

ÍNDICE

- 22** **Avaliação do desempenho de compostos fenólicos verdes como inibidores para a indústria de petróleo**

Evaluation of the performance of green phenolic compounds as inhibitors for oil industry

- 34** **Uso de nanopartículas de prata para avaliação da eficácia antimicrobiana nos sistemas de tratamento de água e efluentes em substituição aos produtos clorados**

Use of silver nanoparticles to evaluate the antimicrobial efficacy in water treatment systems and wastewater to replace chlorinated products

- 42** **Adsorção de zinco (II) e cobre (II) utilizando como adsorvente a borra de café**

Zinc (II) and copper (II) adsorption using coffee grounds as adsorbent

- 52** **Tratamento de efluente de indústria cosmética via reagente de fenton**

Treatment of cosmetic industry wastewater via fenton reaction

- 69** **Investigação da atividade antiacetilcolinesterase em méis de *Apis mellifera* oriundos dos Estados do Ceará e Piauí**

*Investigation of antiacetylcholinesterase activity in *Apis mellifera* honeys from Ceará and Piauí States*

Avaliação do desempenho de compostos fenólicos verdes como inibidores para a indústria de petróleo

Evaluation of the performance of green phenolic compounds as inhibitors for oil industry

**Luana Barros Furtado, Rafaela da Conceição Nascimento,
Maria José O. C. Guimarães, Peter R. Seidl***

Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

**e-mail: pseidl@eq.ufrj.br*

Submetido em 07/07/2016; Versão revisada em 27/10/2016; Aceito em 10/11/2016

Resumo

Os inibidores de corrosão tem sido muito empregados na indústria de petróleo, no entanto os inibidores sintéticos vem sendo substituídos pelos chamados inibidores verdes, pois estes apresentam menor toxidez e são obtidos de fontes renováveis. Neste trabalho, foram desenvolvidas formulações orgânicas inibidoras de corrosão a partir de subproduto da indústria da castanha de caju. Primeiramente, foram realizados experimentos para avaliar a interação do produto bruto e de seus princípios ativos isolados (obtidos após destilação à vácuo) com solventes orgânicos. Os princípios ativos foram usados em 10 formulações distintas estabilizadas em fluido ácido orgânico. As eficiências das formulações foram avaliadas empregando ensaios de perda de massa a 60 e 80°C, utilizando aços carbono e inoxidável. Os materiais foram analisados em microscópio óptico, e os princípios ativos foram caracterizados por FTIR, TGA e ¹H-RMN. O melhor desempenho foi observado nos inibidores cujo princípio ativo é o resíduo da destilação do LCC técnico.

Palavras-chave: inibidores verdes, formulações orgânicas, perda de massa

Abstract

Corrosion inhibitors have been largely used in the oil industry, however synthetic inhibitors have been substituted for the green inhibitors as these ones are less toxic and are obtained from renewable sources. In this work, corrosion inhibiting organic formulations were created from a byproduct of cashew nut's industry. At first, experiments were done to evaluate the interaction of the crude product and its fractions (obtained after vacuum fractional distillation) with organic solvents. The active principles were used in 10 different formulations that were stabilized in an organic fluid with acidic characteristics. The efficiencies of the formulations were evaluated through weight loss measurements at 60°C and 80°C, using low carbon and stainless steels. The materials were examined by optical microscopy, and the active substances were characterized by FTIR, TGA and ¹H-NMR. The most effective inhibitors are those whose active substances are the distillation residue of the crude product.

Keywords: green inhibitor, organic formulations, weight loss

INTRODUÇÃO

Na indústria de óleo e gás, estruturas metálicas presentes em equipamentos sejam válvulas, árvores de natal ou tubulações, sofrem ataques corrosivos constantes em todas as etapas, da extração e refino até o transporte e armazenagem. Isso ocorre devido a uma grande variedade de ambientes e agentes corrosivos presentes nessa indústