M. Plant polyphenols: are they the new magic bullet? **Proc. Nutr. Soc.**, s.l., v. 62, p. 599-603, 2003.
- HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Flavonóis e flavonas: fontes brasileiras e fatores que influenciam a composição em alimentos. **Aliment. Nutr.**, Campinas, v.19, n.1, p. 97-108, Jan, 2008.
- KHLEBNIKOV, A. I.; SCHEPETKIN, I. A.; DOMINA, N. G.; KIRPOTINA, L. N.; QUINN, M. T. Improved quantitative structure-activity relationship models to predict antioxidant activity of flavonoids in chemical, enzymatic, and cellular systems. **Bioorg. Med. Chem.**, s.l., v. 15, p. 1749-1770, Feb, 2007.
- MAIA, G. L. A. **Estudo fitoquímico da espécie *Anadenanthera colubrina* var. *cebil* (Griseb.) Reis (Fabaceae)**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- MARTINEZ-VALVERDE, I.; PERIAGO, M.J.; ROS, G. Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. **Arch. Latinoam. Nutr.**, Caracas, v. 50, n. 1, p. 5-18, Mar, 2000.
- MATOS, F. J. A. **Plantas da medicina popular do nordeste**. Fortaleza: UFC Edições, 1999.
- MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; LINSNETO, E. M. F.; ARAÚJO, E. L.; AMORIM, E. L. C. Use patterns and knowledge of medicinal species among two rural communities in Brazil semi-arid northeastern region. **J. Ethnopharmacol.**, s.l., v. 105, p. 173-186, 2006.
- MOYER, R. A.; HUMMER, K. E.; FINN, C.E.; FREI, B.; WROLSTAD, R.E. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: vaccinium, rubus, and ribes. **J. Agric. Food Chem.**, s.l., v. 50, n.3, p. 519-525, Jan, 2002.
- PATEL, D.; KUMAR, R.; PRASAD, S.; SAIRAM, K.; HEMALATHA, S. Antidiabetic and *in vitro* antioxidant potential of *Hybanthus enneaspermus* (Linn) F. Muell in streptozotocin-induced diabetic rats. **Asian Pac. J. Trop. Biomed.**, s.l., v. 1, n. 4, p. 316-322, 2011.
- RE, R.; PELLEGRINI N.; PROTEGGENTE A.; PANNALA A.; YANG M.; RICE-EVANS C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radicals Biol. Med.**, New York, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.
- RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and

antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chem.**, s.l., v. 121, p. 996-1002, 2010.

SILVA, J.; ERDTMANN, B.; HENRIQUES, J. A. P. **Genética Toxicológica**. Porto Alegre: Alcance, 2003.

SILVA, L. C. N.; SILVA JÚNIOR, C. A.; SOUZA, R. M.; MACEDO, A. J.; SILVA, M. V.; CORREIA, M. T. S. Comparative analysis of the antioxidant and DNA protection capacities of *Anadenanthera colubrina*, *Libidibia ferrea* and *Pityrocarpa moniliformis* fruits. **Food Chem. Toxicol.**, s.l., v. 49, p. 2222-2228, 2011.

SOBRINHO, T. J. S. P.; GOMES, T. L. B.; CARDOSO, K. C. M.; AMORIM, E. L. C.; ALBUQUERQUE, U. P. Otimização de metodologia analítica para o doseamento de flavonoides de *Bauhinia cheilantha* (BONGARD) Steudel. **Quim. Nova**, Brasil, v. 33, n. 2, p. 288-291, 2010.

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA JUNIOR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M.

H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Quim. Nova**, s.l., v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SUN, L.; ZHANG, J.; LU, X.; ZHANG, L.; ZHANG, Y. Evaluation to the antioxidant activity of total flavonoids extract from persimmon (*Diospyros kaki* L.) leaves. **Food Chem. Toxicol.**, s.l., v. 49, p. 2689-2696, 2011.

TEPE B.; DAFERERAD.; SOKMENA.; SOKMEN B.; POLISSIOU M. Antimicrobial and antioxidante activity of the essential oil and various extracts of *Cyclotrichium organifolium* (Labill.) Manden. & Scheng. **J. Food Eng.**, s.l., v. 69, p. 335-342, 2005.

TEPE, B.; SOKMEN, A. Screening of the antioxidative properties and total phenolic contents of three endemic *Tanacetum* subspecies from Turkish flora. **Bioresour. Technol.**, s.l., v. 98, p. 3076-3079, 2007.

ZHENG, W.; WANG, S. Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. **J. Agric. Food Chem.**, s.l., v. 49, n. 11, p. 5165-5170, 2001.

Teor de pigmentos alimentares e capacidade antioxidante de corante natural obtido da pimenta biquinho

Content of food pigments and antioxidant capacity of natural dye obtained from pout pepper

Everton Vieira da Silva¹, Marta Maria da Conceição¹, José Rodrigues de Carvalho Filho²,
Alfredina dos Santos Araújo³, Yaroslávia Ferreira Paiva³, Maira Felinto Lopes³,
Marco Aurélio Rodrigues Melo⁴

¹Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química,
Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa-PB.

²Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa-PB.

³Unidade Acadêmica de Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar,
Universidade Federal da Campina Grande, Pombal-PB.

⁴Departamento de Engenharia Civil, FPB,
Faculdade Internacional da Paraíba, João Pessoa-PB.

*evertonquimica@hotmail.com

Submetido em 05/12/2016; Versão revisada em 25/01/2017; Aceito em 31/01/2017

Resumo:

A busca por alimentos saudáveis e livres de compostos sintéticos tem alavancado as pesquisas por aditivos naturais, que possuam mesmas funcionalidades e não afetem a saúde dos consumidores. Objetivou-se obter o corante natural extraído da pimenta biquinho (*Capsicum chinense*) e avaliar o teor de pigmentos e a capacidade antioxidante, através da determinação de compostos fenólicos, captura do radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) e ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)). O estudo evidenciou as potencialidades da pimenta biquinho como aditivo, através da obtenção de corante que apresentou excelentes níveis de flavonóides (101,42 mg/100g), de carotenóides totais (16,21 mg/100g), antocianinas (13,83 mg/100g) e compostos fenólicos (1.646,8 mg EAG/100g). Além disto, apresentou atividade antioxidante considerada, comprovada pelo sequestro do radical ABTS (64,22 µM de trolox/g). O produto elaborado pode ser utilizado em substituição aos corantes artificiais existentes no mercado, apresentando como diferenciabilidade a múltipla funcionalidade, além de ser totalmente seguro à saúde do público em geral.

Palavras-Chave: aditivos alimentares; *Capsicum chinense*; propriedades químicas

Abstract

The search for healthy foods and free synthetic compounds has leveraged searches for natural additives, that they have the same functionalities and do not affect the health of consumers. The objective of this study was to get the natural dye extracted the pout pepper (*Capsicum chinense*) and evaluates the pigment content existing and antioxidant capacity, through determination of total phenolic compounds, capture free radical DPPH (2,2-diphenyl-1-picril-hidrazil) and ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6- sulphonic acid)). The study allowed to evidence the potentiality of pout pepper as additive, through obtaining dye which showed excellent flavonoid levels (101.42 mg/100g), total carotenoids (16.21 mg/100g), anthocyanins (13.83 mg/100g) and phenolic compounds (1646.8 mg GAE/100g). Further, presented antioxidant activity considered, being proven by the kidnapping of ABTS radical (64.22 µM trolox/g). The product elaborate may be utilized in replacement artificial dyes existent in the market, presenting as differentiability multiple functionality, besides being totally safe for health of the general public.

Keywords: Feed additives, *Capsicum chinense*, chemical properties.

INTRODUÇÃO

Ultimamente tem-se percebido uma mudança nos hábitos alimentares da maioria das pessoas, que passaram a buscar formulações mais saudáveis, sendo estas livres de certos componentes sintéticos, que com o uso contínuo pode acarretar problemas de saúde ao consumidor. Em contrapartida, a indústria alimentícia visa adequar-se a essas tendências, através da busca de aditivos naturais que garantam aos produtos características físicas, químicas, microbiológicas e sensoriais similares das atualmente utilizadas e com a mesma durabilidade, fazendo com que possam oferecer alimentos de alta qualidade aos mais diferentes lugares e também se mantenham no mercado de alta competitividade.

É de interesse então o uso de aditivos naturais que podem ser definidos como ingredientes que tem a função de impedir alterações, manter ou intensificar as propriedades dos alimentos por um certo período, ou seja, são substâncias ou misturas destas que são acrescentados a produtos industriais, em porções mínimas, com o objetivo de conferir funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade, melhorando as propriedades já existentes, suprimir as indesejáveis ou introduzindo novas (BRASIL, 1997; CARRETEIRO e MOURA, 1998; SEVERO, 2015).

Neste sentido, universidades, institutos e grupos de pesquisa tem aumentado a busca por fontes naturais que proporcionem algumas das propriedades relatadas anteriormente, onde as pimentas passam a ganhar destaque por apresentar características diferenciadas que contribuem para a saúde do consumidor, além de proporcionar cor, sabor e picância as preparações, dependendo da variedade utilizada.

No mercado brasileiro, são popularmente conhecidos e apreciados os tipos malagueta, dedo de moça, de cheiro (ou de bode), americana doce, cumari (DOMENICO, 2011). Dentre as demais

variedades não tão procuradas pela população, a pimenta de bico tem começado a chamar a atenção de algumas pessoas e de pesquisadores, devido à inexistência de ardência, que passa a agradar ao paladar de indivíduos das mais diversas faixas etárias, além das propriedades nela existente que se assemelha as demais.

No entanto, esta pimenta tem sido apenas utilizada na ornamentação de pratos em restaurantes ou na preparação de alimentos comuns, que agregam valor comercial reduzido como compotas, conservas e doces, deixando de lado, inúmeras qualidades que podem ser evidenciadas, através de obtenção de corantes alimentícios que podem apresentar funções múltiplas, desde o simples ato de colorir até contribuir como agente antioxidante, antimicrobiano e antifúngico, entre outros.

Esse estudo se justificou pelas necessidades de elevar as pesquisas na elaboração de aditivos alimentícios naturais, através da obtenção de corante alimentício e, também proporcionar um maior aproveitamento das potencialidades da pimenta biquinho, tornando-a uma variedade mais bem aceita e valorizada e, também uma alternativa para o mercado de incrementos alimentares.

Objetivou-se obter o corante alimentício natural a partir da pimenta biquinho (*Capsicum chinense*), bem como avaliar o teor de pigmentos alimentares (clorofila, carotenóides, flavonóides e antocianinas) e a capacidade antioxidante através da determinação de compostos fenólicos totais, captura do radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) e ABTS (2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)).

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção de Farelo

Os frutos da Pimenta biquinho foram obtidos através da comunidade rural Uruçu – Projeto Hidroçu: Água fonte de alimento e renda: uma

alternativa para o semi-árido, localizada na zona rural do município de São João do Cariri-PB. As amostras foram acondicionadas em caixas isotérmicas e em seguida transportadas para o Laboratório de Análise de Química e Águas do Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar (CCTA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) em Pombal-PB. Os frutos foram escolhidos, lavados e sanitizados com a utilização de 200 mililitros de hipoclorito de sódio em 10 litros de água, por um período de 20 minutos. Em seguida, as amostras foram lavadas em água destilada em três repetições, onde retirou-se os talos e foram cortadas com o auxílio de um processador de alimentos da marca Philips Wallita, sendo então submetidas a etapas de secagem a uma temperatura de 65 ± 2 °C, utilizando uma estufa microprocessada de circulação de ar da marca Telga, por 48 horas ininterruptas. Por fim, foi submetido a moagem utilizando um moinho de facas da marca SPLabor e o farelo produzido foi coletado em pote plástico estéril e armazenado em ambiente seco.

Elaboração do Corante

Foi pesado cerca de 100 g de material seco e colocado em recipiente de vidro com tampa e envolvido em papel alumínio para evitar a degradação pela luz. Nele foi acrescido 600 mL de etanol (99,8% de pureza da Vetec) (1:6) e submetido a agitação na Incubadora Shaker da SpLabor à temperatura de 25 ± 2 °C por 50 minutos e deixado em repouso por 24 horas. A amostra foi então submetida a filtração à vácuo e o líquido resultante foi colocado em balões para posterior retirada do etanol em aparelho de Sohlex da Marqlabor, permanecendo no mesmo a uma temperatura média de 65 °C, até eliminação total do solvente.

O etanol recuperado durante o procedimento foi novamente adicionado a amostra residual pós extração e repetiu-se por mais duas vezes, obtendo assim o máximo de corante. Todo material extraído

foi coletado em um recipiente protegido da luz e submetido a secagem para eliminação de solvente residual em estufa de circulação de ar Telga à 75°C durante 30 min. Logo após, deixou o material esfriar a temperatura ambiente e separou a fase líquida, denominada de corante, sendo colocada em freezer vertical da frilux com temperatura controlada em 5 °C \pm 2°C.

Determinação de Pigmentos Alimentares

O corante foi então caracterizado quanto os teores clorofilas e carotenóides totais seguindo metodologia descrita por Lichthenthaler (1987), na qual, 0,1 g da amostra foi macerada em almofariz com 0,2 g de CaCO₃ (99% de pureza da Dinâmica) e 5 mL de acetona 80% (99,9% de pureza da Dinâmica), em ambiente escuro ou luz reduzida, obtendo um extrato, que foi então depositado em tubo de ensaio envolvido com papel alumínio. Em seguida, as amostras foram centrifugadas (Centrifuga Digital Microprocessada refrigerada - CT- 5000R) por 10 minutos a 10°C e 3000 rpm, sendo então realizada a leitura em espectrofotômetro (Spectrum SP-1105) a 470, 646 e 663 nm.

Também foi determinado o nível de flavonóides e antocianinas, conforme método descrito por Francis (1982), onde 0,1 grama da amostra foi macerado juntamente com 10 mL de Etanol (99,8% de pureza da Vetec)/HCl (98,5% de pureza da Vetec) (85:15 v/v) por um minuto e o material é colocado em tubo de ensaio envolvido em papel alumínio, para proteger da ação da luz, deixando em repouso por 24 horas sob refrigeração, filtra-se e completa o volume para 10 mL, sendo então submetidas a leituras em espectrofotômetro (Spectrum SP-1105) a 374 nm para flavonóides e 535 nm para antocianinas.

Conteúdo de Compostos Fenólicos Totais

Foi avaliado de acordo pelo método de descrito por Waterhouse (2002). Para isto, foram

preparados extratos com 0,1 g em 50 mL de água, sendo então filtradas e com isto, obteve-se os extratos. Utilizou-se então 100 µL dos extratos, 1,725 µL de água destilada e 125 µL do reagente Folin-Ciocalteu (99% de pureza da Sigma-Aldrich/Merck), seguido de agitação e repouso por 5 minutos. Em seguida, acrescentou-se 250 µL de carbonato de sódio 20%, agitando e sendo colocado em repouso em banho maria a 40 °C por 30 min, sendo então lidas em espectrofotômetro (Spectrum SP-1105) a 765 nm e os resultados então expressos em mg de ácido gálico/100g da amostra.

Capacidade Antioxidante do Corante (DPPH e ABTS)

Para avaliação da capacidade antioxidante foram adotados os métodos DPPH e ABTS, onde inicialmente foi preparado um extrato com o corante, tomando-se em um béquer aproximadamente 1,0 g da amostra e em seguida, adicionou-se 4 mL de metanol 50% (99,8% de pureza da Vectec) e deixou-se extrair por 1h. Em seguida, centrifugou-se a 3.500 rpm durante 20 minutos. O sobrenadante foi filtrado e transferido para um balão volumétrico de 10 mL, o resíduo foi transferido para um béquer adicionando 4 mL de acetona 70% (99,9% de pureza da Dinâmica), deixando-se extrair por mais 1h. Em seguida repetiu-se a centrifugação e o sobrenadante foi filtrado e adicionado juntamente ao balão volumétrico que já continha o sobrenadante da primeira extração, completando o volume para 10 mL com água destilada.

Após elaboração do extrato, preparou-se uma solução de 0,0024 g de DPPH (2,2-difenil-1-picril hidrazina) para 100 mL de metanol PA (99,8% de pureza da Vetec) e observou que a absorbância da mesma deveria se encontrar dentro da faixa de 0,600 a 0,700 nm, foi realizada a curva padrão com a utilização de metanol PA e da solução de DPPH (95% de pureza da Sigma-Aldrich/Merck). Em seguida, em tubos de ensaio colocou-se 10, 30 e 50 µL do extrato de cada repetição, adicionando 90, 70

e 50 µL de água destilada, respectivamente. Logo após adicionou-se 3,9 mL da solução de DPPH a cada tubo e aguardou-se 40 minutos, sendo esse o tempo encontrado na cinética realizada para a amostra, onde foi determinada por meio do monitoramento a cada minuto do declínio da absorbância da solução de DPPH a 515 nm, conforme métodos descritos por Rufino et al (2007).

O radical ABTS (2,2'-azinobis-3-etil-benzotiazolina-6-sulfonado), por sua vez, foi formado pela reação da solução de ABTS 7 mM (98% de pureza da Sigma-Aldrich/Merck) com solução de persulfato de potássio 140 mM (99% de pureza da Dinâmica), incubado a temperatura ambiente no escuro por 16 horas e logo depois, diluído em etanol até uma absorbância de $0,70 \pm 0,05$ nm a 734 nm. A capacidade antioxidante das amostras foi estimada a partir da mistura de 30 µL do extrato com 3,0 mL do radical ABTS. A leitura foi feita após 6 minutos da reação em espectrofotômetro a 734 nm e o etanol foi utilizado como branco. Como referência foi utilizado o trolox (97% de pureza da Sigma-Aldrich/Merck) para obtenção da curva padrão, conforme métodos descritos por Rufino et al (2007).

É importante destacar que o material seco do qual o corante foi obtido, foi caracterizado de modo semelhante, a fim de utilizá-lo como meio comparativo para determinar a qualidade do processo de extração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O corante líquido elaborado foi caracterizado quanto aos teores de pigmentos alimentares e os resultados encontrados para clorofila e carotenóides totais estão colocados na figura 1.

É possível evidenciar um teor de teor de clorofila relativamente baixo, o que já era de se esperar devido a coloração avermelhada da pimenta biquinho. Pode-se também verificar que o processo de extração foi eficiente, pois a quantidade

encontrada se aproxima do nível verificado a matéria seca (1,5 mg/100g). Ao comparar com os estudos de Mattos et al (2008) em amostras de pimenta dedo de moça, americana, de cheiro e bode verificou-se valores de 1,01 mg/100g; 1,47 mg/100g; 1,36 mg/100g; 1,69 mg/100g, estando próximos aos obtidos para este aditivo.

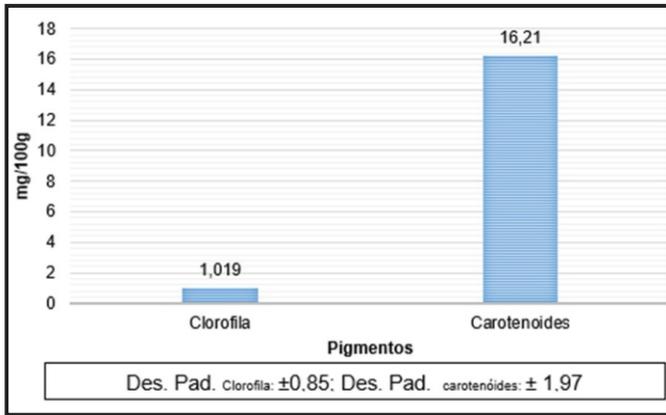


Figura 1: Níveis de clorofila e carotenóides totais em corante de Pimenta Biquinho

Analisando extratos de frutos maduros de acerola Lemes et al (2015) determinou teores de clorofila na faixa de 0,322 mg/100g, dados estes bem inferiores aos obtidos no corante elaborado. Os valores encontrados são relevantes, principalmente por serem oriundos de frutos tipicamente vermelhos e que não tendem a apresentar níveis considerados deste pigmento, além disto, contribuem no aumento da atividade antioxidante do material e na conservação de alimentos nos quais ele for adicionado.

Em relação aos carotenóides, os valores obtidos estão superiores aos verificados nas amostras de pimenta em base seca (14,67 mg/100g) dos quais o corante foi extraído. Os mesmos foram também superiores aos obtidos por Pedó et al (2014) e Carvalho et al (2014) que encontraram valores de 12,08 mg/100g a 14,27 mg/100g e 0,74 mg/100g a 13,5mg/100 g, em diversas variedades de pimentas em base seca, considerando assim, a qualidade do processo de extração do corante, que permaneceu com altos valores para este parâmetro.

Analisando frutos não pertencentes ao gênero *Capsicum*, foi possível verificar que o corante

elaborado também apresentou níveis superiores em relação a este parâmetro, quando comparados aos estudos realizados por Sousa et al (2010) em extratos do fruto do buriti, cujo teores de carotenóides encontrados foram de 7,78 mg/100g, os quais também contribuem para uma maior capacidade antioxidante do corante a ser aplicado em formulações alimentícias.

O conteúdo de flavonóides e antocianinas no corante da pimenta biquinho estão plotados na figura 2.

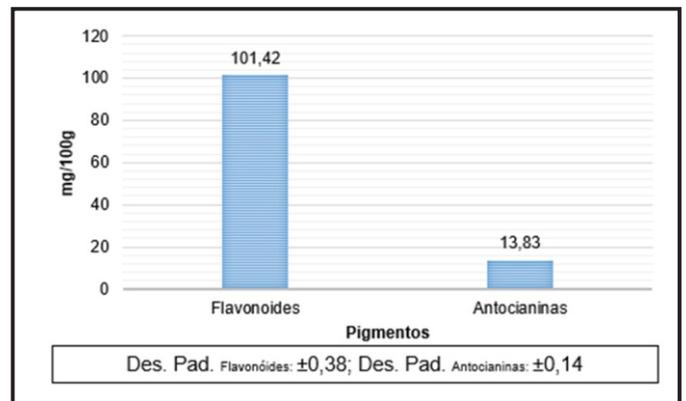


Figura 2: Teores de Flavonóides e Antocianinas em Corante de Pimenta Biquinho

Quanto aos teores de flavonóides, a situação se repete em relação a qualidade do processo de extração, apresentando resultados próximos aos obtidos na amostra desidratada (183,07 mg/100g). Os resultados obtidos para o corante foram também superiores aos estudos de Scurachio et al (2012) que verificou em pimentas dedo de moça e Cambuci valores de flavonóides de 95 mg/100g e 33,4 mg/100g respectivamente, demonstrando assim, os excelentes teores destes compostos existentes no corante elaborado.

Em relação a extratos de outros frutos não pertencente ao gênero em análise, os resultados ainda se mantêm satisfatórios, como é o caso dos extratos de jatobá que apresentou um teor de flavonóides de 19,69 mg/100g, em estudos realizados por Rocha et al (2013), confirmando que o corante de pimenta biquinho possui excelentes quantidades destes compostos.

Os teores de antocianinas ficaram próximos à matéria base (15,66 mg/100g) no qual o corante foi obtido, destacando a qualidade do processo de elaboração. Quando comparados com outros estudos, os níveis deste pigmento foram também superiores, como é caso dos valores obtidos para 30 acessos de pimentas em base seca, avaliados por Padilha et al (2014) cujos teores foram de 0,15 mg/100g a 4,92 mg/100g. Estes dados confirmam que o aditivo apresenta quantidades consideráveis destes compostos, que indiretamente também será acrescido a formulação alimentícia que o mesmo for adicionado.

Almeida et al (2015) avaliou o teor de antocianinas em corante extraído do repolho roxo e os resultados encontrados variaram entre 4,58 a 5,33 mg/100g. Rocha et al (2013) por sua vez, ao verificar o teor de antocianinas em extratos do fruto do jatobá encontrou apenas 0,88 mg/100g. Ambos os estudos apresentaram valores bem abaixo dos encontrados verificados neste trabalho, ressaltando assim, a quantidade elevada destes compostos no corante obtido, bem como as diversas características que serão acrescidas ao produto, como coloração, potencial antioxidante, entre outros.

De modo geral, o corante da pimenta biquinho evidenciou bons níveis de clorofila, carotenóides, flavonóides e antocianinas, dados estes que levam a crer que o mesmo, além de apresentar a sua característica usual de colorir, possui também a potencialidade de agir como antioxidante natural.

Neste sentido, a atividade antioxidante do corante obtido foi avaliada e os valores de compostos fenólicos, DPPH e ABTS, estão colocados na figura 3.

Os dados apresentados na Figura 3 mostram valores de compostos fenólicos bem abaixo da amostra seca (2442,99 mg/100g), situação já esperada pois, um único solvente que fora utilizado, não seria capaz de extrair todos os componentes do material bruto, sendo necessário o uso de reagentes

com diferentes polaridades.

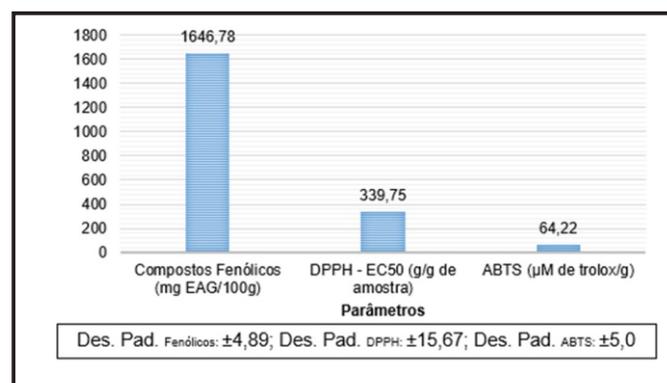


Figura 3: Teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante do corante elaborado

No entanto, os valores obtidos foram superiores aos encontrados por Melo et al (2011) em amostras secas de pimenta bode, cumari e malagueta com valores de 294,00 mg EAG/100g, 347,12 mg EAG/100g, 1328,28 mg EAG/100g respectivamente e por Carvalho et al (2014) que verificou níveis de 147,40 mg EAG/100g a 1103,5 mg EAG/100g em pimentas da região amazônica.

Em relação a extratos de outros tipos de frutos, os números encontrados neste trabalho são também superiores, como é o caso das pesquisas realizadas por Schultz (2008) em diferentes amostras de açaí, que apresentaram níveis médios de 653,3 mg EAG/100g. Já Tiburski et al (2011) e Silva (2011) evidenciaram valores de 260,21 mg/100g e 866,38 mg/100g em exemplares de cajá e seriguela respectivamente.

O processo de extração do corante levou a uma redução da capacidade antioxidante quando comparado com a amostra seca bruta (199,7 g/g de DPPH), esta informação essa, justificada por motivos semelhantes aos descritos nos valores de compostos fenólicos anteriormente.

Mesmo ocorrendo estas perdas, o corante obtido ainda apresenta boas características antioxidantes, que pode ser verificada pelo método de DPPH, quando comparados aos trabalhos de Moresco et al (2012) que encontrou em cinco acessos de pimentas *Capsicum chinense* secas

valores de 4174 g/g; 4289 g/g; 5832 g/g; 6538 g/g; 6792 g pimenta seca/g de DPPH, onde eles possuem capacidade antioxidante extremamente reduzida em relação a amostra aqui descrita.

É importante destacar que valores elevados para captura do radical livre DPPH indica baixa atividade antioxidante, com isto a capacidade antioxidante do corante pode ser considerada satisfatória, pois apresenta valores menores que as variedades do gênero *Capsicum* expostas anteriormente. Este comportamento também pode ser percebido ao comparar com extratos de frutos diversificados, como acerola (670 g/g DPPH), uvaia (3246 g/g DPPH) e açaí (3385 g/g de DPPH) em estudos realizados por Rufino et al (2007).

Quanto a captura do radical ABTS, o método de extração também reduziu a atividade antioxidante por ele verificada, em relação a pimenta biquinho seca (109,49 μ M de trolox/g), o que já era esperado, por ter ocorrido de modo semelhante aos métodos anteriores.

Os resultados obtidos para o corante apontam para uma atividade antioxidante considerável quando comparados a pesquisas realizadas por Carvalho et al (2014) em frutos de pimenteiros que sequestraram o radical ABTS na faixa 46,79 a 113,06 μ M de trolox/g e também por Alvarez-Parrilla et al (2011) com 27,76 a 55,41 μ M de trolox/g em pimentas *C. annum* frescas e processadas.

Com relação a extratos de outras variedades frutíferas, os números encontrados para o corante da pimenta biquinho são ainda melhores, como pode ser visto ao realizar o estudo comparativo com as pesquisas de Kukoski et al (2005) com valores de 67,6 μ M de trolox/g, 13,2 μ M de trolox/g, 12,0 μ M de trolox/g, 9,4 μ M de trolox/g, 9,2 μ M de trolox/g em extratos obtidos em extratos polpas de acerola, manga, morango, açaí e uva. Já os trabalhos de Santos et al (2008) e Marquina et al (2008) evidenciaram a captura na faixa de 10,21 μ M de trolox/g a 52,47 μ M de trolox/g em extratos de polpa de açaí e 38,66 μ M de trolox/g.

CONCLUSÕES

Este estudo permitiu evidenciar a potencialidade da pimenta biquinho como aditivo, através da obtenção de corante natural líquido, que pode ser aplicado em diversas formulações alimentícias ou para outros fins, proporcionando a elas cor e contribuindo diretamente na estabilidade oxidativa, confirmando que o produto elaborado nesta pesquisa apresenta múltiplas funções.

Verificou-se excelentes níveis de flavonóides (101,42 mg/100g) e bons conteúdos de carotenóides totais (16,21 mg/100g) e antocianinas (13,83 mg/100g), que são pigmentos que contribuem para elevar a capacidade antioxidante, além de poderem contribuir na atividade antimicrobiana e fúngica. A existência destas propriedades fora evidenciada pela quantidade elevada de compostos fenólicos (1646,8 mg EAG/100g) determinados no corante e também pelo sequestro do radical ABTS (64,22 μ M de trolox/g).

O método de DDPH, por sua vez, não foi eficiente para determinar a capacidade antioxidante do corante, sendo o sistema ABTS o mais indicado. Mas também, se faz necessário novos estudos com outros métodos para uma maior elucidação sobre esta temática.

Também é importante destacar que houve uma redução nas propriedades em relação a matéria seca. Em contrapartida traz consigo diferentes funcionalidades para um mesmo aditivo (corante), tornando-o mais atrativo para a indústria de produtos alimentícios, por exemplo, que poderá substituir seus corantes e agentes antioxidantes artificiais, tornando a produção mais natural e saudável.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo financiamento desta pesquisa em sua totalidade e também a parceira com o Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar da Universidade Federal de Campina Grande.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J. C.; SEVERO, D. S.; ARAÚJO, A. S.; CORDEIRO, M. A. S.; DEODATO, J. N. V. Obtenção de corante do repolho roxo (*Brassica oleracea*) por dois métodos de extração. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**. v. 10, n.3, p.47–51. Pombal, PB. 2015.
- ALVAREZ-PARRILLA, E.; DE LA ROSA, L. A.; AMAROWICZ, R.; SHAHIDI, F. Antioxidant activity of fresh and processed *Jalapeño* and *Serrano peppers*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 59, n. 1, p. 163-173, 2011.
- BRASIL. Portaria nº 540 – SVS/MS, de 27 outubro 1997. Aprova o regulamento técnico: aditivos alimentares – definições, classificação e emprego. **Diário Oficial da União**, Brasília, 28 out. 1997.
- CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. **Lubrificantes e Lubrificação**. São Paulo: MAKRON Books, 1998.
- CARVALHO, A. V.; RIOS, A. O.; MACIEL, R. A.; MORESCO, K. S.; BECKMAN, J. C. Determinação de carotenoides e atividade antioxidante de pimentas provenientes da região Amazônica. **Magistra, Cruz das Almas** – BA, V. 26, III CBPH, Set. 2014.
- DOMENICO, C. I. **Caracterização agrônômica e pungência em Pimenta (*Capsicum chinense Jacq*)**. Dissertação. Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical. Instituto Agronômico. Campinas, 2011
- FRANCIS, F. J. Analysis of anthocyanins in foods. In: Markakis P, Anthocyanins as Food Colors. New York, **Academic Press**, p. 181-207. 1982.
- KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** vol.25 no.4 Campinas, SP, 2005.
- LICHTENTHALER, H.K. Chlorophylls and carotenoids: pigment photosynthetic biomembranes. **Methods in Enzymology**, New York v.148, p.362-385, 1987.
- LEMES, R. S.; BORGES, E. B.; PRADO, D. M. F.; SILVA, V. P.; SILVA, L. S.; EGEEA, M. B. **Compostos bioativos presentes na polpa dos frutos de acerola (*Malpighia emarginata*)**. IV Congresso Estadual de Iniciação Científica do IF Goiano, Morrinhos, 2015.
- MARQUINA, V.; ARAÚJO, L.; RUÍZ, J.; RODRÍGUEZ-MALAVER, A. VIT, P. Composición química y capacidad antioxidante en fruta, pulpa y mermelada de guayaba (*Psidium guajava L.*). **Arch. Latinoam. Nutr.**, v. 58, n. 1, p. 98-102, 2008.
- MATTOS, L. M.; MORETTI, C. L.; HENZ, G. P.; SOUSA, R. M. D. Caracterização pós-colheira de espécies de *Capsicum spp.*. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**. v. 1, n. 2, p. 179-186, 2008.
- MELO, C.M. T.; COSTA, L. A.; BONNAS, D. S.; CHANG, R. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de pimentas *Capsicum chinense* (bode), *Capsicum baccatum* variedade *praetermissum* (cumari) e *Capsicum frutescens* (malagueta). **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer** - Goiânia, vol.7, N.12; 2011.
- MORESCO, K. S.; CARVALHO, A. V.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S. H. **Atividade antioxidante e compostos fenólicos de cinco acessos de pimentas *Capsicum chinense***. In: 4º Simpósio de Segurança Alimentar. Gramado, RS. 2012.
- PADILHA, H. K. M.; PEREIRA, E. S.; MUNHOZ, P. C.; VIZZOTO, M.; BARBIERI, R. L. **Teor de antocianinas em acessos de pimentas**. In: III Congresso Brasileiro de Recursos Genéticos. Santos, SP, 2014.
- PEDÓ, T.; AUMONDE, T. Z.; OLIVEIRA, L. C.; NORA, L.; MORSELLI, T. B. G. A.; MAUCH, C. R. Produtividade e caracterização físico-química de pimentas submetidas a diferentes fontes e doses de adubação orgânica. **Revista de la Facultad de Agronomía**, La Plata. Vol 113 (2): 134-139, 2014.
- ROCHA, M. S.; FIGUEIREDO, R. W.; ARAÚJO, M. A. M.; MOREIRA-ARAÚJO, R. S. R. Caracterização físico-química e atividade antioxidante (in vitro) de

- frutos do Cerrado Piauiense. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 35, n. 4, p. 933-941, 2013.
- RUFINO, M. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia Científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS. **Comunicado técnico** 128, Embrapa, Fortaleza, CE. 2007.
- SANTOS, G. M.; MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M.; COSTA, J. M. C.; FIGUEIREDO, R. W.; PRADO, G. M. Correlação entre atividade antioxidante e compostos bioativos de polpas comerciais de açaí (*Euterpe oleracea Mart*). **Arch. Latinoam. Nutr.**, v. 58, n. 2, p. 187-192, 2008.
- SCHULTZ, J. **Compostos fenólicos, antocianinas e atividade antioxidante de açaís de *Euterpe edulis Martius* e *Euterpe oleracea Martius* submetidos a tratamentos para sua conservação**. Monografia. Bacharelado em Agronomia. Universidade Federal De Santa Catarina. Florianópolis, 2008.
- SCURACCHIO, P. A.; VIEIRA, P. M.; PACHECO, G.; SYLOS, C. M. **Fenólicos e flavonóides totais, ácido ascórbico e acidez em pimentas brasileiras**. XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas-SP, 2012.
- SEVERO, D. S. **Farelo de pimenta biquinho (*Capsicum chinense*) aplicado na produção de Boursin**. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Campina Grande, Setembro, 2015.
- SILVA, Q. J. **Caracterização de frutos de genótipos de ciriguela (*Spondias purpurea L.* 2011, 107p**. Dissertação. Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Estadual Rural de Pernambuco, Recife. 2011.
- SOUSA, P. B.; SILVA, E. F.; MONÇÃO, E. C.; SILVA, J. N.; SILVA, M. J. M.; SOUSA, M. M. **Fenólicos totais, carotenóides e capacidade antioxidante de raspas de Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) in natura comercializadas em Teresina-Piauí**. In: V Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação Tecnológica–V CONNEPI, Maceió–Alagoas. 2010.
- TIBURSKI, J. H.; ROSENTHAL, A.; DELIZA, R. GODOY, R. L. O.; PACHECO, S. Nutritional properties of yellow mombin (*Spondias mombin L.*) pulp. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2326-2331, 2011.
- WATERHOUSE, A. L. Wine phenolics. **Annals New York Academy of Sciences**, New York, v. 957, p. 21-36, 2002.

Degradação fotocatalítica de triclosan: avaliação da remoção e toxicidade dos subprodutos

Photocatalytic degradation of triclosan: evaluation of toxicity and removal of by-products

Rene Pinto da Silva^{1*}; Amanda Alves Queiroga²; Clediana Dantas Calixto¹;
Ary da Silva Maia³; Ilda Antonieta Salata Toscano³

¹Programa de Pós-Graduação em Química – CCEN – Universidade Federal da Paraíba

²Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – CT – Universidade Federal da Paraíba

³Departamento de Química – CCEN - Universidade Federal da Paraíba

*rene-qi@hotmail.com

Submetido em 16/10/2016; Versão revisada em 07/02/2017; Aceito em 15/02/2017

Resumo

O trabalho teve como objetivo de aplicar a fotocatalise heterogênea para promover a mineralização completa de triclosan (TCS), um bactericida muito utilizado na formulação de vários produtos de higiene pessoal, utilizando como catalisador o dióxido de titânio (TiO₂). A aplicação de um planejamento fatorial foi fundamental para avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na eficiência do tratamento. A toxicidade dos subprodutos foi avaliada pela inibição do crescimento celular da microalga *Chlamydomonas* (D162WC). As variáveis mais significativas na degradação do TCS foram pH, potência da lâmpada e tempo de tratamento. Utilizando as melhores condições encontradas no planejamento experimental a remoção foi de 99% após 360 minutos de tratamento. Sob estas condições, a inibição média do crescimento celular foi de 1,75%, que pode ser considerada baixa. Estes resultados indicam que o processo ora proposto não levou à formação de compostos tóxicos à microalga *Chlamydomonas* (D162WC).

Palavras-chaves: Triclosan; Fotocatálise; Teste de toxicidade.

Abstract

The study aimed to apply heterogeneous photocatalysis to promote the complete mineralization of triclosan (TCS), a bactericidal widely used in the formulation of various personal hygiene products, using as catalyst titanium dioxide (TiO₂). The application of a experimental planning was key to evaluate the variables exhibiting significant effects on the efficiency of the treatment. The toxicity of the byproducts was assessed by the inhibition of cell growth of microalgae *Chlamydomonas* (D162WC). The most significant variables in the degradation of TCS were pH, lamp power and treatment time. Using the optimum conditions found in the experimental planning a removal was of 99% after 360 minutes of treatment. Under these conditions, the average inhibition of cell growth was 1.75%, which can be considered low. These results indicate that the process proposed has not led to the formation of toxic compounds to the microalgae *Chlamydomonas* (D162WC).

Keywords: Triclosan; Photocatalysis; Toxicity Test.

INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos colocaram no mercado uma ampla variedade de substâncias ou compostos químicos, utilizados para os mais variados usos na formulação ou como intermediários de muitos produtos utilizados em nosso dia-a-dia (PÁDUA, 2009). Como exemplo, o desenvolvimento de medicamentos, produtos de higiene pessoal, hormônios, agentes tensoativos, conservantes, filtros UV, defensivos agrícolas e aditivos alimentares, entre outros, trouxeram muitos benefícios para os seres humanos (HERNÁNDEZ-LEAL, 2011). Contudo, aumenta a preocupação devido ao uso excessivo destes produtos, que acabam atingindo o meio ambiente cujos efeitos são ainda pouco conhecidos. Muitas dessas substâncias foram denominadas como Contaminantes Emergentes (EPA, 2011). Porque, ainda, não há legislação de controle ambiental para regulamentar a concentração máxima permitida no meio ambiente, podendo causar risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (SILVA e COLLINS, 2011).

Muitos compostos classificados como contaminantes emergentes, que estão naturalmente presentes no meio ambiente, são tolerados pelo organismo, como é o caso dos fármacos (ROSE, 2007). Embora os produtos farmacêuticos sejam consumidos há décadas, apenas durante os últimos anos seu destino e liberação no meio ambiente foram reconhecidos como uma questão de urgência da química ambiental. Compostos farmacêuticos ativos têm sido detectados em diversos sistemas públicos de água como resultado das atividades humanas, animais e de cultivo (COLAÇO, PERALTA-ZAMORA e GOMES, 2014). Os Fármacos e Produtos de Higiene e Cuidados Pessoais (FPHCP) pertencem a um grupo diversificado de produtos químicos utilizados nos mais variados segmentos da indústria como sabões, detergentes, antissépticos bucais, etc. (CALIMAN e

GAVRILESCU, 2009).

Dentre os FPHCP, o Triclosan (TCS) é um composto bactericida utilizado na formulação de uma ampla variedade de produtos de uso pessoal, como sabonetes, xampus, antissépticos, desodorantes, cremes dentais, cosméticos, em produtos de limpeza, em têxteis e plásticos, entre outros (MORAES, MOREIRA e MAIA, 2015; BEDOUX et al., 2012).

O TCS é um composto antimicrobiano ativo de largo espectro contra bactérias gram-positivas e gram-negativas, fungos e leveduras (SCHWEIZER, 2001). Possui baixa solubilidade em água ($12,0 \text{ mg L}^{-1}$ a 20°C), não volátil ($5,3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ a 20°C), com coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), de 4,8 a pH neutro, pK_a de 8,14, tornando-se aniônico em pH alcalino e elevada estabilidade térmica (LOPEZ-AVILA e HITES, 1980). O TCS possui um grupo fenol e átomos de cloro substituídos, conforme mostrado na Figura 1.

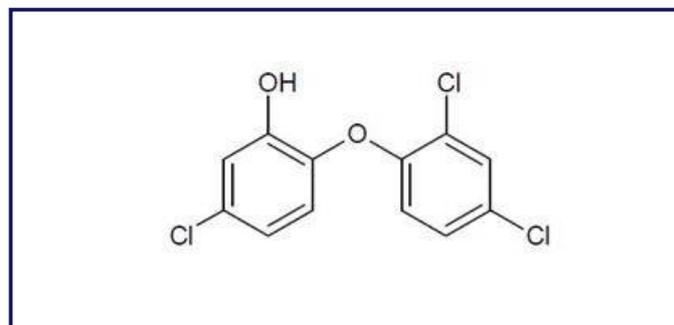


Figura 1 - Estrutura química do triclosan ($C_{12}H_7Cl_3O_2$)
Fonte: MEZCUA et. al., 2004

A presença do TCS no meio ambiente pode favorecer o surgimento de bactérias super-resistentes que, caso atinjam o organismo humano, são capazes de causar infecções que dificilmente são curadas pelos antibióticos disponíveis no mercado (MELO, 2010).

Considerando que esse composto é um componente de produtos de uso pessoal, é de se esperar que, após ser utilizado, resíduos contendo TCS sejam liberados nos sistemas de coleta de esgotos domésticos tratados ou não e em cursos de

água (SILVA, 2010). As estações de tratamento de esgoto (ETE) recebem um grande espectro de contaminantes das águas residuais domésticas e/ou industrial, que não são completamente eliminados durante o processo de tratamento. Assim, nas saídas das ETES uma mistura complexa de contaminantes, incluindo os microcontaminantes e os seus metabólitos são descarregados para os rios (YOON et al., 2010), mostrando que a atual configuração das ETES não são adequadas para a remoção de TCS, a níveis em que não sejam observados seus efeitos (KHANAL et al., 2006). Logo, é necessário um pós-tratamento do efluente tratado, uma vez que já foi verificada a ineficácia dos tratamentos convencionais (KOLPIN et al., 2002).

Dentre os métodos tidos como eficientes, para este tipo de contaminante, estão os processos oxidativos avançados (POAs), como a fotocatalise heterogênea, que vem sendo utilizada como método alternativo para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos, principalmente, em processos fotocatalíticos (MOURÃO e MENDONÇA, 2009; RAFGAH et al., 2006).

Os POAs são definidos como os processos com potencial de produzir radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidantes, em quantidade suficiente para degradar compostos orgânicos até dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Radicais hidroxilas podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A principal vantagem sobre outros métodos de tratamento de efluentes é promover a mineralização do poluente podendo ser utilizados associados a outros processos de pré e/ou pós-tratamento, porque apresentam uma cinética de reação elevada melhorando as propriedades organolépticas da água (PALÁCIO, 2009; TAMBOSI, 2005).

Os POAs podem ser sistemas homogêneos ou heterogêneos. Nos sistemas homogêneos o catalisador está no mesmo estado físico do efluente,

enquanto que nos heterogêneos os catalisadores podem ser semicondutores sólidos. A reação química é baseada na absorção da radiação pelo catalisador, formando radicais hidroxila, evitando a adição de produtos químicos e permitindo a recuperação do catalisador (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os catalisadores semicondutores (SC) que atuam como fotocatalisadores possuem uma região de energia mais baixa, denominada de banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e uma região de energia mais alta, definida como banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap” que é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da BV para a BC (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; HOFFMANN et al., 1995).

Os SCs em seu estado fundamental possuem níveis de energia que não são contínuos e, com isso, não conduzem eletricidade. Entretanto, quando irradiados com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de “band-gap”, ocorre uma excitação eletrônica e o elétron sofre promoção da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação interna ou participar de reações de oxirredução, com absorção de espécies como H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos, levando à geração do radical $\cdot\text{OH}$ na interface partícula/solução (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; LI et al., 2013). Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semiconductor é ilustrado na Figura 2.

Nos processos fotocatalíticos as reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de

condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio, este, por sua vez, produz radicais hidroxila (SURI et al., 1993).

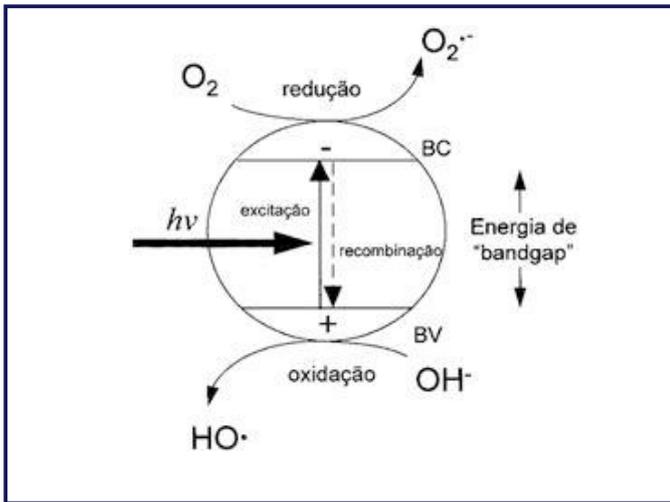


Figura 2 - Esquema representativo de uma partícula de um semicondutor

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM, 2004

Dentre os fotocatalisadores como, ZnO , CeO_2 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 (FUJISHIMA, ZHANG e TRYK, 2008), o dióxido de titânio (TiO_2) é um dos que mais se destaca para promover a oxidação dos contaminantes orgânicos, devido a sua grande eficiência, durabilidade, fotoestabilidade, insolubilidade e atoxicidade (CHOI et al., 2010).

Alguns estudos mostram que o TCS pode sofrer fotólise gerando subprodutos intermediários nocivos, como o trabalho de Mezcuca et al. (2004) verificaram que durante a fotólise pode ocorrer à produção de dioxina e fenóis intermediários, na presença ou na ausência de íons cloreto. Dioxinas e fenóis são materiais ambientalmente preocupantes devido à sua elevada toxicidade e potencial de bioacumulação (BENSOUSSA e BENSOUSSA, 2015).

As investigações de Bem, Sun e Huang (2016), Kliegman et al. (2013), Raimundo (2011) e Sonet al. (2007) mostraram a presença de dioxinas após a fotodegradação do TCS. No entanto, a dioxina não foi detectada na fotólise de triclosan em condições com maior contribuição de radicais

oxidantes, como os radicais $\cdot\text{OH}$. Desta forma, a reação fotocatalítica pode ser uma alternativa para prevenção da produção de dioxinas (MILLS e HUNTE, 1997; HOFFMAN et al, 1995; GAO, 2013).

Devido ao uso em larga escala e aos possíveis problemas causados pela liberação de TCS nos ambientes aquáticos, neste trabalho se avalia um método de fotocatalise heterogênea para mineralização completa do produto. A fim de verificar a ausência de rejeitos tóxicos, foram feitos ensaios de toxicidade utilizando uma espécie de microalga como organismos-testes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e reagentes

As amostras de trabalho foram preparadas em diferentes concentrações de TCS (Sigma-Aldrich), em água deionizada em sistema Milli-Q, Millipore. Após o preparo as amostras foram armazenadas ao abrigo da luz. O catalisador TiO_2 P25 (Degussa) foi adquirido com grau de pureza de 99,5%.

Espectro de absorção molecular

Como o TCS apresenta um máximo de absorção em torno de 280 nm, foi possível medir as concentrações antes e após os experimentos de fotocatalise, pela construção da curva analítica, na região ultravioleta, utilizando o espectrofotômetro UV-Visível Agilent modelo 8453.

Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento fatorial completo em dois níveis com quatro variáveis para otimizar as condições de degradação do TCS, avaliando as variáveis que exibem efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método.

As variáveis foram massa do catalisador (com nível inferior e superior de 50 e 100 mg, respectivamente), tempo de tratamento (com nível inferior e superior de 1 e 3h, respectivamente),

potência das lâmpadas (com nível inferior e superior de 20 e 60W, respectivamente) e pH (com nível inferior e superior de pH 5 e 9, respectivamente) Essas variáveis foram selecionadas por serem propriedades que interferem na eficiência da fotocatalise heterogênea. Para avaliar o erro do experimento foram realizados em duplicata e também quatro experimentos no ponto central. As respostas do planejamento foram expressos em percentagem de diminuição da concentração de TCS.

Os dados foram processados pela versão gratuita do software statistica 7.0.

Experimentos de fotocatalise

O sistema experimental consistiu de um reator fotocatalítico, equipado com 3 lâmpadas germicidas de 20 watts de potência nominal cada, que emitem radiação na região do ultravioleta entre 315-400 nm.

A degradação do TCS em função do tempo de contato foi obtida em experimentos realizados em bateladas, utilizando alíquotas de 150 mL das soluções de trabalho, sempre sob agitação magnética. Após o tempo de irradiação determinou-se a concentração da solução final por espectrofotometria. Para isto, as amostras eram retiradas e centrifugadas a 4000 rpm por 20 minutos e, em seguida, as amostras filtradas a vácuo com membrana de 0,45 µm, para remoção completa do catalisador. A fim de minimizar interferências de efeito matriz, foi aplicado o método de adição de padrão (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009). Para cada amostra foi feita uma curva analítica e com a equação da reta, usando a técnica de extrapolação, foi possível encontrar o valor da concentração do TCS após o tratamento. Os resultados foram expressos em termos da porcentagem de degradação, conforme a Equação 1.

$$\text{Degradação}(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

Onde C_i é a concentração inicial do TCS antes do tratamento e C_f é a concentração final do TCS após o tratamento.

Estudo de adsorção

Para determinar uma possível adsorção do TCS na superfície do catalisador, a amostra de trabalho foi submetida aos mesmos procedimentos do item *experimentos de fotocatalise*, mas sem irradiação UV. O percentual de adsorção foi calculado utilizando a Equação 1.

Teste de toxicidade

A toxicidade do TCS e de seus prováveis produtos de degradação, gerados durante a fotocatalise, foi avaliada com ensaios de toxicidade aguda pela observação do crescimento ou do aumento no número de células da microalga dulcícola, da espécie *Chlamydomonas* (D162WC). Para a determinação da concentração crítica de TCS, foi realizado um ensaio na ausência do analito, teste Controle, onde foram utilizados tubos de ensaio, esterilizados, com a adição de 20.000 células da espécie da microalga e meio de cultura. Para verificar o efeito deutério do TCS o experimento foi repetido, nas mesmas condições do Controle, mas sob a adição de diferentes concentrações de TCS, variando de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹. Para o acompanhamento do crescimento/decaimento das células de microalgas foi utilizado um fluorometro Turner Designs. A inibição do crescimento, devido à presença do biocida, foi comparada ao crescimento das espécies do teste Controle e os resultados expressos, conforme a Equação 2. O mesmo critério foi adotada às amostras de trabalho após o procedimento de fotocatalise.

$$\text{Inibição}(\%) = \frac{\mu_c - \mu_a}{\mu_c} \times 100\% \quad (2)$$

Onde μ_c é a fluorescência do Controle e μ_a é a fluorescência das amostras contendo TCS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectro de absorção molecular

A Figura 3 apresenta os espectros na região UV do TCS em diferentes concentrações. A espectrofotometria relaciona a absorção de energia, em um determinado comprimento de onda. Desta forma, a presença do TCS foi verificada através da obtenção de espectros na região ultravioleta no comprimento de onda de 280 nm, em diferentes concentrações.

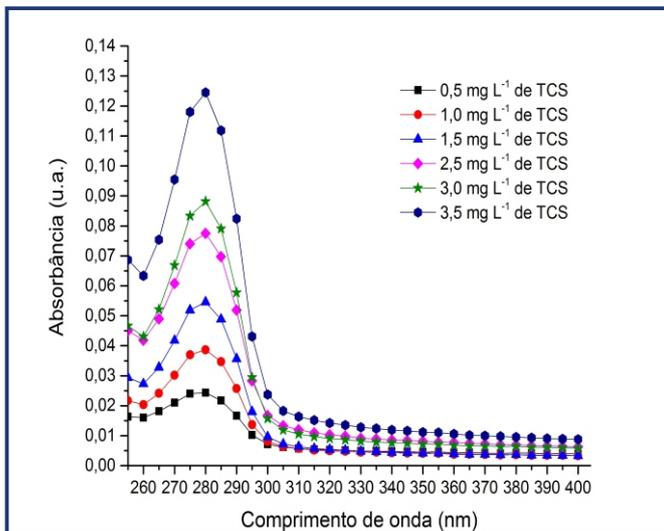


Figura 3 - Espectros de absorbância na região UV de soluções de TCS em concentrações de 0,5 a 3,5 mgL⁻¹

A linearidade do método espectrofotométrico foi observada pela construção de uma curva analítica, que forneceu resultados de proporcionalidade da absorbância com a concentração da substância em estudo com coeficiente de correlação igual a 0,99418.

Planejamento experimental

Na Tabela 1 está apresentada a matriz do planejamento experimental com as respostas das variáveis. Os resultados indicam que houve maior rendimento de degradação de TCS no experimento 15 de 98,75%, seguidos dos experimentos 11 e 7 com 95,96% e 94,04% de degradação, respectivamente. A partir dos pontos centrais M₁, M₂, M₃ e M₄ foi possível calcular o erro padrão do

experimento que foi de $\pm 1,96\%$.

Tabela 1
Resultados do planejamento experimental 2⁴
para a degradação do TCS

Experimento	Massa do catalisador (mg)	Tempo (min)	Potência da lâmpada (W)	pH	Degradação (%)
1	50	60	20	5	20,32
2	50	60	20	9	15,80
3	50	60	60	5	89,38
4	50	60	60	9	62,82
5	50	180	20	5	87,50
6	50	180	20	9	30,90
7	50	180	60	5	94,04
8	50	180	60	9	62,71
9	100	60	20	5	66,10
10	100	60	20	9	20,65
11	100	60	60	5	95,96
12	100	60	60	9	59,30
13	100	180	20	5	86,84
14	100	180	20	9	54,59
15	100	180	60	5	98,75
16	100	180	60	9	56,61
M ₁	75	120	40	7	84,92
M ₂	75	120	40	7	87,30
M ₃	75	120	40	7	82,81
M ₄	75	120	40	7	83,59

Os efeitos das variáveis independentes e suas interações podem ser vistos no gráfico de Pareto, Figura 4, onde se observa que pH, potência da lâmpada e tempo de irradiação apresentam efeito significativo sobre a degradação de TCS, em um nível de 95% de confiança.

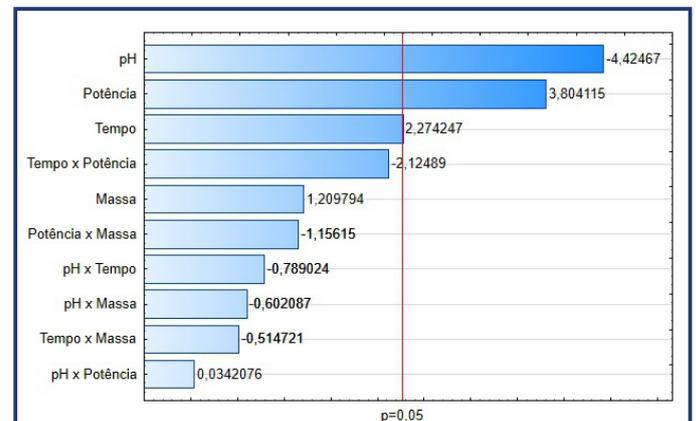


Figura 4 - Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2⁴ para a degradação do TCS

Na Figura 4, mostra que o pH apresentou efeito significativo negativo, ou seja, a degradação do TCS é favorecida quando o tratamento é realizado em pH 5. Como o TiO₂ apresenta pH de carga zero de 6,8, logo a superfície é carregada positivamente em meio ácido e negativamente em meio alcalino (HOFFMANN, et al., 1995). Em meio

ácido, o radical hidroxila pode ser formado pela reação entre o buraco positivo do catalisador e a molécula de água adsorvida, desta forma, aumentando o rendimento de degradação do TCS em meio ácido. De acordo com Nogueira e Jardim (1998) este resultado mostra que a combinação do elétron da banda de condução do O_2 pode ser transformado em ânion superóxido ($\cdot O_2^-$), em meio ácido, conduzindo a formação adicional de $\cdot OH$, favorecendo a mineralização do TCS. Constantini et al. (2015) pesquisando sobre a fotocatalise do TCS utilizando TiO_2 como fotocatalisador encontraram baixos resultados de degradação em pH alcalino, devido às repulsões eletrostáticas entre a superfície carregada negativamente do TiO_2 e TCS.

Ainda, com base nos dados do gráfico de Pareto, a potência da lâmpada apresentou efeito significativo positivo, favorecendo a degradação do TCS quando o tratamento é realizado com potência de 60W. O acréscimo de intensidade luminosa ocasionou um aumento na eficiência fotocatalítica, pois desta maneira mais fótons foram emitidos para a solução, aumentando assim o número de partículas de catalisador ativadas, logo produzindo mais radicais hidroxilas. Na pesquisa de Polo et al. (2012), sobre a degradação fotocatalítica de corante têxtil, os pesquisadores obtiveram um ampliação de 61,2% para 73,6% ao aumentar a potência da lâmpada de 80 W para 250 W, respectivamente.

O tempo irradiação também apresentou efeito significativo positivo, favorecendo a degradação do TCS. Santana, Mitushasi e Fernandes-Machado (2010) estudaram a avaliação da atividade fotocatalítica de Nb_2O_5 para degradar uma solução sintética caramelizada (açúcar aquecido e diluído em água deionizada) e estendendo o tempo de irradiação, de 24 para 168 horas, melhorando a remoção de 36,0% a 75,5%.

Ainda observando os dados do gráfico de Pareto, se nota que a variável independente massa do catalisador e as interações das quatro variáveis, não apresentaram efeito significativo em um nível de

95% de confiança. Um dos motivos pode ser devido à escolha dos níveis inferior e superior do planejamento não terem sido representativo ou porque simplesmente não exercem influência na degradação do TCS. Constantini et al. (2015) encontraram resultados ascendente na degradação do TCS com o aumento da quantidade do fotocatalisador, no entanto, em quantidades mais elevadas de fotocatalisador ocorre um efeito negativo sobre a degradação devido à dispersão de luz.

Para melhor visualização das interações entre as variáveis estudados foram construídas superfícies de resposta, a partir do modelo estatístico proposto em função da eficiência de remoção conforme apresentado na Figura 5.

Na Figura 5 (a) está mostrando que os melhores resultados de degradação do TCS foram em $pH < 7$ e tempos elevados. Já na Figura 5 (b), nota-se que os melhores rendimentos de degradação do TCS foram em $pH < 7$ e utilizando maior potência de lâmpada. Na Figura 5 (c) está mostrando o melhor resultado de degradação do TCS nas condições com tempo elevado de irradiação, 180 minutos, e maior potência de lâmpada, 60 W. Em resumo, a fotocatalise do TCS é favorecida nas condições de meio ácido, em elevada radiação ultravioleta e maiores tempos de reação para as variáveis pH, potência da lâmpada e tempo de tratamento, respectivamente.

Nas Figuras 5 (d), (e) e (f) é possível observar que existe um ligeiro aumento da degradação do TCS quando é utilizado uma maior massa do catalisador. No gráfico de Pareto, da Figura 4, já havia apresentado que a variável independente massa do catalisador não apresentara efeito significativo sobre a degradação do TCS, diante destes dados, optou-se por trabalhar com 50 mg do catalisador.

Assim, os ensaios subsequentes foram realizados utilizando-se as condições experimentais definidas a partir da interpretação dos resultados do

do planejamento experimental: 50 mg de massa de catalisador, 60 W de potência das lâmpadas e pH 5.

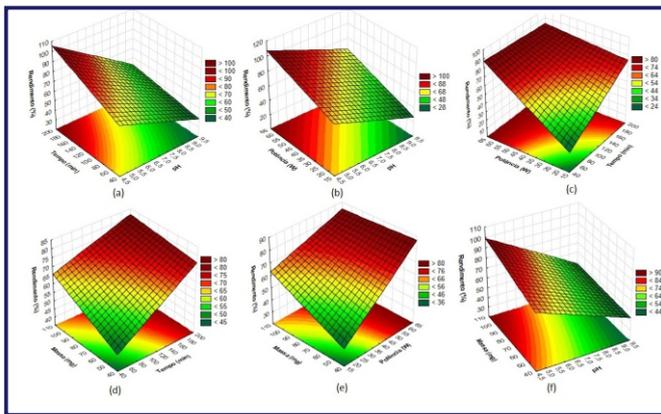


Figura 5 - Superfície de resposta do planejamento experimental das variáveis pH, potência das lâmpadas e tempo de tratamento

Experimentos de fotocatalise

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental foram realizados ensaios em diferentes faixas de concentração de TCS, utilizando as condições ótimas do planejamento experimental: 50 mg de massa de catalisador, 60 W de potência das lâmpadas e pH 5. Na Figura 6, pode ser vista a diminuição da concentração de TCS em função do tempo, independentemente da quantificação do analito, observando-se que a máxima degradação de TCS ocorreu após 360 minutos. Em 60 minutos, há uma rápida diminuição da concentração inicial de cerca de 50% para a concentração inicial de 5 mg L⁻¹ e cerca de 66% para as concentrações iniciais de 10 e 15 mg L⁻¹.

Ainda a Figura 6 mostra que o processo de fotocatalise nas condições ótimas apresentou remoção de 99,34% para 5 mg L⁻¹, 97,70% para 10 mg L⁻¹ e 96,80% para 15 mg L⁻¹ de TCS, após 360 minutos. Esses resultados indicam que a fotocatalise possui elevada eficiência na degradação do TCS.

Trata-se de resultados promissores se comparados com outros trabalhos que utilizaram o TiO₂ como fotocatalisador para a degradação do TCS. Fernández et al. (2014) com o objetivo de degradar 33 contaminantes orgânicos, incluindo o

TCS, obtiveram uma remoção de 75% depois de 8 horas de irradiação com potência de 56 W e 2 g de TiO₂ em um reator de 4 litros. Já os pesquisadores Ding et al. (2013) alcançaram resultados de redução de TCS na ordem de 99% após 10 minutos de irradiação com potência de 300 W, 1,5 gL⁻¹ de TiO₂, pH 6,7 em 250 mL de amostra. E os pesquisadores Stamatis et al. (2014) uma degradação de 93% da concentração inicial de TCS dentro de 300 minutos de irradiação com potência de 2200 W, 550 mgL⁻¹ de TiO₂, pH 6,6 em 250 mL de amostra.

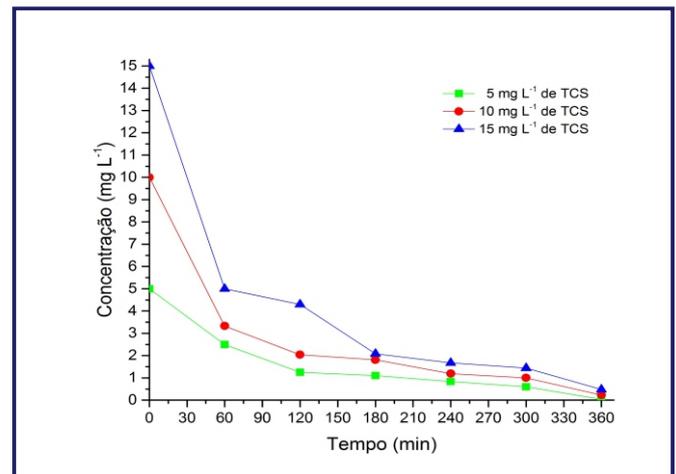


Figura 6 - Perfil do comportamento fotocatalítico do TCS utilizando TiO₂ como fotocatalisador

Estudo de adsorção

Na avaliação sobre possível adsorção do TCS, na superfície do catalisador, os resultados mostram que apenas 3,4% do TCS foi adsorvido nas partículas do TiO₂ após 180 minutos.

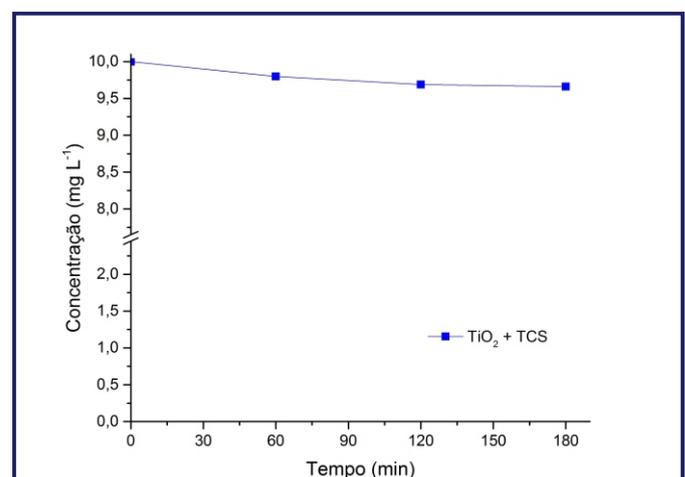


Figura 7 - Gráfico do estudo da adsorção do TCS na superfície dos catalisadores

A Figura 6 mostra que a degradação de TCS após 180 minutos de tratamento, alcançou 81,90% de remoção. Esse resultado indica que a degradação de TCS no processo de fotocatalise é exclusivamente atribuída à reação fotocatalítica das partículas do catalisador e com baixa contribuição da adsorção.

O pesquisador Lira (2013) avaliou a adsorção de ácido tereftálico sobre o TiO_2 , ao realizar a fotocatalise, obteve uma adsorção de aproximadamente 2%.

Teste de toxicidade

Devido à toxicidade do TCS e possível formação de subprodutos recalcitrantes ou tóxicos, como resultado da fotocatalise, os dados dos ensaios de toxicidade antes da irradiação UV-A sobre a amostra de trabalho, indicam que o crescimento das microalgas foi reduzido quando expostas a diferentes concentrações do TCS, em comparação com o teste controle.

No gráfico da Figura 8 (a), determinação da concentração crítica, observa-se que com o

aumento da concentração de TCS, houve redução gradual no crescimento celular até $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, quando ocorreu inibição de, aproximadamente, 99%, mostrando um comportamento esperado de cinética de primeira ordem.

O gráfico da Figura 8 (b), determinação da toxicidade das amostras tratadas, apresenta que nenhuma amostra inibiu completamente o crescimento e quanto maior o tempo de tratamento menor o percentual de inibição, concluindo assim, uma redução da concentração do TCS no tratamento não formou subprodutos mais tóxicos. As inibições percentuais com base na taxa de crescimento do Controle foram 19,30%, 14,04%, 12,28%, 7,02%, 3,51% e 1,75%, para as amostras tratadas nos tempos de 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos, respectivamente, desta forma, pode-se concluir que as amostras após o tratamento pouco afetou o crescimento da *Chlamydomonas* (D162WC). Analisando os resultados pode-se confirmar que o efluente tratado é classificado como sendo de baixa toxicidade de acordo com o CONAMA(2011).

Figura 8a

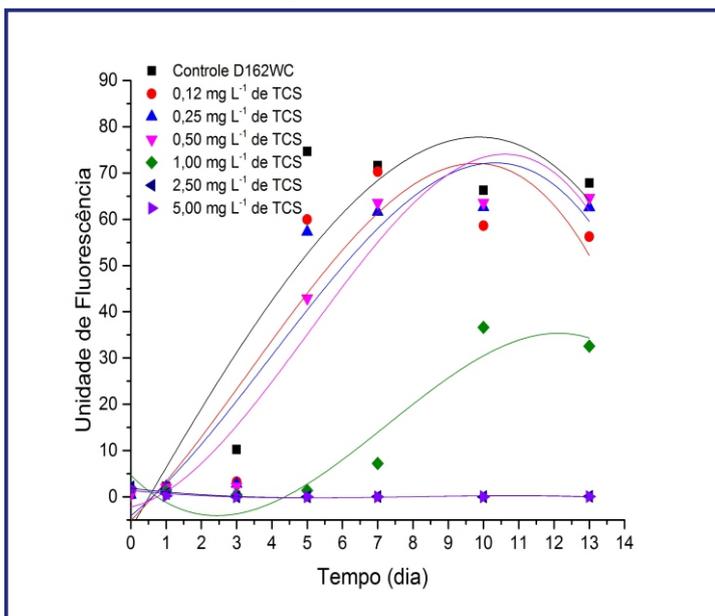


Figura 8b

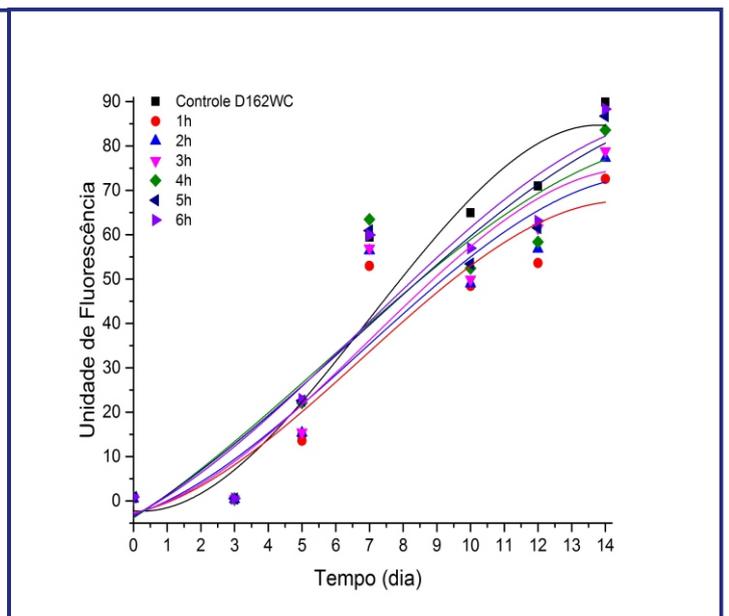


Figura 8 - Curvas de crescimento celular da microalga *Chlamydomonas* (D162WC)

(a) determinação da concentração crítica do TCS, antes do tratamento

(b) após o tratamento

CONCLUSÃO

No planejamento experimental os efeitos estatisticamente significativos no processo fotocatalítico estudado foram o pH, potência da lâmpada e tempo de tratamento.

O processo fotocatalítico se mostrou eficiente para degradar amostra sintética de TCS, chegando a um rendimento de 99,34% de degradação utilizando TiO_2 como fotocatalisador.

O processo de adsorção do TCS na superfície do catalisador apresentou um resultado de 3,4%.

O estudo de toxicidade utilizando as microalgas revelou que estes microrganismos podem ser utilizados para medir a toxicidade do TCS devido a sua alteração no crescimento populacional em diferentes concentrações de TCS. Os resultados de toxicidade apresentam que concentração acima de $2,50 \text{ mg.L}^{-1}$ de TCS é a concentração que apresentaram os maiores valores de inibição de crescimento das microalgas.

A toxicidade das amostras tratadas com a fotocatalise promoveu a formação de produtos finais com menor toxicidade quando comparado com as amostras iniciais. A inibição média para o crescimento das microalgas, após 360 minutos, foi de 1,75% para as amostras tratadas.

REFERÊNCIAS

BEDOUX, G.; ROING, B.; THOMAS, O.; DUPONT, V.; LE BOT, B. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 4, p. 1044-1065, 2012.

BEM, W.; SUN, P.; HUANG, C. Effects of combined UV and chlorine treatment on chloroform formation from triclosan. **Chemosphere**, vol. 715, p. 722, 2016.

BENSOUSSA, M. D.; BENSOUSSA, F. H. Plano de segurança da água na visão de especialistas. **Setri**,

São Paulo, 1ª ed., 2015.

CALIMAN, F. A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. **Clean**, v.37, p. 277-303, 2009.

CHOI, H.; AL-ABED, S. R.; DIONYSIOU, D. D.; STATHATOS, E.; LIANOS, P. TiO_2 -Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse. **Sustainability Science and Engineering**, v. 2, p. 229-254, 2010.

COLAÇO, R.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GOMES, E. C. Poluição por resíduos contendo compostos farmacologicamente ativos: aspectos ambientais, geração a partir dos esgotos domésticos e a situação do Brasil. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 35, p. 539-548, 2014.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.

CONSTANTIN, L.; NITOI, I.; CRISTEA, I.; OANCEA, P.; ORBECI, C.; NECHIFOR, A. C. Degradation of Triclosan by TiO_2 – UV Irradiation in Aqueous Solutions. **Revista de chimie**, vol. 66, n. 5, 2015.

DING, S.; WANG, X.; JIANG, W.; MENG, X.; ZHAO, R.; WANG, C.; WANG, X. Photodegradation of the antimicrobial triclocarban in aqueous systems under ultraviolet radiation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 3195–3201, 2013.

EPA - Environmental Protection Agency. EPA's Endocrine Disruptor Screening Program Should Establish Management Controls to Ensure More Timely Results. Washington, DC: Office of inspector general EPA/11/P/0215, 2011.

FERNÁNDEZ, R. L.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. T.; LE-CLECH, P. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR). **Separation and Purification Technology**, vol. 127, p. 131–139, 2014.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515-582, 2008.

- GAO, Y.; JI, Y.; LI, G.; AN, T. Mechanism, kinetics and toxicity assessment of OH-initiated transformation of triclosan in aquatic environments. **Water Research**, v. 49, p. 360-370, 2013.
- HERNÁNDEZ-LEAL, L. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. **Water Research**, v. 45, p. 2887-2896, 2011.
- HOFFMAN, R. M.; MARTIN, S. C.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69, 1995.
- KHANAL, S. K.; XIE, B.; THOMPSON, M. L.; SUNG, S.; ONG, S. K.; VANLEEUEWEN, J. Fate, Transport, and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 6537-6546, 2006.
- KLIEGMAN, S.; EUSTIS, S. N.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Experimental and Theoretical Insights into the Involvement of Radicals in Triclosan Phototransformation. **Environmental Science and Technology**, v. 47, p. 6756-6763, 2013.
- KOLPIN D. Q.; FURLONG E. T.; MEYER M. T.; THURMAN E. M.; ZAUGG S. D.; BARBER L. B. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p 1202-11, 2002.
- LI, K.; XIONG, J.; CHEN, T.; YAN, L.; DAÍ, Y.; SONG, D.; LV, Y.; ZENG, Z;. Preparation of graphene/TiO₂ composites by nonionic surfactant strategy and their simulated sunlight and visible light photocatalytic activity towards representative aqueous POPs degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250-251, p. 19-28, 2013.
- LIRA, E. S. Tratamento de efluente modelo contendo ácido tereftálico com processo fotocatalítico com TiO₂. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2013.
- LOPEZ-AVILA V. ; HITES R. A. Organic compounds in an industrial wastewater. Their transport into sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 14, p. 1382-1390, 1980.
- MELO, C. F. Conversão do biocida triclosan catalisada por enzimas oxidativas e avaliação da remoção da atividade antibacteriana. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- MEZCUA, M.; GOMEZ, M. J.; FERRER, I.; AGUERA, A.; HERNARDO, M. D.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 524, p. 241-247, 2004.
- MILLS, A., HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, p. 1-37, 1997.
- MORAES, C. A. P.; MOREIRA, M. A. L.; MAIA, C. R. A. Toxicidade de triclosan em desodorantes. **Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 10, 2015.
- MOURÃO, H. A. J. L.; DE MENDONÇA, V. R. Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. **Química Nova**, v. 32, p. 2181-2190, 2009.
- NOGUEIRA, R. F., JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.
- PÁDUA, V. L. de. Projeto PROSAB: Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 2009.
- PALÁCIO, S. M. Aplicação do processo de eletrocoagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO₂ no tratamento de efluente têxtil. Tese de Doutorado, UEM, Maringá, 2009.
- POLO, A. N. B.; NÁDIA R.C.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SLUSARSKI-SANTANA, V. Degradação fotocatalítica de corante têxtil: Influência da temperatura de calcinação e da intensidade luminosa. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2012.
- RAIMUNDO C. C. M. Contaminantes emergentes

- em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas, 2011.
- ROSE J. B. Water reclamation, reuse and public health. **Water Science and Technology**, v. 55, p. 275–282, 2007.
- RAFQAH, S.; WONG-WAH-CHUNG, P.; NELIEU, S.; EINHORN, J.; SARAKHA, M. Phototransformation of triclosan in the presence of TiO₂ in aqueous suspension: Mechanistic approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 119–125, 2006.
- SANTANA, V. S.; MITUSHASI, E. O.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb₂O₅. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, p. 55-61, 2010.
- SCHWEIZER H. P. Triclosan: a widely used biocide and its link to antibiotics. **Microbiol Lett**, v. 202, p. 1–7, 2001.
- SILVA, A. R. M. Desenvolvimento de novas metodologias analíticas para a monitorização de PPCPs em matrizes reais. Tese de doutorado em química, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências. Departamento de Química e Bioquímica, Lisboa-Portugal, 2010.
- SILVA, C. G. A.; COLLINES, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, p. 665-676, 2011.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6^a ed. Bookman, Porto Alegre, 2009.
- SON, H. S.; CHOI, S. B.; ZOH, K. D.; KHAN, E. Effects of ultraviolet intensity and wavelength on the photolysis of triclosan, **Water Science and Technology**, v. 55, p. 209-216, 2007.
- STAMATIS, N.; ANTONOPOULOU, M.; HELAB, D.; KONSTANTINOULOU, L. Photocatalytic degradation kinetics and mechanisms of antibacterial triclosan in aqueous TiO₂ suspensions under simulated solar irradiation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, p. 1145-1154, 2014.
- SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v.65, p. 665-673, 1993.
- TAMBOSI, J. L. Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica. Dissertação de Mestrado, 2005.
- TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Caderno temático, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
- YOON, Y.; RYU, J.; OH, J.; CHOI, B.-G.; SNYDER, S. A. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). **The Science of the total environment**, v. 408, p. 636-43, 2010.

Estudo da remoção de corantes alimentícios em meios aquosos com adsorção por argila branca e telha.

Study of removal of foodstuffs dyes in aqueous media with adsorption in clay white and tile

***Gustavo Henrique Amaral Monteiro Rocha, Fernando Pereira de Sá, Suelma de Almeida Anunciação, Gleyciene Oliveira Silva, Brunielly Miguel Martins, Elisangela C. de Lima Borges.**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Brasil.

**rocha.gham@outlook.com*

Submetido em 29/11/2016; Versão revisada em 28/02/2017; Aceito em 02/03/2017

Resumo

Devido ao intenso descarte de substâncias cromóforas em efluentes, acentuando os problemas ambientais, há a necessidade de técnicas acessíveis para repará-los. Portanto, este estudo avalia alternativas eficientes e de baixo custo, para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, amarelo tartrazina, vermelho-40 e azul indigotina. Deste modo, os processos de adsorção destes corantes foram avaliados em função do tempo de contato, concentrações das soluções e pH. Após estudos qualitativos e quantitativos, foi identificado que a argila branca é um bom adsorvente aos corantes amarelo tartrazina e azul indigotina em meio aquoso com pH 2, e cacos de telha mostrou-se eficiente em meio aquoso de pH 4, em soluções com vermelho-40. Sendo assim, há possibilidades de aplicação desta metodologia em outros corantes, e uma solução para este tipo de tratamento sem gastos exacerbados.

Palavras-chave: Adsorção, Corantes, Efluentes.

Abstract

Due to the intense disposal of chromophore substances in effluents, accentuating environmental problems, there is need for affordable repair techniques. Therefore, this study evaluates efficient alternatives and low cost, for the treatment of effluents contaminated with dyes, tartrazine yellow, red-40 and indigotine blue. In this way, the dye adsorption processes were evaluate according to function of contact time, solution concentrations and pH. After qualitative and quantitative studies, it was identified that the white clay is a good adsorbent to tartrazine yellow and indigotine blue in aqueous media with pH 4, and the shingles proved to be efficient in aqueous media of pH 2 in solutions with red -40. Thus, there are possibilities of applying this methodology in other dyes, and a solution for this type of treatment without exacerbated expenses

Key words: Adsorption, Dyes, Effluents.

INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais mais importantes da Terra, sendo imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida. O uso irracional da água e o desmazelo com os efluentes causam perigosas consequências à vida humana e a natureza, apresentando inúmeros reflexos e danos à saúde (VILELA, 2000).

Segundo estudos da comunidade científica, estima-se que o volume total de água no nosso planeta é de aproximadamente 1,34 bilhões de km³, mas somente 2,4% deste valor, correspondem à água doce, sendo que $\frac{3}{4}$ do montante desta água se encontra congelada nos polos ou armazenada em depósitos subterrâneos (FREITAS, 2017). Os lagos, riachos, córregos e rios, que são as principais fontes de água doce, representam em conjunto, apenas, aproximadamente 0,01% do suprimento total de água (MONTAIA, 2006).

Apesar da porcentagem reduzida de água doce disponível, a água é um dos recursos naturais mais utilizados pelo homem, sendo fundamental em muitas atividades, tais como abastecimento público, processos produtivos industriais, agropecuária (responsável por 70% do consumo da água em nosso país), recreação e, infelizmente, como depósito de uma série de resíduos. Deve-se lembrar que a disponibilidade de água doce na natureza é limitada pelo alto custo de obtenção nas formas menos convencionais, como é o caso das águas subterrâneas. Portanto, é preciso dar maior prioridade a preservação, o controle e a utilização racional das águas doces superficiais.

As alterações ambientais devido à ação antrópica têm atingido níveis extremamente preocupantes, resultando numa redução significativa na qualidade do solo, do ar e da água (SÁ; CUNHA; NUNES, 2013). Aliado a isso, diferentes processos industriais geram quantidades significativas de poluentes, situação agravada pelo vazamento de tanques de armazenagem, ou má disposição dos resíduos. Não obstante, uma das

agressões mais impactantes aos recursos hídricos, é a falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos que, constantemente, são despejados nos corpos d'água sem nenhum processo de tratamento.

A poluição ambiental passou a ser um assunto de interesse público, visto que o problema tem se agravado ao longo dos anos, colocando em risco a saúde da comunidade. Com o aumento do nível de industrialização e a explosão demográfica, a preservação ambiental tornou-se imperativo para manutenção e melhoria de qualidade de vida das gerações atuais e futuras (SÁ; CUNHA; NUNES, 2013; GUPTA; SUHAS, 2009).

Muitas indústrias, especialmente as têxteis e de alimentos, utilizam corantes e pigmentos para colorir seus produtos. Estima-se que são produzidas anualmente no mundo, entre 7×10^5 e 1×10^6 toneladas de corantes artificiais (GUPTA; SUHAS, 2009). Na indústria alimentícia, os corantes são utilizados como aditivos alimentares, compreendendo diversos setores desta indústria, incluindo, a de bebidas, guloseimas e outros industrializados.

Os corantes alimentícios são definidos como aditivos alimentares que conferem, intensificam ou restauram a cor de um alimento em um processo, adicionado intencionalmente com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante seu processamento, sem a finalidade de nutrir (PRADO, 2003). É durante este processamento que os corantes poluem as águas residuais, ocasionando potenciais problemas ambientais.

Há uma década, em 2007, o Brasil importou 158,4 mil toneladas (correspondente a US\$ 515 milhões) e exportou, no mesmo período, 62 mil toneladas (equivalente a US\$ 145 milhões) de corantes e pigmentos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2011; SANTOS, 2011). Diante dos números, pode-se avaliar a importância que este segmento representa para a economia

do país. Entretanto, de dimensão igual ou superior é o impacto que este segmento representa para o meio ambiente. As indústrias de alimentos, de cosméticos, de couro, de papel, têxteis, entre outras, utilizam esta grande quantidade de corantes consumindo água limpa nos processos de produção, retornando ao ambiente como efluente.

Estudos recentes indicam que aproximadamente 12 % dos corantes sintéticos são perdidos durante as operações de fabricação e processamento. Cerca de 20 % desses corantes perdidos entram nas estações de tratamento de efluentes (ESSAWY; ALI; ABDELMOTTALEB, 2008).

Os efluentes oriundos de indústrias de alimentos, devido às grandes concentrações de matéria orgânica e às suas usualmente fortes colorações, são importantes fontes de poluição dos corpos d'água, podendo provocar alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da emissão. Os rejeitos destas indústrias, além do forte caráter ácido ou básico, apresentam grande concentração de sólidos orgânicos em suspensão. Essa elevada carga orgânica provoca o aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), afetada pela ação aeróbia de microrganismos, intensificadas pela carga orgânica em excesso, causando modificações na comunidade biológica (ARAUJO; YOKOYAMA, 2006; MARMITT; PIROTTA; STULP, 2010)

A remoção de cor a partir de efluentes torna-se ambientalmente importante porque, mesmo uma pequena quantidade de corante em água pode ser visível e altamente tóxica para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética (CHIOU; HO; LI, 2004; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

Sabe-se que corantes presentes em efluentes são muito difíceis de remover, uma vez que esses são moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão

aeróbia e estáveis a agentes oxidantes. Neste caso, os métodos convencionais para removê-los são economicamente desfavoráveis e/ou tecnicamente complicados (CRINI; BADOT, 2008).

Existe uma necessidade atual para o tratamento de efluentes contendo corantes, tendo em vista que sua emissão com estes compostos e os seus produtos de degradação podem ser tóxicos e carcinogênicos, mesmo em baixas concentrações. A adsorção é um método atraente para a remoção de contaminantes como os corantes alimentícios, a partir de efluentes, uma vez que, se o sistema de adsorção é desenhado corretamente, ele resultará numa elevada qualidade do efluente tratado. Em comparação com outros processos de tratamento de efluentes aquosos, os processos de adsorção permitem flexibilidade em termos de design e operação e produzem efluentes livres de poluentes que são adequados para reutilização (PURKAIT et al., 2007; SANTOS; BOAVENTURA, 2008).

A adsorção é um processo químico no qual uma espécie química, denominada adsorvato, que esteja na fase gasosa, líquida ou sólida fica retida à superfície de um sólido, denominado adsorvente. Alguns sólidos possuem a habilidade de concentrar em sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas, por isso é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes. A adsorção de corantes em adsorventes porosos envolve as etapas de difusão das moléculas do corante da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite); adsorção das moléculas do corante na superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva) e adsorção no interior da partícula (SÁ; NUNES; BORGES, 2016).

Entretanto, existe um consenso entre os pesquisadores que a primeira etapa para a investigação do processo de adsorção é a escolha do adsorvente. Embora o carvão ativado ainda seja o adsorvente mais utilizado, o seu custo relativamente elevado limita o seu uso em pequenas quantidades (GIL et al., 2011). No entanto, além de

custo, propriedades de adsorção e disponibilidade também são critérios-chave quando se trata de escolher um adsorvente para remoção de poluentes, incentivando assim a investigação de materiais que sejam simultaneamente eficazes e baratos.

Nos últimos períodos, muitos pesquisadores têm estudado a adsorção de corantes utilizando diferentes adsorventes, como por exemplo, a remoção de ácido escarlate, azul turquesa e índigo carmim por organo-betonita (SHEN et al., 2009). Todavia, existe sempre à procura de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes, como rejeitos da construção civil e produtos extraídos da agricultura.

De acordo com Crini e Badot (2008), um adsorvente aceitável para a remoção de corantes necessita possuir as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, alta capacidade e alta taxa de adsorção, alta seletividade e eficiência na remoção de diversos corantes. Até o presente momento não existe um único adsorvente capaz de satisfazer todos estes requisitos (SÁ; NUNES; BORGES, 2016).

É importante salientar que nenhum processo, desenvolvido atualmente, é capaz de se apresentar como uma alternativa única que possa ser empregada eficientemente no tratamento da vasta gama de compostos poluentes. Diante desta delicada situação, há a necessidade urgente de técnicas e metodologias alternativas para a remediação de ampla quantidade de resíduos, que sejam rápidas, eficientes e de baixo custo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Por meio de uma coleta, obteve-se adsorventes de baixo custo, que foram submetidos a estudos e testes para validações de eficácia para remoção de cor de soluções, sendo os adsorventes analisados: cascas de arroz, bagaços de cana, telhas, argilas verdes e brancas, obtidos a partir de materiais de descarte da agricultura e construção

civil.

Os corantes alimentícios utilizados como adsorvatos neste estudo, foram gentilmente cedidos pela Importadora Brastokio, sendo utilizados sem tratamento prévio. Na realização dos testes experimentais, uma solução padrão para cada um dos corantes utilizados foi preparada, sendo eles, o Sal Tri-Sódico 5-hidróxi-1-[(4-sulfofenil) azo]naftaleno-2-sulfonato (amarelo tartrazina) (Figura 1), o Sal Di-Sódico do Ácido 5,5'-indigotino Sulfonato (azul indigotina) (Figura 2) e o Sal Di-Sódico de 1-(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenilazo)-2naftol-6-sulfonato (vermelho-40) (Figura 3), visto que são corantes amplamente utilizados pela indústria alimentícia e descartados em soluções nos efluentes.

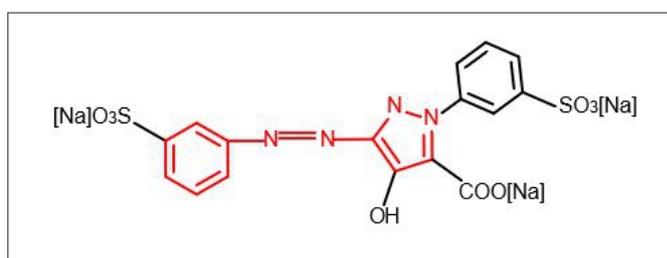


FIGURA 1. Estrutura química do corante amarelo tartrazina.
Fonte: Software BKChem.

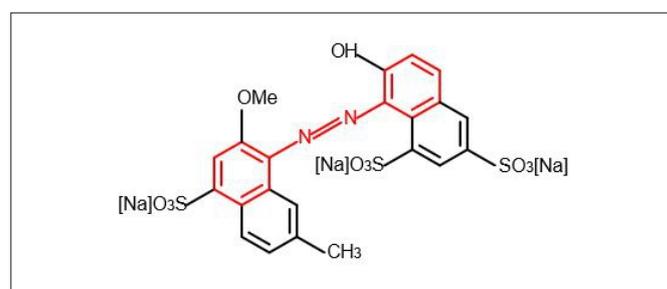


FIGURA 2. Estrutura química do corante vermelho-40.
Fonte: Software BKChem.

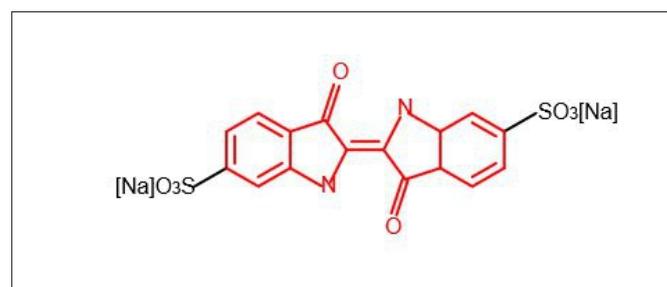


FIGURA 3. Estrutura química do corante azul indigotina.
Fonte: Software BKChem.

A partir de cada solução padrão, com concentração de 1000 mg.L^{-1} , obteve-se alíquotas diluídas de 20 mL, estas diluições foram submetidas ao contato e agitação com 1000 mg do adsorvente a ser analisado. A agitação foi realizada por um agitador magnético com velocidade de 50 rpm, no período de 30, 60, 90, ou 120 minutos, variando-se de acordo com a eficiência qualitativa que a solução colorida se mostrava em contato com o adsorvente.

Visto eficiência qualitativa na remoção do corante, a solução era submetida a variação de pH, considerando meios ácidos (pH 2, pH 4, pH 6) e meios básicos (pH 8, pH 10, pH 12), para tanto, as soluções sofreram ajuste do pH do meio com ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} , e hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} . Após ajuste de pH, a solução era submetida a agitação magnética por 1 hora.

Posteriormente, considerando as eficiências qualitativas, submetia-se as soluções com o adsorvente em uma centrifugação de 120 rpm/min, após a separação do adsorvente da solução de estudo, a mesma era encaminhada para análises de absorbância no espectrofotômetro UV/VIS. Os dados obtidos quantitativamente, foram analisados e transformados em gráficos no software *Origin*®.

Ressalta-se que todas as amostras diluídas foram submetidas a testes qualitativos sobre variáveis ambientais, considerando a luminosidade e a temperatura. Para tanto, a partir da concentração padrão, diluíram-se em concentrações de 20 mg.L^{-1} , que foram isoladas, respectivamente, nessas condições: A. Isolada em um compartimento de material plástico exposta a luz e a temperatura ambiente; B. Isolada em um compartimento de material plástico armazenada sem luminosidade a temperatura ambiente; C. Isolada em um compartimento de material de vidro exposto a luz e temperatura ambiente; D. Isolada em um compartimento de material de vidro em um local sem luminosidade à temperatura ambiente; E. Isolada em um compartimento de material plástico armazenado sob refrigeração; F. Isolada em

compartimento de material de vidro sob refrigeração. Objetivando-se observar qualitativamente as variáveis ambientais dos corantes submetidos aos estudos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os adsorvatos, amarelo tartrazina, azul indigotina e o vermelho 40, foram submetidos sob a mesma metodologia e objetivação, entretanto, trilharam-se resultados distintos, como descritos abaixo.

A partir dos estudos efetuados para o corante amarelo tartrazina, cuja banda de absorção máxima (λ_{max}) se encontra em 426 nm, nota-se que qualitativamente os adsorventes argila verde, pó de telha vermelha, pó de giz, pó de gesso, palha de arroz e serragem, não se mostraram eficazes na remoção deste corante. Em contrapartida, a argila branca em meio ácido (pH 2), apresentou o melhor resultado qualitativo (Figura 4), e ao ser analisado em espectrofotômetro UV/VIS, observou-se quantitativamente, que pela banda de absorbância na região do espectro característico deste corante (Figura 5), a remoção foi de alta eficácia com apenas 60 minutos suscetível a agitação magnética.

A solução aquosa com amarelo tartrazina, não apresentou qualitativamente baixa estabilidade às condições ambientais, como exposição a luz ou calor em dias quentes. Além disso, observou-se que em pH de caráter básico, como 10 e 12, os resultados não foram satisfatórios, o que permite inferir que o pH ácido funciona como um meio catalisador da adsorção deste corante. O que pode estar relacionado ao fato que a protonação do adsorvente facilita a interação com o adsorvato, por serem os corantes aniônicos.

Sobre os estudos do corante azul indigotina, com banda de absorção máxima no espectro visível caracterizada em 610 nm, observou-se qualitativamente que o mesmo adsorvente utilizado para o amarelo tartrazina, isto é, a argila branca,

foi eficiente para as soluções coloridas com este adsorvato.



FIGURA 4. Soluções aquosas do corante amarelo tartrazina com adsorção em argila branca, em função do pH.
Fonte: Arquivo Próprio.

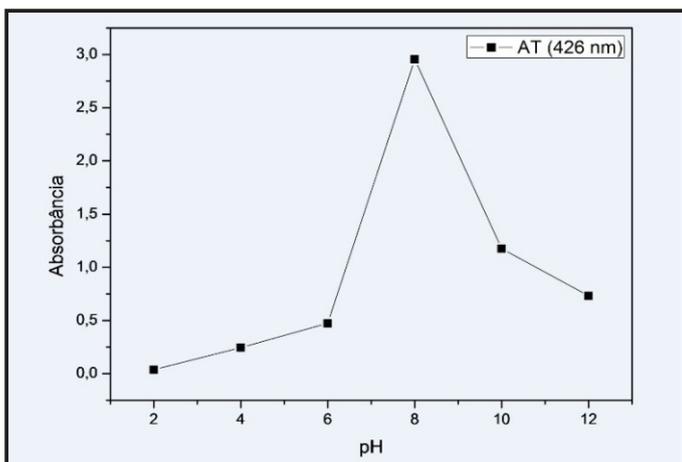


FIGURA 5. Absorbância UV/Vis do corante amarelo tartrazina com adsorvente argila branca, em função do pH.
Fonte: Software OriginPro.

Submetido a agitação magnética na faixa de 1 a 2 horas, com pH 2, nota-se maior eficiência da remoção de cor deste meio aquoso (Figura 6). As análises quantitativas no espectrofotômetro confirmaram a eficiência deste adsorvente, em meio ácido, para este corante (Figura 7), enquanto que para meio básico não observou a eficiência na remoção de cor, relacionado com o fato do corante azul indigotina ser aniônico, e ao ser submetido em meio básico com elevada concentração de OH^- , seus sítios negativos não reagiram com os sítios positivos da argila branca em meio básico.

Observou-se, no entanto, que em pH 12, há uma opacidade gerada na solução aquosa.



FIGURA 6. Soluções aquosas do corante azul indigotina com adsorção por argila branca em função do pH.
Fonte: Arquivo Próprio.

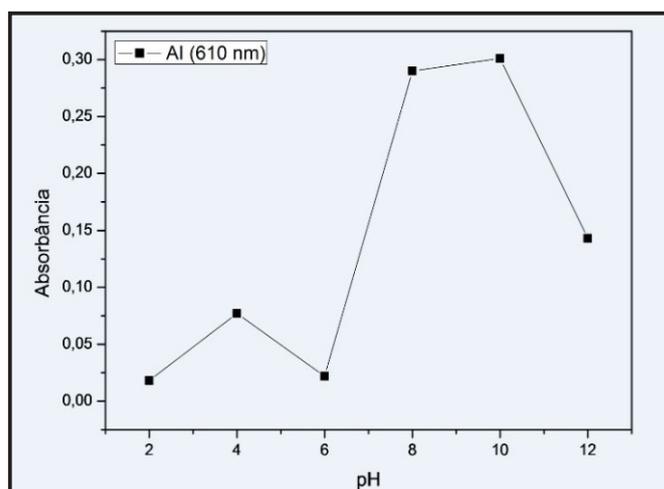


FIGURA 7. Absorbância UV/Vis do corante azul indigotina com adsorvente argila branca em função do pH.
Fonte: Software OriginPro

Nos estudos das variáveis ambientais deste corante, azul indigotina, observou-se que o mesmo possui baixa estabilidade se submetido a temperatura (faixa de 30 °C) e luz ambiente, caracterizado por suas moléculas serem razoavelmente instáveis ao calor e luz solar. As soluções submetidas aos estudos de variáveis ambientais em frascos de plástico e vidro, em temperatura e luz ambiente, respectivamente, tiveram visualmente sua coloração original modificada para uma tonalidade esverdeada e tom

de azul claro. Quando colocadas em refrigeração, notou-se, que sua coloração original não foi modificada.

Em contrapartida, o corante vermelho-40 não apresentou baixa estabilidade sob variáveis ambientais, e inclusive, o adsorvente argila branca não foi eficaz na remoção de cor de sua respectiva solução. Outros adsorventes foram testados, sendo eles, a argila verde e pó de telha (Figura 8). Observou-se, qualitativamente e quantitativamente, que o adsorvente pó de telha foi o mais eficaz para adsorção de cor das soluções coloridas com vermelho-40, e, portanto, os demais estudos foram efetuados com este adsorvente.

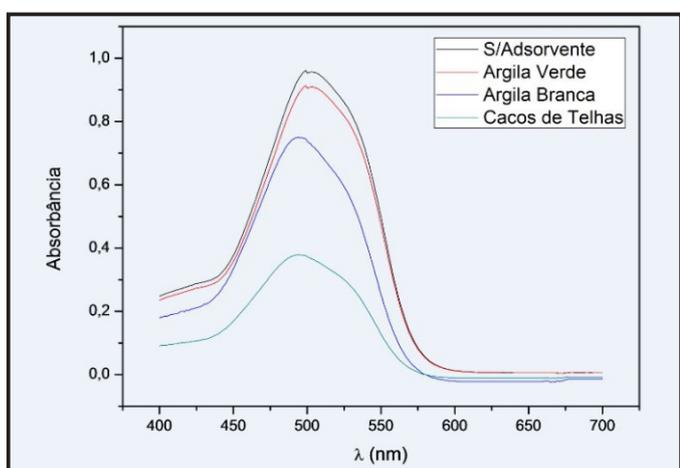


FIGURA 8. Espectro Comparativo de Absorbância UV/Vis do corante vermelho-40 com diferentes adsorventes de baixo custo. Fonte: *Software OriginPro*

Para a solução colorida com o adsorvato vermelho-40, submetido a estudos de variações de pH, observou-se que qualitativamente, o pH 4 é de maior eficácia (Figura 9). Os espectros confirmaram a eficaz remoção da coloração (Figura 10), observando que na banda do espectro visível do vermelho-40 caracterizada pelo comprimento de onda de absorção máxima (502 nm), o pH 4 teve a menor absorbância no espectrofotômetro UV/VIS.

A alta eficiência da remoção de cor nas soluções em pH 2 e 4, observada neste estudo, pode estar relacionada ao fato dos corantes utilizados serem aniônicos e em meio ácido ocorrer a

protonação do adsorvente, facilitando a interação com o adsorvato. Resultados semelhantes foram encontrados em estudos de adsorção de outros corantes alimentícios (DE SÁ; CUNHA; NUNES, 2013).



FIGURA 9. Soluções aquosas do corante vermelho-40 com adsorção em pó de telha, em função do pH. Fonte: *Arquivo Próprio*.

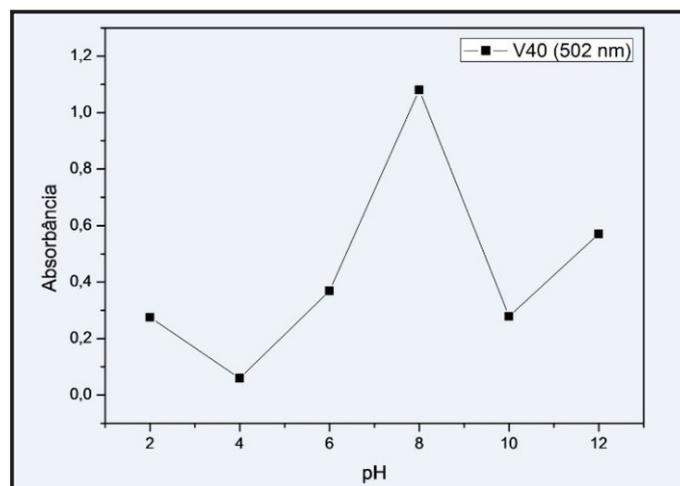


FIGURA 10. Absorbância UV/Vis do corante vermelho-40 com adsorção em pó de telha, em função do pH. Fonte: *Software OriginPro*

CONCLUSÕES

Foi demonstrado com este estudo que é possível desenvolver metodologias de baixo custo e que sejam eficientes na retirada de corantes de soluções aquosas. Neste caso, conseguiu-se maior eficácia nas remoções das soluções coloridas, para corante azul de indigotina e amarelo tartrazina em meio ácido com pH 2, com adsorção por meio de

argila branca, e para o corante vermelho-40 em meio ácido com pH 4 com adsorção por cacos de telha.

Isto mostra que é possível a utilização destas técnicas pelas indústrias, para remoção dos corantes presentes em seus efluentes, desta maneira, preservando a qualidade da água dos rios e lagos e ainda podendo ser reaproveitada em seus processos. Pois neste mundo globalizado, de consumidores bem informados e, levando-se em conta as exigências do mercado internacional, a qualidade do efluente deixa de ser apenas uma questão legal e de cunho ambiental, e passa a ser também uma questão comercial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e IFG pelo apoio financeiro e de infraestrutura para com este projeto.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, F. V. da F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. Química Nova, v. 29(1), p. 11–14, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Corantes**. 2011. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 20.06.2011.

CHIOU, M.-S.; HO, P.-Y.; LI, H.-Y. **Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads**. Dyes and Pigments, v. 60, p. 69–84, 2004.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature**. Progress in Polymer Science, v. 33, p. 399–447, 2008.

DOTTO, G.; PINTO, L. **Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan:**

Stirring rate effect in kinetics and mechanism. Journal of Hazardous Materials, v. 187, p. 164–170, 2011.

ESSAWY, A. A.; ALI, A. E.-H.; ABDEL-MOTTALEB, M. **Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization**. Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 547–552, 2008.

FREITAS, E. **"Água potável"**; *Brasil Escola*. 2017. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/geografia/agua-potavel.htm>>. Acesso em 27.02.2017.

GIL, A. et al. **Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays**. Chemical Engineering Journal, v. 168, p. 1032–1040, 2011.

GUPTA, V.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review**. Journal of Environmental Management, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

KUNZ, A. et al. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v. 25 (1), p. 78–82, 2002.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STULP, S. **Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios**. Química Nova, v. 33(2), p. 384–388, 2010.

MONTOIA, P. **Água, o "Ouro" Azul do Nosso Século**. 2006. Disponível em: <http://didaktos.ua.pt/recursos/didaktos_4828.pdf>. Acesso em: 08.08.2011.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. **A ONU e a Água**. 2012. Disponível em <<http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-agua/>>. Acesso em: 10.09.2012.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. **Corantes Artificiais em Alimentos**. Alimentos e Nutrição, v.14, n.2, p237-250, 2003.

SÁ, F. P.; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. **Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO₃)**. Chemical Engineering Journal. V. 215-216, p. 122–127, 2013.

SA, F. P.; NUNES, L. M; BORGES, E. L. C.; **Tratamento de Efluentes de indústria alimentícia com uso de hidrocalumita como adsorvente.** TECNIA, v. 1, n. 1, 2016.

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. **Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents.** Coloration Technology, v. 118, p. 256–269, 2002.

SHEN, D. et al. **Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-entonite from single and multisolute systems.** Journal of Hazardous Materials, v. 172, p. 99–107, 2009.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T.

Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. Journal of Environmental Management, v. 91, p. 1915–1929, 2010.

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. **Water in the World . 2 0 1 1 .** Disponível em : <<http://www.unesco.org/new/en-/natural-sciences/environment/water/>>. Acesso em: 08.08.2011.

VILELA, D. B. **Alternativas no Tratamento de Efluentes.** Revista nacional da carne. n. 281, v. 24, p. 120-125, 2000.

Atrazina: impactos ambientais, aspectos econômicos e tendências nos processos de remediação

Atrazine: environmental impacts, economic aspects and trends in remediation processes

**Aline Ramalho Brandão Novaes^{a*}, Manuela da Silva^b,
Viridiana Santana Ferreira-Leitão^{a,c}**

^a*Divisão de Catálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia,
Rio de Janeiro – Brasil*

^b*Programa de Pós-Graduação em bioquímica, Departamento de Bioquímica,
Universidade Federal do Rio de Janeiro".*

^c*Departamento de Bioquímica, Universidade Federal do Rio Janeiro
Rio de Janeiro - Brasil.*

**aline.novaes@int.gov.br*

Submetido em 08/02/2017; Versão revisada em 02/03/2017; Aceito em 02/03/2017

Resumo

O presente estudo visou avaliar o estado da arte das técnicas de tratamento de águas contaminadas com atrazina, bem como alternativas de tratamento deste herbicida amplamente utilizado em culturas de expressão econômica no Brasil. Embora este herbicida já tenha sido banido em vários países, 184.000 toneladas de atrazina foram importadas pelo Brasil entre os anos de 1997 a 2015. Durante este mesmo período, 53 patentes sobre o tratamento de resíduos contendo atrazina foram depositadas e 675 artigos publicados, dos quais apenas 5% do total tiveram autoria brasileira. O crescimento no uso de pesticidas, especificamente do herbicida atrazina, é discutido ao longo do texto em comparação com as alternativas recentes para o tratamento dos mesmos. Os dados apresentados mostram que os problemas ambientais decorrentes da presença de atrazina no ambiente já foram identificados, e que há um esforço grande na disponibilização de alternativas científicas e tecnológicas para que sejam solucionados.

Palavras-chave: Atrazina, degradação, tecnologias.

Abstract

This study evaluates the state of the art of atrazine removal techniques, as well as treatment alternatives for this herbicide widely used in crops of economic relevance in Brazil. Although banished in many countries, 184,000 Tons of atrazine were imported by Brazil between 1997 and 2015. During this period, 53 patents were granted and 675 papers were published, which only 5% by Brazilian researchers. The increase of pesticides use, mainly of atrazine herbicide, is discussed throughout the text compared to the recent alternatives for its treatments. The data presented reveal environmental concern associated with the disposal of atrazine in the environment, and an effort for the availability of scientific and technological alternatives to solve it.

Key words: Atrazine, degradation, technology.

INTRODUÇÃO

A questão agrícola e energética no Brasil

A agricultura é um setor de destaque na economia brasileira. O Brasil é o terceiro maior produtor de grãos do mundo, e o primeiro produtor e exportador de café, açúcar e suco de laranja. Dentre os principais cultivos agrícolas do país, destaca-se a cultura de cana-de-açúcar, cuja produção estimada para a safra 2016/17 é de 690,9 milhões de toneladas, um crescimento de 3,8% em relação à safra anterior (CONAB, 2016).

A expansão de área plantada de cana-de-açúcar é impulsionada pela demanda crescente do etanol, um biocombustível estratégico que compõe a matriz energética nacional. Entretanto, assim como em qualquer outra atividade agrícola, o aumento da produção da cana-de-açúcar está associado à intensificação do uso de agrotóxicos e outros insumos agrícolas na cultura (FACHINELLI, 2013).

Pesticidas no Brasil

O Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxicos desde 2008. Em 2013 a comercialização destes compostos no país foi de um bilhão de litros, cerca de 5 litros por habitante, movimentando aproximadamente R\$ 2 bilhões apenas neste ano (CARNEIRO et al., 2015). Adicionalmente, o Brasil responde por 86% do consumo de agrotóxicos na América Latina e 19% do consumo mundial destes compostos. Enquanto no mundo houve um aumento de 93% no consumo de agrotóxicos entre os anos de 2000 a 2010, o Brasil apresentou um aumento de 190% durante o mesmo período. Em 2012, somente soja (47%), cana-de-açúcar (12%), milho (9%) e algodão (9%) foram responsáveis por 77% dos agrotóxicos consumidos no país (MCTI, 2014).

O dano ao ambiente e à saúde pública decorrente do uso indiscriminado de agrotóxicos nas culturas já foi identificado por muitos países, o que levou a proibição do uso e comercialização de

diversos destes compostos no mundo. Entretanto, o Brasil ainda utiliza muitos agrotóxicos proibidos em vários países, como a deltametrina, o DDE, abamectina, carbofuran, forato, fosmete, lactofen, thiram e atrazina (CARNEIRO et al., 2015). Assim, diversos movimentos e ações de enfrentamento às atuais práticas de uso de agrotóxicos no Brasil têm sido realizados pelos diferentes setores ligados ao ministério da Saúde, como a ANVISA, a ABRASCO, o INCA e a FIOCRUZ (ANVISA, 2013; CARNEIRO et al., 2015; INCA, 2015; ANVISA, 2013). Estes trabalhos visam alertar as autoridades públicas e a sociedade acerca da toxicidade e até da carcinogenicidade destes compostos e dos riscos à população. Neste contexto, em abril de 2015 o INCA lançou um documento técnico ressaltando os riscos dos agrotóxicos à saúde humana, tais como: infertilidade, impotência sexual, abortos, malformação fetal, neurotoxicidade, desregulação hormonal, efeitos sobre o sistema imunológico e principalmente sua relação com o desenvolvimento de câncer (INCA, 2015).

Dentre os agrotóxicos utilizados no país, os herbicidas são os mais empregados, representando 52% do total dos pesticidas utilizados. Nas culturas de cana-de-açúcar, destaca-se a utilização dos herbicidas triazínicos, principalmente da atrazina (SINDIVEG, 2016). A atrazina foi introduzida no mercado em 1950 e por apresentar baixo custo e alta eficiência, tem se tornado um dos herbicidas mais utilizados pelos agricultores em todo o mundo (DEBASMITA e RAJASIMMAN, 2013; HAYES et al., 2010).

Atrazina, meio ambiente e saúde pública

A atrazina (6-cloro-4-N-etil-2-N-propan-2-il-1,3,5-triazina-2,4-diamina— Figura 1) é um herbicida pertencente ao grupo químico das triazinas, possui classificação toxicológica III-IV (medianamente a pouco tóxica) e classificação ambiental II (produto muito perigoso ao ambiente). É um herbicida sistêmico, seletivo, e utilizado no controle pré e pós

emergente nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo (AGROFIT, 2015; AZEVEDO et al., 2010). Possui massa molecular de 215,68 g/mol, densidade de 1,2 g/cm, pressão de vapor de 4×10^{-2} mPa a 20 °C e solubilidade em água de 30 mg/L a 20 °C Estas características físico-químicas aliadas à presença de um átomo de halogênio (Cl), de grupamento metilamina e N-alquil, conferem recalcitrância e toxicidade a este composto (URIO, 2011; HAYES et al., 2010; GRAYMORE et al., 2001).

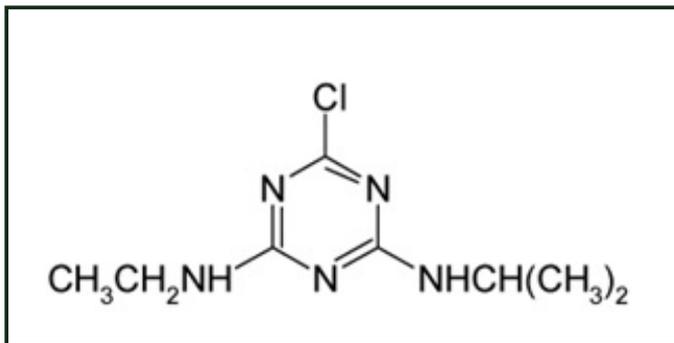


Figura 1. Estrutura molecular do herbicida triazínico atrazina

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da resolução nº 357 de 17 de Março de 2005 e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) por meio da portaria N. 2.914/2011 do Ministério da Saúde, estipularam que o limite máximo permitido para atrazina em águas doces é de 2,0 µg/L. Entretanto, este herbicida e seus derivados como desetilatrizona (6-cloro-2-(isopropil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina- DEA), desetilhidroxiatrizona (4-amino-6-(isopropilamino)-1,6-dihidro- 1,3,5 - triazin-2-ol: DEHA), hidroxiatrizona (4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-1,6-dihidro-1,3,5-triazin-2-ol: HA), desetildeisopropilatrazina (6-cloro-1,2-dihidro-1,3,5-triazina-2,4-diamino: DEDIA), deisopropilatrazina (6-cloro-4-(etil)-1,2-dihidro-1,3,5-triazin-2,4-diamino: DIA), deisopropilhidroxiatrizona (6-amino-4-(etilamino)-1,6-dihidro-1,3,5-triazin-2-ol: DIHA) (Figura 2) são frequentemente encontrados acima dos níveis tolerados em lençóis freáticos e águas superficiais

em diversos estados brasileiros e do mundo (SOUZA et al., 2016; SANTOS et al., 2015; KOCK-SCHULMEYER et al., 2014; CASARA et al., 2012; LOOS et al., 2010; CEREJEIRA et al., 2003).

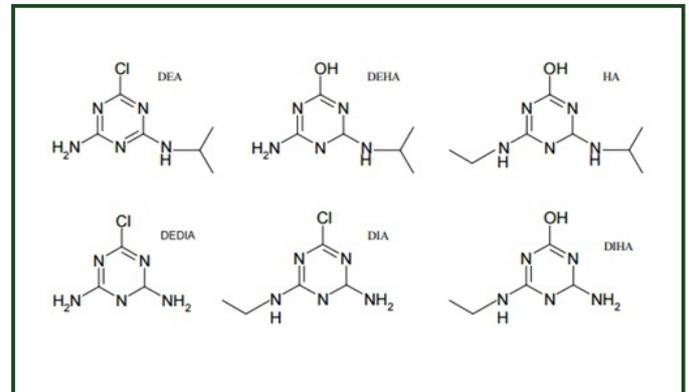


Figura 2. Principais produtos da degradação do herbicida triazínico atrazina: DEA - Desetilatrizona, DEHA - Desetilhidroxiatrizona, HA - Hidroxiatrizona, DE DIA -Desetildeisopropilatrazina, DIA - Deisopropilatrazina e DIHA – Deisopropilhidroxiatrizona

Assim, quando aplicada indiscriminadamente nos solos, a atrazina pode atingir os corpos d'água superficiais, ou percolar o solo e alcançar os corpos d'água subterrâneos. Portanto, a atrazina pode atingir o homem através da ingestão de águas contaminadas ou ingestão via cadeia trófica (NIKOLINA et al., 2012). Neste contexto, a Tabela 1 apresenta uma compilação de resultados obtidos por diferentes autores, acerca da detecção de herbicidas triazínicos em corpos d'água em alguns países do mundo.

Tabela 1
Concentração de herbicidas triazínicos detectados em corpos d'água no Brasil e em alguns países do mundo (PEREIRA, 2016).

País	Atrazina (µg/L)	Referência
Brasil	15,0	SOUZA et al., (2016)
Brasil	10,4	SANTOS et al., (2015)
Brasil	0,6	BORTOLUZZI et al., (2007)
Brasil	0,3	MONTAGNER et al., (2014)
Espanha	0,7	KÖCK-SCHULMEYER et al., (2014)
Brasil	23,1	CASARA et al., (2012)
Portugal	13,0	CEREJEIRA et al., (2003)

Nota: O padrão de potabilidade para a atrazina no Brasil é de 2 µg/L (ANVISA, 2013; CONAMA, 2005) e nos países que compõe a União Européia é de 0,1 µg/L.

Ainda neste contexto, nos Estados Unidos alguns autores relataram a presença de atrazina acima dos níveis permitidos pelo país (3 µg/L). Toccalino e colaboradores (2014), detectaram a presença de agrotóxicos em 53% das amostras de corpos d'água avaliadas, dentre os quais destacou-se a presença de atrazina, desetilatraxina, simazina, metolaclo e prometon. Ritter (1990) também avaliou a presença de agrotóxicos em águas subterrâneas de diversos estados americanos, nas quais foram encontradas com maior frequência o inseticida Aldicarb e os herbicidas atrazina e simazina.

Em Portugal, Cerejeira e colaboradores (2003) avaliaram a presença de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas nos recursos hídricos próximos às principais áreas agrícolas de Portugal. A atrazina foi o herbicida mais encontrado (64%) nas amostras de águas superficiais avaliadas. A concentração máxima deste composto observada foi de 0,6 µg/L, acima dos limites estabelecidos pelo Conselho da União Europeia (EEC) (0,1 µg/L). Köck-Schulmeyer e colaboradores (2014) avaliaram a presença de agrotóxicos em corpos d'água de alguns estados da Espanha, e detectaram o herbicida atrazina em mais de 50 % das amostras. O valor máximo de atrazina encontrado foi de 0,7 µg/L, concentração acima dos níveis permitidos pelo EEC (0,1 µg/L).

No Brasil, Bortoluzzi e colaboradores (2007) monitoraram a presença de atrazina em três bacias de drenagem no Rio Grande do Sul próximas a regiões de cultura de tabaco (entre os anos de 2001 e 2002). A concentração máxima de atrazina detectada foi de 0,63 µg/L, concentração abaixo da permitida pelo CONAMA e pela ANVISA no Brasil (2 µg/L), entretanto, seis vezes maior do que a permitida nos países europeus (0,1 µg/L). Como previamente descrito no presente trabalho, o uso de atrazina é indicado para as culturas de milho, abacaxi, cana-de-açúcar, pinus, seringueira, sisal e sorgo (AGROFIT, 2016). No entanto, segundo estes

autores (BORTOLUZZI et al., 2007), este herbicida foi encontrado em regiões próximas à cultura de tabaco, indicando que o uso real da atrazina pode ser mais amplo do que o descrito pelo Sistema de Agronegócios Fitossanitários (AGROFIT (2016).

Outros autores também avaliaram a presença de atrazina nos corpos d'água de diversas regiões brasileiras. Montagner e colaboradores (2014) detectaram atrazina em 46% das amostras de águas potáveis e de águas superficiais de alguns municípios de São Paulo (SP), próximos a regiões nas quais destacam-se o cultivo de cana-de-açúcar, café, soja e frutas cítricas. A concentração máxima observada deste herbicida foi de 0,3 µg/L, abaixo do padrão de potabilidade para atrazina no Brasil (2 µg/L), entretanto, três vezes superior ao padrão de potabilidade estabelecido pela EEC (0,1 µg/L). Em outro estudo realizado por Santos e colaboradores (2015), foi observada a presença de 10,4 µg/L de atrazina nos corpos d'água superficiais da região de Jaboticabal (SP). Adicionalmente, no Ceará, Souza e colaboradores (2016) detectaram a atrazina em 60% das amostras avaliadas, nas quais este herbicida atingiu concentrações superiores a 15 µg/L. Finalmente, em Minas Gerais Casara e colaboradores (2012) também detectaram a atrazina em amostras de águas de chuva, em concentrações muito acima (8,2 µg/L) do padrão estabelecido pelo Brasil (2 µg/L).

Visando a elucidação dos efeitos deletérios da atrazina ao ambiente, e conseqüentemente, à saúde humana, alguns pesquisadores iniciaram uma série de estudos a respeito deste tema. Hayes e colaboradores (2010) mostraram a completa feminilização de sapos machos adultos (*Xenopus laevis*) expostos à atrazina, na concentração do padrão estabelecido pelos EUA (3 µg/L).

Outros autores também observaram este efeito de interrupção endócrina em outros organismos após seu contato com a atrazina. Kniewald e colaboradores (2000) observaram a diminuição na produção e mudança na morfologia de

espermatozoides de ratos após o contato dos mesmos com a atrazina. Segundo estes autores, a atrazina promoveu redução na atividade da enzima 5 α -redutase, responsável pela transformação de testosterona em seu metabólito ativo 5 α -dihidrotestosterona. Ainda neste contexto, Shenoy (2012) constatou que a atrazina produziu alterações em características masculinas de peixes (*Poecilia reticulata*) expostos à atrazina. Dentre as alterações observadas destacou-se alterações morfológicas como a redução das áreas coloridas presentes no corpo do macho, fato crucial para o acasalamento, influenciando assim, na dinâmica e perpetuidade da espécie.

Outros estudos demonstraram o potencial carcinogênico da atrazina a diferentes espécies animais. Wirbisky e colaboradores (2016) observaram a alteração significativa dos miRNAs (pequenas moléculas de ácido ribonucleico (RNA), não codificantes, que atuam como reguladores da expressão gênica) de embriões de peixes (zebrafish) expostos à 0,3 $\mu\text{g/L}$ de atrazina. Em outro trabalho desenvolvido por Hu e colaboradores (2016) foi observada a proliferação de células cancerígenas humanas *in vitro* e *in vivo*, após a exposição das mesmas a diferentes concentrações de atrazina.

Assim sendo, considerando os impactos relacionados à contaminação da água e seus efeitos adversos sobre a saúde humana, a atrazina foi proibida em vários países desenvolvidos como Dinamarca, Finlândia, Alemanha, Áustria e Itália desde de 2004, mas continua sendo utilizada no Brasil (EU) (KÖCK-SCHULMEYER et al., 2014).

Entretanto, apesar do potencial risco associado à presença de agrotóxicos em água e a pressão por parte dos órgãos responsáveis, segundo Mahmoud e Freire (2007), os sistemas de tratamento de águas convencionais (coagulação/floculação, filtração granular, e desinfecção) não são eficientes para a completa remoção de compostos recalcitrantes ou presentes

em baixas concentrações, como por exemplo, alguns agrotóxicos. Assim, alguns tratamentos físicos (carvão ativado granulado, membranas), químicos (ozonização, oxidação avançada) ou biológicos adicionais têm sido utilizados para a degradação destes poluentes presentes em efluentes agroindustriais ou em corpos d'água visando seu tratamento ou potabilização (CASTRO et al., 2009; ECKENFELD et al., 1997; SCHMIDT, 2006).

Sistemas de tratamento de águas

Segundo a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, um sistema convencional de tratamento de águas (ETA) é composto pelas seguintes etapas: pré-cloração, pré-alcalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, pós-alcalinização, desinfecção e fluoretação (Sabesp, 2016). Entretanto, alguns compostos como os pesticidas, que são de difícil degradação e muitas vezes presentes em baixas concentrações, não são removidos ou são apenas parcialmente degradados nas plantas de tratamento de água convencionais (PEREIRA, 2011).

Para auxiliar o tratamento de águas contaminadas com compostos tóxicos e/ou recalcitrantes, alguns tratamentos físicos, químicos ou biológicos podem ser adicionados às ETAs. Dentre os métodos físicos de tratamento destaca-se a utilização de carvão ativado granulado (CAG) por apresentar um menor custo, além de ser o método físico recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (MENEZES e HELLER, 2005).

No contexto do presente estudo, alguns autores obtiveram ótimos resultados na remoção de atrazina de amostras de águas contaminadas com a utilização de CAG. Menezes e Heller (2005) observaram que o uso de CAG na remoção de atrazina de água para abastecimento humano foi capaz de reduzir sua concentração a 0,1 $\mu\text{g/L}$, alcançando valores abaixo do limite estabelecidos para atrazina pela ANVISA. Em outro estudo

realizado por Coelho e Bernardo (2012), foi avaliada a remoção de atrazina de amostras de águas nas quais este herbicida foi adicionado na concentração de 147 µg/L. Após o tratamento, a concentração de atrazina foi reduzida à valores menores que 2 µg/L.

Com relação aos processos químicos de tratamento, a ozonização é um dos processos oxidativos mais utilizados, pois para que a reação ocorra, não é necessária a adição de nenhum outro produto químico ao processo. O ozônio se destaca como um forte agente oxidante ($E_0 \cong 2,1 \text{ V}$), o que permite a oxidação de uma série de compostos inorgânicos e orgânicos. Além disso, não é uma fonte intrínseca de poluição, ao contrário de outros oxidantes normalmente empregados, tais como KMnO_4 ($E_0 \cong 1,7 \text{ V}$) e Cl_2 ($E_0 \cong 1,4 \text{ V}$), que promovem a formação de sub-produtos que podem ser mais tóxicos que os compostos poluentes originais (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

Outro processo químico de tratamento de águas e efluentes amplamente utilizado são os processos oxidativos avançados (POAs), que são tecnologias que utilizam o radical hidroxila (OH^\cdot) para a oxidação de poluentes. Os POAs reagem de 10^6 - 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes como o O_3 , podendo reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua total mineralização (ARAÚJO et al., 2016; PIRES, 2009).

Dentro do contexto dos processos destrutivos, ou seja, aqueles que podem promover a mineralização dos compostos tratados, cabe aos processos biológicos um lugar de destaque por não utilizarem substâncias químicas tóxicas durante o processo de degradação do poluente. Além disso, os tratamentos biológicos podem promover a completa mineralização do poluente, e gerar como produtos finais de degradação, íons inorgânicos, CO_2 , H_2O , biomassa microbiana e energia (KUNZ et al., 2002).

Entretanto, alguns aspectos importantes devem ser considerados antes da implantação dos sistemas de tratamento de águas e efluentes acima citados. A maior parte dos métodos físicos ou

químicos de tratamento possui um custo elevado e os primeiros apresentam a característica de apenas adsorverem o poluente e assim, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema ambiental (KUNZ et al., 2002). Com relação à utilização dos tratamentos biológicos, é necessária a implementação de um processo com condições ótimas de crescimento e o acompanhamento do desenvolvimento da biomassa responsável pela depuração dos poluentes presentes, bem como os diferentes cenários operacionais (JENKINS et al., 2003).

Assim, todos os métodos acima citados, apresentam vantagens e desvantagens, as quais devem ser avaliadas antes do estabelecimento do processo. Dessa forma, existe ainda espaço para o desenvolvimento de novos métodos de remoção de herbicidas que sejam eficazes, economicamente viáveis e que se ajustem às diferentes necessidades. Neste contexto, o presente estudo mapeou, por meio de avaliação científica e tecnológica, novas tecnologias relacionadas à remoção de herbicidas triazínicos de corpos d'águas, buscando informações a respeito de sua evolução e tendência. Do ponto de vista econômico, foram avaliados os dados de importação e exportação deste herbicida ao longo do período estudado, de 1997 a 2015.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada uma análise do mercado interno e externo do herbicida atrazina no país. O número de patentes depositadas e a quantidade de artigos publicados referentes ao tratamento de águas contaminadas com atrazina ao longo de 19 anos, também foi monitorada. A prospecção de todos os dados foi realizada no período de 1997 a 2015. Este levantamento bibliométrico foi importante para a avaliação da evolução e importância deste assunto tanto pela comunidade científica quanto pelo setor industrial. Além dos dados quantitativos levantados

os artigos e as patentes foram avaliadas quanto ao seu conteúdo para o entendimento da evolução das tecnologias e tendências.

Avaliação de mercado para o herbicida atrazina

Para a avaliação de mercado no Brasil do herbicida atrazina (exportação e importação), foram utilizados os dados disponíveis no Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet, denominado Alice Web. A busca foi realizada entre os anos de 1997 a 2015.

Inicialmente foi utilizado o descritor “atrazina” para a realização das buscas dos dados de mercado deste herbicida na base de dados Alice Web. A pesquisa pelo produto foi realizada através da NCM (Nomenclatura Comum do Mercosul). Foram encontrados os seguintes códigos e seus respectivos significados relacionados ao descritor atrazina: NCM 29336913 = atrazina; NCM 38083022 = herbicida a base de atrazina, alaclor, diuron ou ametrina; NCM 38089323 = herbicida a base de alaclor, ametrina, atrazina ou diuron. Entretanto o código utilizado para a triagem de mercado foi apenas o relacionado unicamente à atrazina (NCM 29336913).

Avaliação de patentes

Foram utilizadas as bases de dados Derwent Innovations Index (Derwent) e a do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) como fonte de pesquisa para a prospecção de patentes. Para a prospecção de patentes, inicialmente foram selecionados alguns códigos IPCs (Classificação internacional de patentes) relacionados à remoção de atrazina de corpos d’água, no site da base de dados do INPI. Os IPCs selecionados foram os seguintes com os seus respectivos significados: C02F-003/34 - Tratamento microbiológico; C02F-009/00 - Operações combinadas; C02F-001/72 - Tratamento por oxidação; C02F-001/66 - Tratamento por ajuste de pH; C02F-009/04 - Pelo menos uma etapa do tratamento se constitui de um

processo químico; C02F-001/70 - Remoção por redução; C02F-003/00 - Tratamento biológico de águas residuais ou esgotos; C02F-001/42 - Tratamento por troca iônica; C02F-001/28 - Remoção por sorção; C12N-001/20 - Bactérias; C12N-015/09 - Tecnologia do DNA recombinante (micro-organismos); C12N-001/00 - Micro-organismos; C12Q -001/34 - Processos que envolvem enzimas microbianas: hidrolases; B01J-020/20 - Carvão ativado; A62D-101/04 - Pesticidas; herbicidas; A62D-003/02 - Tratamento por métodos biológicos; processos utilizando enzimas microbianas e A62D-003/00 - Processos para tornar inócuos os agentes químicos nocivos por transformação química.

Para a busca de patentes na base de dados Derwent, foram utilizados os IPCs apresentados acima, intercalados com o conector “or”, e o descritor Atrazin* (“Tópico”). A prospecção foi realizada durante 19 anos (1997-2015). As patentes encontradas foram classificadas de acordo com o tipo de tratamento empregado para a remoção da atrazina das amostras de água. Além disso, o conteúdo das patentes foi analisado e as de maior relevância para o tema foram descritas no presente trabalho.

Avaliação de artigos científicos

Para a prospecção de artigos científicos relacionados à degradação de atrazina, foi utilizada a base de dados Web of Science que está integrada à base ISI Web of Knowledge. Foram realizadas 12 buscas contendo a combinação de descritores presentes no título (I) e no tópico (O) dos artigos, entre os anos de 1997 a 2015 (Tabela 2). Para a execução das buscas, foram utilizados os conectores “and” e “or” (Tabela 2).

Adicionalmente, foi feito um levantamento acerca dos principais países aos quais pertencem as instituições e os autores dos artigos prospectados. Dentro deste contexto, uma maior atenção foi dispensada às publicações brasileiras relativas

ao tema, as quais foram estudadas quantitativa e qualitativamente.

Tabela 2

Estratégia de busca de artigos prospectados entre os anos de 1997 a 2015 na base de dados Web of Science.

Palavras-chave	Estratégias de busca											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Atrazin*	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Degradation	O	I	I	IO								
Treatment	O	I	I	IO								
Removal		I	I	IO								
Water or wastewater		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Metabolism			I	IO								
Mineralization			I	IO								
Oxidation			I	IO								
Biodegradation				IO								
Microorganisms					IO							
Fungi					IO							
Bacteria						I	I	IO	IO	IO	IO	IO
Biological							I	I	IO	IO	IO	IO
Microbial										I	I	IO
Adsorption											I	IO

Notas: I: Título; O: Tópico; *: Aumenta o espectro da pesquisa com a busca de palavras relacionadas; o conector “and” foi utilizado entre o título e o tópico; na busca 1 foi utilizado o conector “and” e nas demais o conector “or”.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação de mercado para o herbicida atrazina

De acordo com os dados presentes na base Alice Web, constatou-se que a exportação de atrazina foi pouco expressiva nos anos analisados (1997 a 2015), resultando num total de 1570 toneladas de atrazina e um faturamento total de US\$ 8,7 milhões. Existem uma série de empresas instaladas no Brasil que respondem tanto pela exportação deste herbicida, quanto pelo abastecimento do mercado interno, sendo responsáveis pela revenda, síntese e formulação de 38 produtos à base de atrazina (AGROFIT). Dentre as empresas responsáveis pela produção, comercialização ou formulação destes herbicidas, encontram-se as empresas ADAMA Brasil S.A. - Londrina (integra o grupo israelense Makhteshim Agan), responsável por 36% do total destes herbicidas; Sipcam UPL Brasil S.A. - Uberaba/MG, (“Join Venture” formada pela integração da empresa

italiana Sipcam-Oxon e a indiana Nited Phosphorus), responsável por 23%; e Syngenta Proteção de Cultivos LTDA (empresa Suíça) responsável por aproximadamente 20%.

A quantidade de atrazina importada (Toneladas) no mesmo período citado acima (de 1997 a 2015) está representada na Figura 3, assim como os custos associados a esta atividade.

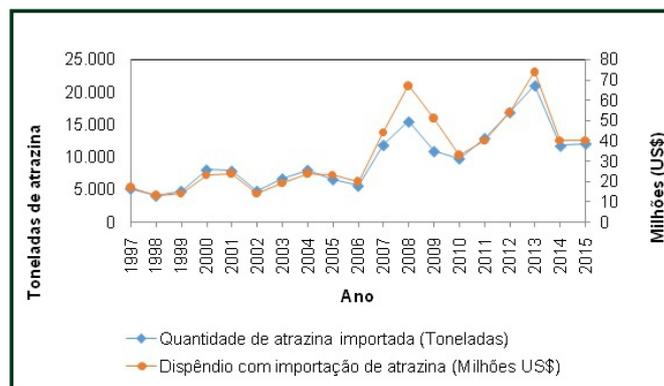


Figura 3. Quantidade (Toneladas) de atrazina importada e o montante (US\$) gasto com sua importação no Brasil entre 1997 a 2015.

A Figura 3 apresenta os dados de importação de atrazina entre 1997 a 2015. Pode-se observar que houve um aumento na quantidade (toneladas) de atrazina importada, e consequentemente no dispêndio com a importação deste produto durante o período avaliado. Neste contexto, comparando-se o primeiro (1997: 5.000 toneladas) e o último ano (2015: 12.000 toneladas) da série histórica apresentada na Figura 3, foi verificado o aumento na quantidade de atrazina importada em cerca de 2,5 vezes.

Além disso, nota-se na Figura 3 que a importação de atrazina se manteve relativamente estável entre os anos de 1997 a 2006, obtendo um aumento expressivo em 2008 e 2013. Adicionalmente, observa-se que a quantidade máxima de atrazina consumida e o maior montante gasto para sua aquisição foi registrada no ano de 2013, atingindo os valores de aproximadamente de 21.000 toneladas e US\$ 74 milhões, respectivamente. Em seguida, nota-se uma queda acentuada na importação deste herbicida a partir do ano de 2013 (Figura 3).

Vale ressaltar que estes resultados estão subestimados em relação à quantidade total de atrazina importada pelo país, uma vez que esta pesquisa foi executada com o NCM relacionado unicamente a atrazina (NCM 29336913). A quantidade de atrazina importada referente aos outros dois NCM disponíveis (NCM 29336913 e NCM 38089323), cujos produtos contêm não apenas atrazina mas também outros herbicidas em sua formulação, não está aqui apresentada.

Considerando os dados apresentados na Figura 3, conclui-se que a quantidade de atrazina importada e o dispêndio total com a importação da mesma entre 1997 e 2015 foram de aproximadamente 184.000 toneladas e US\$ 636 milhões, respectivamente. Assim, ao avaliar-se a balança comercial de atrazina ao longo de 19 anos (1997 a 2013), percebe-se que há um déficit de US\$ 634,5 milhões oriundo da importação deste produto.

Desta forma, a utilização deste herbicida no país não representa apenas um problema de saúde pública e ambiental em virtude de sua toxicidade e recalcitrância, como também econômico, visto o desequilíbrio na balança comercial promovido pela importação deste insumo. Apesar do uso deste herbicida ser considerado necessário por grande parte dos agricultores para proteger as culturas de plantas daninhas, sua utilização deve ser feita com cautela e de acordo com as boas práticas agrícolas. Entretanto, os dados aqui apresentados, bem como os resultados obtidos por diferentes autores os quais observaram a presença de atrazina nos corpos hídricos brasileiros (BORTOLUZZI et al., 2006; DORES et al., 2006; REBECCA et al., 2014; RITTER, 1990), são uma evidência acerca da intensa e crescente utilização de atrazina nas culturas agrícolas. Assim, os fatos descritos acima acendem a preocupação para o uso mais consciente e racional deste composto na agricultura.

Avaliação de patentes

Utilizando os IPCs selecionados para este

trabalho foi possível encontrar 60 patentes relacionadas ao tema, das quais 53 tratavam especificamente de tecnologias de remoção do herbicida atrazina de corpos d'água. As patentes foram analisadas e classificadas de acordo com o tipo de tratamento empregado, conforme pode ser observado na Figura 4.

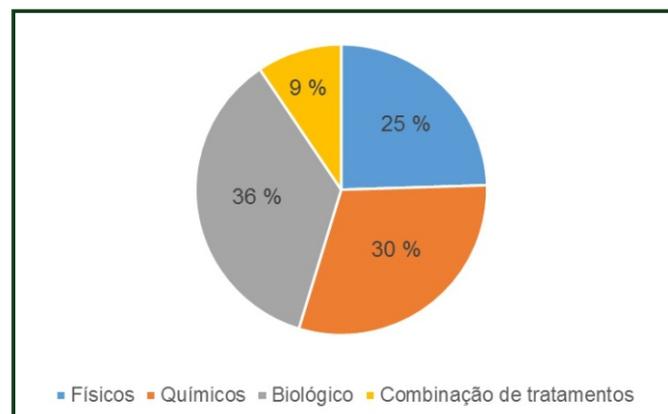


Figura 4. Análise qualitativa das patentes depositadas no período de 1997 a 2015 relacionadas às tecnologias de remoção de atrazina.

Após a análise da Figura 4, pode-se concluir que a maioria das tecnologias inovadoras que visam à remoção da atrazina está relacionada aos tratamentos biológicos (36%). Isso ocorre provavelmente, em função da capacidade dos micro-organismos de tratar grandes volumes de efluentes a baixo custo, além da possibilidade de mineralização do poluente (MORENO et al., 2007).

Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização de compostos tóxicos como substrato para o crescimento e a manutenção de micro-organismos (NOUSIAINEN et al., 2015; YANZE-KONTCHOU e GSCHWIND, 1994). Com relação a este tipo de tratamento, destacam-se as patentes relacionadas a processos enzimáticos de degradação ou a utilização de bactérias, como *Rhodococcus corallinus* e *Pseudomonas* sp. para a remoção de atrazina de corpos d'água.

Dentre as patentes relacionadas aos tratamentos biológicos de efluentes três merecem destaque. No ano de 2001, o National Institute of Science and Technology (NIST- Índia) em parceria

com a McGill University (Canadá), depositaram uma patente no Canadá (CA2313110-A1) intitulada “Isolating a rhizobial strain, useful for the removal of substituted aromatic hydrocarbons, nitrates and other contaminants, comprises trapping them with leguminous plant seedlings”. Os inventores patentearam um processo de inoculação de micro-organismos fixadores de nitrogênio em plantas que promovem a nodulação em solos contaminados por águas residuárias agrícolas. As bactérias utilizadas pelos inventores para este fim, foram as bactérias nodulantes *Rhizobium meliloti* A-025 (ATCC PTA-1457), *Rhizobium leguminosarum* bv. *phaseoli* B5 (ATCC PTA-1458), *Rhizobium leguminosarum* bv. *trifoli* T10 (ATCC PTA-1459). Os contaminantes os quais podem ser removidos por este processo, de acordo com a patente, são os bifenils policlorados (PCB), Trinitrotolueno (TNT) e a atrazina. Em suma, os rizóbios utilizam tais compostos nitrogenados presentes em água ou solo contaminados, no processo de fixação de nitrogênio degradando-os e conseqüentemente, removendo-os do ambiente. A vantagem do processo descrito acima é o baixo custo, e o fato de se tratar da utilização de processos “verdes” para o tratamento de resíduos, principalmente por não utilizar solventes ou outros auxiliares de reação, que possam possuir toxicidade semelhante ou maior que o poluente original (MORENO et al., 2007).

Outra patente relacionada à remoção de atrazina de corpos d'água por processos biológicos, foi depositada pela empresa americana Maxygen Inc. e pelos depositantes individuais Raillard S. A., Minshull J. e Gustafsson C. Intitulada “Novel nucleic acid sequences encoding triazine hydrolase, useful for treating a sample comprising atrazine or triazine derivatives” foi depositada em diversos países com os códigos WO200164912-A; EP1268815-A; WO200164912-A2; AU200143376-A; US2002155571-A1; EP1268815-A2; WO200164912-A3. Esta patente trata da proteção a uma hidrolase recombinante utilizada para a

remediação de solo e água contaminados com herbicidas triazínicos. De acordo com os depositantes, esta hidrolase recombinante possui um maior espectro de substratos em relação às hidrolases selvagens. Além disso, exibe uma capacidade de hidrólise de atrazina de 50.000 nM/h, cerca de 2 a 200 vezes maior que a hidrolase selvagem chlorohidrolase. Entretanto, o grande empecilho ao uso desta tecnologia é seu custo, uma vez que os processos de *dowstream* para a separação das enzimas são técnicas que demandam um alto investimento financeiro.

Outro mecanismo biológico de remoção de atrazina de ambientes contaminados com este herbicida foi patenteado pela Northeast Agricultural University (China). A patente intitulada “New *A. cinetobacter* sp. strain DNS32 used as atrazine degradation bacterial strain” foi depositada em 2012 na China e trata da descoberta de uma nova espécie de actinobactéria DNS32 (CGMCC 5365) com capacidade de degradação do herbicida atrazina. Tal micro-organismo é capaz de remover até 96% da atrazina presente no ambiente, em 36 horas de incubação, a 25-30 °C, com tolerância a ambientes que possuem altas concentrações de sais (1-4%). Assim, este actinomiceto pode ser utilizado em processos para a remediação de ambientes “extremos” nos quais outros micro-organismos, também descritos na literatura como capazes de degradar atrazina, não apresentariam tolerância e crescimento. A Universidade mencionada acima também patenteou o meio de cultivo no qual a mesma actinobactéria DNS32 (CGMCC 5365) apresentou tal capacidade degradativa.

Na Figura 4, pode-se observar também, que 30% e 25%, das patentes relacionadas às tecnologias de remoção de atrazina de corpos d'água correspondem a tratamentos químicos e físicos, respectivamente. Dentre as patentes relacionadas a tratamentos físicos ou químicos, os métodos utilizados para a remoção de atrazina do ambiente, incluem tratamentos catalíticos com

compostos orgânicos halogenados, por ácido clorídrico, hidróxido de sódio, ozônio, peróxido, radiação UV, carvão ativado entre outros.

Neste contexto, em 2012 a empresa Americana UT Battelle LLC depositou nos Estados Unidos uma patente de número US2010155335-A1, intitulada “Sorbent material useful for filtering waste water comprises carbon substrate having specific surface area, and ferrite present on the carbon substrate”. Esta patente consiste em um processo físico de tratamento de efluentes, que promove a remoção de compostos orgânicos ou metais presentes em águas residuárias, por meio da filtração por carvão ativado magneticamente sensível. Esta propriedade ocorre devido à presença de ferrita na superfície do carvão ativado, a qual promove o desenvolvimento de carga magnética positiva ao material quando uma corrente elétrica é induzida ao meio. Assim, por meio da interação entre cargas, os compostos orgânicos presentes nas águas residuárias adsorvem-se ao carvão, promovendo sua remoção da fase líquida.

A vantagem da técnica descrita acima, é que alia não apenas as propriedades adsorptivas inerentes ao carvão ativado, como também a amplifica por meio da atração eletrostática promovida pela ferrita. Todavia, como já mencionado, por ser um tratamento físico de efluentes, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase (KUNZ et al., 2002). Assim, para a completa eliminação do composto, outros processos devem ser acoplados a ele, o que aumenta o custo do tratamento, podendo até inviabilizá-lo.

Com relação às patentes químicas relacionadas à degradação de atrazina, a patente intitulada “Purifying water to remove herbicidal triazine compounds - comprises ozone treatment and subjecting flowing thin film of water to high energy electron radiation”, com números AT9601104-A (1997); AT405173-B (1999) foi

depositada na Áustria pela empresa austríaca Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf. Trata-se de um tratamento de águas contaminadas por herbicidas triazínicos, baseado na combinação de radiação UV e ozônio. Segundo os inventores, tal combinação promove a degradação destes compostos até os níveis toleráveis pelas agências reguladoras deste país (0,1 µg/L). A vantagem do sistema acima citado é a possibilidade de degradação de atrazina mesmo na presença de altas cargas orgânicas, ou altas concentrações de sais.

Diferente dos processos físicos de tratamento, os métodos químicos de remoção de atrazina do ambiente promovem sua degradação. Entretanto, além de se tratarem de métodos de alto custo, os produtos gerados pelas reações químicas podem possuir uma toxicidade maior do que a da molécula original, fato que implicaria em outras etapas de tratamento para sua completa degradação.

Pode-se observar também na Figura 4, que ainda são pouco explorados os métodos de tratamento nos quais dois processos de remoção de atrazina são associados, representando apenas 9% do número total de depósitos de patentes. Este fato abre perspectiva para um mercado ainda em ascensão, pois segundo Costa (2008) para aumentar a eficácia dos tratamentos de resíduos, é necessária a associação de dois ou mais processos.

Com relação a tais tratamentos, algumas patentes merecem destaque. A patente intitulada “Treatment of atrazine wastewater and recycling resource comprises adding diluted alkali to atrazine wastewater, filtering, flowing filter liquid to adsorption column or adsorption tower with active carbon fibers and desorbing carbon fiber” registrada com os IPCs CN101698665-A (2010) e CN101698665-B (2012), depositada pela Universidade chinesa Nanjing University, trata de um método químico-físico de tratamento de águas residuárias contaminadas com atrazina, baseada na adsorção deste herbicida ao carvão ativado e sua posterior recuperação.

O diferencial do processo é o aumento da adsorção de atrazina ao carvão ativado, por meio de um processamento inicial do efluente contaminado, além de sua recuperação final. Tal processamento consiste na adição de uma base ao efluente visando a alteração de seu pH para 7.5-9. Em seguida, a água residuária é filtrada por meio de sua passagem por carvão ativado no qual fica retida a molécula de atrazina. Esta última é desorvida do suporte com metanol e recuperada através da evaporação deste solvente orgânico.

Dentre todas as patentes apresentadas, vale ressaltar que conforme previamente mencionado, as relacionadas aos tratamentos físicos, embora eficientes, não trazem uma solução efetiva ao problema uma vez que a molécula permanece íntegra, apenas aderida a um suporte. Assim, a combinação de tratamentos de diferentes naturezas (físico-químico; físico-biológico) apresenta-se como uma alternativa eficaz ao desenvolvimento de novas tecnologias para a remoção de atrazina do ambiente, uma vez que os métodos químicos e biológicos podem promover a mineralização do poluente.

Outra característica interessante a ser avaliada com relação ao estudo de patentes é a análise dos países nos quais as mesmas foram depositadas. Tal análise reflete as tendências de mercado para as tecnologias relacionadas à remoção de atrazina do ambiente, pois grande parte das empresas desenvolve este estudo para avaliar os possíveis países nos quais depositarão as patentes. Além disso, também apresenta os países nos quais provavelmente este herbicida foi ou é intensivamente utilizado.

Neste contexto, China, Estados Unidos e países da União Européia destacam-se como os principais países em que patentes relacionadas à degradação de atrazina foram depositadas, representando 34%, 26% e 9% do total das 53 patentes depositadas no período de 1997 a 2015. Por outro lado, apenas uma patente referente à

degradação de atrazina foi depositada no Brasil, BR200619702-A2, intitulada "Catalytically treating water, e.g. groundwater contaminated with halogenated organic compounds including chlorotriazine herbicides, by exposing contaminated water to specified amount of electron transfer mediator under reducing conditions". Esta patente foi depositada em 2006 pela empresa Israelense Yeda, e refere-se a uma tecnologia baseada na oxidação de agentes orgânicos clorados presentes em águas ou solos, seguido de sua redução com agentes redutores, acarretando em sua completa degradação.

Outro fato que merece ser destacado, é que a maioria das patentes relacionadas ao tema foram depositadas por empresas chinesas, americanas, israelenses e suíças. Entretanto, nenhuma das patentes encontradas foi depositada por empresas brasileiras. Tal fato pode ser explicado quando se avalia o percentual do PIB brasileiro investido em C, T & I. Em 2013 foi destinado 1,6% do PIB brasileiro à C, T & I (cerca de R\$ 85 milhões) (BRASIL.MCTI, 2014). Em comparação, os países-membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), investem em média 2,2% do PIB em C, T & I (BRASIL.SENADO, 2015). Comparando-se com a porcentagem do PIB dos Estados Unidos destinado à C, T & I (aproximadamente 3,0%), observa-se que em valores brutos, houve um investimento em 2013 de cerca de US\$ 510 bilhões neste setor nos EUA (MARZANO, 2011; WORD BANK, 2014). Como pode-se observar, o montante investido em C, T & I nos EUA em 2013, foi quase nove vezes superior ao investido no Brasil no mesmo ano.

Além do baixo investimento financeiro em C, T & I, outros aspectos provavelmente implicam na baixa produtividade brasileira em relação à inovação. Dentre eles, a falta de transferência de tecnologia universidade-empresa, uma vez que as atividades de pesquisa científica e tecnológica no país ficam restritas, em sua maior parte,

ao ambiente acadêmico ou às instituições governamentais (CHAIMOVICH, 2000).

Avaliação de artigos

A Tabela 3 apresenta os resultados das 12 estratégias de busca de artigos relacionados à degradação de atrazina, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 3

Número de artigos publicados no período de 1997 a 2015 utilizando as estratégias de busca descritas na Tabela 2, na qual 12 combinações entre descritores foram utilizadas. Destaque para os artigos publicados por autores brasileiros.

Estratégias de busca	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Total de artigos	210	234	270	509	520	540	547	552	559	576	639	675
Total de artigos brasileiros	12	11	17	27	27	27	27	28	28	29	34	36
Total de artigos brasileiros recuperados	12	11	17	27	27	27	27	28	28	28	28	28

Nota: Busca realizada no dia 17-08-2016.

Pode-se observar, após a análise da Tabela 3, que há um número significativo de publicações na área de tratamento de efluentes contaminados com atrazina (estratégia de busca 12). Estes dados indicam que os problemas resultantes da presença de atrazina no meio ambiente já foram identificados pela comunidade científica e que esforços estão sendo realizados com o objetivo de desenvolver tecnologias de tratamento.

Na Tabela 3 pode-se observar também, que a estratégia de busca 12 (Tabela 2) na qual foram utilizados os descritores: Atrazin*, Degradation, Treatment, Removal, Metabolism, Mineralization, Oxidation, Biodegradation, Microorganisms, Fungi, Bacteria, Biological, Microbial, Adsorption, Water or wastewater, foi a que resultou em um maior número de artigos (675) relacionados aos métodos de degradação de atrazina, publicados no intervalo de 19 anos (1997-2015). Conforme previamente descrito, no presente estudo também foram verificados os países nos quais pertencem as instituições dos grupos de pesquisa responsáveis pela publicação destes artigos. Estados Unidos,

China e França se destacam no número de publicações científicas, no período de 1997 a 2015, com aproximadamente 30%, 19% e 10%, respectivamente, do total de 675 artigos relacionados ao tema (estratégia 12, Tabela 3).

O destaque dos Estados Unidos no número de publicações relativas às tecnologias que visam a remoção de atrazina do ambiente, em relação aos outros países, não se deve unicamente a sua cultura de incentivo à pesquisa. Aliado a este fato, a atrazina é atualmente o herbicida mais utilizado nos EUA nas culturas de milho, sorgo e cana, resultando na utilização de 29 a 34 mil toneladas deste herbicida por ano (USEPA). Estes números podem explicar o interesse do país em assuntos relacionados à degradação deste composto, e conseqüentemente, o grande número de artigos no tema.

Adicionalmente, observou-se que o Brasil ocupa a 5ª posição na classificação dos países que publicam artigos relacionados a este tema, representando aproximadamente 5% do total de publicações relativas ao assunto (29 publicações). Este destaque pode estar relacionado à crescente utilização deste herbicida principalmente nas culturas de cana-de-açúcar. Conforme previamente discutido, segundo a base de dados Alice Web, o consumo de atrazina no Brasil apresentou um aumento de 2,5 vezes entre os anos de 1997 (5.000 toneladas) a 2015 (12.000 toneladas) (Figura 3). Complementarmente, o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho, cultura na qual a atrazina é amplamente utilizada (CONAB).

A Tabela 4 apresenta a quantidade de publicações brasileiras relacionadas à remoção de atrazina de corpos d'água, resultantes da estratégia de busca 12 (Tabelas 2 e 3), publicados no período de 1997 a 2015. De acordo com a Tabela 4, houve um aumento no número de publicações relacionadas à remoção de atrazina de corpos d'água, embora discreto, principalmente nos anos de 2009, 2012, 2013 e 2015. Tal fato acompanha o crescimento no uso de atrazina no país, o qual

foi proeminente no ano de 2008 e 2013 (Figura 3). Assim, estes resultados sugerem a ciência da comunidade científica em relação a esta realidade, e sua busca por soluções.

Tabela 4
Quantidade de publicações brasileiras relacionadas à remoção de atrazina de corpos d'água no período de 1997 a 2015.

Ano de publicação	Número de publicações	%
2000	2	7,1
2003	1	3,6
2004	1	3,6
2005	1	3,6
2006	2	7,1
2007	2	7,1
2009	3	10,7
2010	2	7,1
2011	2	7,1
2012	3	10,7
2013	4	14,3
2014	2	7,1
2015	3	10,7
Total	28	100,0

Conforme mencionado anteriormente, as publicações brasileiras prospectadas foram analisadas qualitativamente. Assim, foram avaliadas as principais organizações brasileiras responsáveis pelas publicações relacionadas à remoção de atrazina de corpos d'água, das quais se destacaram a Universidade de São Paulo (USP), e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), responsáveis respectivamente por 39,3 %, e 14,3 % do total das 28 publicações brasileiras no período de 1997 a 2015.

Dentre os artigos publicados pela USP destacam-se alguns estudos, entre eles o desenvolvido por SILVA e colaboradores (2013) no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), no Campus da USP Piracicaba. Neste estudo os autores utilizaram casca de banana processadas para a remoção atrazina presente em amostras dos rios Piracicaba e Capivara (SP). Segundo os autores, cerca de 90% da atrazina foi removida das amostras de água devido à sua adsorção aos grupos

hidroxila e carboxila presentes na pectina, um dos componentes da casca de banana. O aspecto promissor deste estudo é a facilidade de obtenção e o baixo custo para escalonamento do processo, uma vez que o biossorvente utilizado constitui-se em um resíduo alimentício.

Outro trabalho realizado na mesma instituição (USP) por Malpass e colaboradores (2006) estudou a degradação de atrazina por processos eletroquímicos. Segundo os autores, algumas das vantagens do tratamento eletroquímico são: a utilização do elétron como reagente, o uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e a formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais. Utilizou-se como eletrodo um ânodo do tipo DSA constituído de um suporte metálico sobre o qual são depositadas misturas de óxidos. Diferentes eletrólitos suportes foram utilizados para avaliar a eficiência do método (NaCl, NaOH, NaNO₃, NaClO₄, H₂SO₄ e Na₂SO₄) e os autores relataram que a remoção de carbono orgânico total (degradação de atrazina) foi possível com a adição de NaCl ao eletrólito, devido a formação de espécies oxidantes como ClO[•] responsáveis pela oxidação do herbicida em questão.

Abate e Maqisni (2005) desenvolveram também na USP, um estudo que visou a remoção de atrazina de efluentes, por meio da adsorção deste herbicida ao argilomineral vermiculita (VTK). Foi avaliada a remoção de atrazina por vermiculita saturada com K⁺ (VTK) e por vermiculita modificada pela incorporação de hexadeciltrimetil-amônio (HDTMA-VT) no espaço interlamelar. Não foi observado remoção de atrazina por VTK, entretanto foi obtido cerca de 56 – 63% de remoção de atrazina por HDTMA-VT (concentrações iniciais de atrazina entre 0,05 a 1,00 mgL⁻¹). Além disso, observaram que a força iônica e o pH tiveram pouca influência no processo de sorção.

Todos os processos descritos acima relatam

a utilização de processos físicos e químicos para a remoção ou degradação de atrazina de efluentes. Poucos trabalhos brasileiros relatam à eficiência na degradação de atrazina por processos biológicos. Neste contexto, Balesteros e colaboradores (2014) observaram que o fungo ligninolítico *Pleurotus ostreatus* INCQS 40310 degradou a atrazina (10 mg/L) após 15 dias de cultivo, com a formação dos derivados DEHA, DEA, DIA, DEDIA, DIHA, DEDIA e HA. Pereira e colaboradores (2013) obtiveram 90% de degradação de atrazina em apenas 10 dias de cultivo com esta mesma linhagem fúngica (*P. ostreatus* INCQS 40310). Em outro trabalho foram isoladas duas bactérias dos gêneros *Arthrobacter* e *Corynebacterium* que promoveram a degradação de 0,1 g/L de atrazina (SENE et al., 2005).

Finalmente, para uma avaliação do avanço científico e tecnológico de um determinado tema é necessário o estudo não apenas da produção de artigos científicos, mas também das patentes depositadas no assunto em questão, conforme previamente discutido. Assim, o presente trabalho buscou a reunião e comparação destes dados para apontar as tendências tecnológicas, e fornecer informações que possam dar suporte ao desenvolvimento de novos produtos e processos relacionados ao tratamento de águas e efluentes contaminados com o herbicida atrazina.

CONCLUSÃO

O Brasil tem uma vocação histórica agrícola, sendo definido hoje como uma potência mundial no setor, com destaque para a produção e a exportação de açúcar. Dentro deste contexto e aliado à crescente preocupação com a demanda energética mundial, a produção de biocombustível a partir de cana-de-açúcar é uma atividade tradicional e com enorme potencial de expansão. Entretanto, a ampliação deste cultivo, vem acompanhada de um aumento no uso de pesticidas nas culturas, principalmente do herbicida atrazina e outros

insumos. Este fato pode ser observado após a avaliação do mercado de atrazina no Brasil durante o período de 1997 a 2015, no qual o aumento da importação foi evidente, acarretando em um desequilíbrio na balança comercial devido ao déficit de aproximadamente US\$ 634,5 milhões.

Em contrapartida, após a análise dos dados de publicações científicas, pode-se concluir que os problemas ambientais decorrentes da presença de atrazina no ambiente já foram identificados pela comunidade científica. Com relação às patentes para o tratamento de água contaminada com atrazina no país, pode-se observar que poucos trabalhos científicos foram traduzidos em desenvolvimento de novas tecnologias e patentes. Nenhuma patente foi depositada pelo Brasil na área avaliada. Esse não foi o mesmo perfil de patentes encontrado para os outros países com tradição em inovação, como a China e os Estados Unidos, que lideram o ranque de países com maior número de patentes depositadas na área de tratamento de águas e efluentes contaminados com atrazina.

Devido à problemática ambiental relacionada à disposição inadequada de atrazina no ambiente, é extremamente importante transformar o avanço acadêmico obtido pela comunidade científica do Brasil, em produtos e processos que visem à criação de métodos de tratamento eficazes para a remoção deste herbicida dos corpos d'água. Embora o Brasil seja um protagonista mundial na produção de alimentos, ainda existe um longo caminho no desenvolvimento de tecnologias para preservação ambiental. Adicionalmente, ainda é um grande importador de insumos para o setor, o que reflete também o enorme déficit da indústria química brasileira.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a bolsa de doutorados concedida pela CAPES, e Programa de Pós-Graduação em bioquímica, Departamento de

Bioquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Esta linha de pesquisa foi financiada pela FAPERJ APQ1 (E-26/171167/04) e Pelo CNPq através do programa Fiocruz/CNPq (Programa Estratégico de Apoio à Pesquisa em Saúde - PAPES VI - 407761/2012-8).

REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASINI, J.C.J. Sorption of Atrazine, Propazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine onto Organovermiculite. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 936-943, 2005.

AGROFIT. **Sistema de Agronegócios Fitossanitários**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: fev. 2015.

ALICE WEB, **Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior**. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: maio 2014.

AZEVEDO, D.A.; SILVA, T.R.; KNOPPERSB, B.A.; SCHULZ-BULL, D. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 6, p. 1096-1105, 2010.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Boletim epidemiológico*, v. 44, n.1, 2013.

INCA, Instituto Nacional do Câncer. 2015.

Disponível em:

http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento_do_inca_sobre_os_agrotoxicos_06_abr_15.pdf, acessada em março 2015.

BORTOLUZZI, E.C.; RHEINHEIMER, D.S.; GONÇALVES, C.S.; PELLEGRINI, J.B.R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A.C.C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 4, p. 881-887, 2006.

BRASIL.MAPA. **Estatísticas da Agricultura**.

Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento.

Disponível em:

<<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas>>.

Acesso em: jan. 2015.

BRASIL.MCTI. **Brasil: Dispêndio nacional em ciência e tecnologia por atividade**. Ministério de Ciência tecnologia e inovação. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/905>>. Acesso em: maio 2014.

BRASIL.SENADO. **Investimento em inovação tecnológica: Finep e os pesquisadores brasileiros**. Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/noticias/Jornal/emdiscussao/inovacao/investment-inovacao-tecnologica-finep-pesquisadores-brasil.aspx>>. Acesso em: jan. 2015.

CARNEIRO, F.F.; RIGOTTO, R.M.; GIRALDO, L.; FRIEDRICH K.; BURIGO, A. **Dossiê abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. São Paulo: Ed. EPSJV, 2015. p. 623.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTÁCIO, A. S. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous médium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 609–614, 2009.

CHAIMOVICH H. Brasil, ciência, tecnologia: alguns dilemas e desafios. **Estudos avançados**, v.14, 2000 p. 134-146.

CONAB, Companhia Nacional de abastecimento. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em: jan. 2015.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17/03/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Brasília, DF. 2005.

COSTA, A.F.S. **Aplicação de tratamentos biológicos e físico-químicos em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município**

- de Toritama no estado de Pernambuco.** 2008. 87 f. Dissertação de mestrado (em processos ambientais), Universidade Católica de Pernambuco, Brasil, 2008.
- DERWENT, Disponível em: <http://apps-webofknowledge.ez106.periodicos.capes.gov.br/>, acessada em maio 2014.
- DORES, E. F. G.; NAVICKIENE, S.; CUNHA, M. L. F.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M.; Multiresidue determination of herbicides in environmental Waters from Primavera do Leste region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 2, 2006, p. 866-873.
- EU, European Union. Disponível em: <http://europa.eu/>. Acesso: dez. 2014.
- FACHINELLI, N.P. **Impactos da produção de biocombustíveis sobre os recursos hídricos: estudo de caso da produção de etanol de cana-de-açúcar na bacia hidrográfica do rio Paranaíba.** 2013. 89 f. Dissertação de mestrado (em planejamento energético), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2013.
- FOLHA DE SÃO PAULO. Disponível em: <http://direito.folha.uol.com.br/1/category/pct/1.html>. Acesso em: jan. 2015.
- GORGULHO, G. 2011. **Brasil avança 21 posições e ocupa 47º lugar em ranking de inovação.** *Inovação*. Disponível em: <http://www.inovacao.unicamp.br/destaques/brasil-avanca-21-posicoeseocupa-47-lugar-em-ranking-de-inovacao>. Acesso em: maio 2014.
- GUIMARÃES, F.P.; AGUIAR, R.; KARAM, D.; OLIVEIRA, J.A.; SILVA, J.A.A.; SANTOS, C.; SANT'ANNA-SANTOS, B.F.; LIZIERI-SANTOS, C. Potential of macrophytes for removing atrazine from aqueous solution. *Planta Daninha*, v. 29, p. 1137-1147, 2011.
- HAYES, T.B.; KHOURY, V.; NARAYAN, A.; NAZIR, M.; PARK, A.; BROWN, T.; ADAME, L.; CHAN, E.; BUCHHOLZ, D.; STUEVE, T.; GALLIPEAU, S. Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). **PNAS**, v. 107, n. 10, 2010, p. 4612–4617.
- ECKENFELD, W.W.; BOWERS, A.R.; ROTH, J.R. **Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties.** Lancaster: Ed. Technomic Publication, 1997, p. 449.
- FIOCRUZ, Fundação Oswaldo Cruz. Disponível em: <http://portal.fiocruz.br/pt-br>. Acesso em: mar. 2015.
- INPI, Instituto Nacional de Propriedade Intelectual. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/portal/>. Acesso em: maio 2014.
- INTERFARMA. **Da bancada ao Mercado Guia prático para inovação farmacêutica.** 1. ed. Belo Horizonte: Ed. Biomina Brasil, p. 77, 2009.
- JAVARONI, R. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M.O.O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, v. 22, n.1, p. 58-64, 1999.
- JENKINS, D.; RICHARD, M.G.; DAIGGER, G.T. **Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming.** 3 ed. England: Ed. Lewis Publishers, 2003.
- JÚNIOR, R.P.S.; SILVA J.P. Potencial de contaminação de água subterrânea por pesticidas na bacia do Rio Dourados, MS. *Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente*, v.17, p.106, 2007.
- KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBREDÁ, A.; POSTIGO, C.; GARRIDO, T.; FRAILE, J.; DE ALDA, M.L.; BARCELÓ, D. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). *Science of the Total Environment*, v. 470, p. 10871098, 2014.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.
- MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento

de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p.198-205, 2007.

JMARZANO, F. M. **Políticas de inovação no Brasil e nos Estados Unidos: a busca da competitividade – oportunidades para a ação diplomática**. Brasília: Fundação Alexandre de Gusmão, p. 304, 2011.

MENEZES, C.T.; HELLER, L. Proposta de metodologia para priorização de sistemas de abastecimento de água para a vigilância da presença de agrotóxico. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005.

MOREIRA, J.C.; PERES, F.; SIMÕES, A.C.; PIGNATI, W.A.; DORES, A.C.; VIEIRA, S.N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, p. 1557, 2012.

MORENO, J.L.; ALIAGA, A.; NAVARRO, S.; HERNANDEZ, T.; GARCIA, C. Effects of atrazine on microbial activity in semiarid soil. **Applied Soil Ecology**, v. 35, p. 120-127, 2007.

NIKOLINA, U. K.; COLIN, S.; FABRICE, M.L. Evolution of atrazine-degrading capabilities in the environment. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 96, p. 1175–1189, 2012.

PEREIRA, P.M.; TEIXEIRA, R.S.S.; OLIVEIRA, M.A.L.; SILVA, M.; FERREIRA-LEITÃO, V.S. Optimized Atrazine Degradation by *Pleurotus ostreatus* INCQS 40310: an Alternative for Impact Reduction of Herbicides Used in Sugarcane Crops. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. 01, p. 02-08, 2013.

REBECCA, L. D.; FRANCES, R. P.; CÉLINE, B.; AMMAR, S. Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling

rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). **Environmental Pollution**, v. 189, p. 134–142, 2014.

RITTER, W. F.; Pesticide contamination of ground water in the United States - a review. **Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes Impact Factor & Information**, v. 25, n. 1, p. 1-29, 1990.

SCHMIDT, P.; WESCHSLER, F.S.; NASCIMENTO, J.S. Tratamento do Feno de Braquiaria pelo fungo *Pleurotus ostreatus*. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 32, n. 6, p.1866-1871, 2003.

SILVA, C. R.; GOMES, T. F.; ANDRADE, G. C. R. M.; MONTEIRO, S. H.; DIAS, A. C. R.; ZAGATTO, E. A. G.; TORNISIELO, V. L. Banana Peel as an Adsorbent for Removing Atrazine and Ametryne from Waters. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 10, p. 2358-2363, 2013.

SINDIVEG. Sindicato Nacional da Indústria de produtos para defesa vegetal. Disponível em: <<http://www.sindiveg.org.br/>>. Acesso em: fev. 2015.

USEPA. US Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: maio 2015.

WEB OF SCIENCE. Disponível em: <<http://appswebofknowledge.ez106.periodicos.capes.gov.br/>>. Acesso em: maio 2015.

WORD BANK. **Research and development expenditure (% of GDP)**. United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization (UNESCO) Institute for Statistics. Disponível em: <<http://data.worldbank.org/indicator/GB.XPD.RSDV.GD.ZS>>. Acesso em: maio 2014.

NOVAS NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS À REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

(aprovadas pelo Conselho Editorial em 14 de setembro de 2014)

A Revista de Química Industrial (RQI) publica artigos técnico-científicos relacionados à área industrial e à pesquisa, desenvolvimento e inovação (P&D&I), inclusive o desenvolvimento de técnicas analíticas. Também publica resenhas de livros e outros tópicos das áreas de engenharia química e da química industrial.

Serão aceitos estudos de caso quando contribuírem para aumentar o entendimento acerca de aspectos como riscos à saúde, impactos ambientais, ecoeficiência, emprego de novos materiais etc.

São também bem-vindos artigos versando sobre Educação e História da Química que estabeleçam um elo com a área industrial.

INSTRUÇÕES GERAIS

a) A submissão de um artigo à RQI implica que ele não foi previamente publicado, salvo na forma de resumo ou parte de um trabalho acadêmico (monografia, dissertação, tese), não está sendo submetido simultaneamente a outra revista e não será submetido futuramente, caso aceito para publicação na RQI. Subentende-se que o autor responsável pela submissão tem o consentimento dos demais coautores e das respectivas instituições a que pertençam. Os autores ficam desde já cientes de que todos os direitos autorais do artigo submetido pertencerão à Associação Brasileira de Química, caso o mesmo seja aceito para publicação.

b) Os artigos poderão ser escritos em Português ou Inglês. No caso de artigos em língua inglesa, o texto que não possuir qualidade mínima apropriada a uma publicação em periódico será devolvido aos autores.

c) Todos os artigos devem ser digitados em fonte Arial corpo 11, espaçamento 1,5 entre linhas, margens 2,5 cm e alinhamento justificado. O arquivo deve estar em um dos formatos .doc, .docx ou .rtf e não pode conter qualquer tipo de marcação.

d) A primeira página deverá conter na parte superior o título do artigo (em português e inglês), os nomes completos dos autores e suas respectivas instituições de vínculo (nome e endereço completo, incluindo cidade, estado e país). O autor responsável pelo artigo deve incluir um e-mail de contato. A seguir, deverá constar o resumo, limitado a 150 palavras, três palavras-chave (separadas por vírgulas) e a tradução de ambos para a língua inglesa (abstract, keywords). O resumo deve citar sucintamente o propósito do artigo, os resultados mais relevantes e as conclusões principais.

e) Os artigos submetidos devem enquadrar-se em uma das categorias abaixo:

Artigo completo: refere-se a estudos completos e inéditos. Deve ser estruturado de acordo com a ordem: Introdução - Materiais e métodos - Resultados e discussão – Conclusões – Agradecimentos - Referências.

Comunicação: também se refere a estudo inédito, mas com uma quantidade reduzida de dados experimentais que, contudo, possuem impacto significativo para justificar uma publicação.

Nota técnica: seção destinada à divulgação de métodos analíticos, técnicas laboratoriais ou industriais e aparelhagens desenvolvidas pelos autores do artigo. Deve seguir a mesma estrutura apresentada para os artigos completos.

Revisão: serve à divulgação do estado da arte de uma determinada área da química pertinente ao escopo da RQI.

Opinião: pesquisadores e profissionais renomados de uma determinada área da química abrangida pela RQI podem, a exclusivo convite do Editor, ser convidados a redigir um artigo versando sobre pontos específicos de suas áreas, tais como: política industrial, perspectivas econômicas, mercado de trabalho, investimentos em P&D&I etc.

Para a preparação de seu artigo, a íntegra das normas de submissão pode ser consultada acessando <http://www.abq.org.br/rqi/instrucoes-para-submissao-de-artigos-tecnicos-cientificos.html>.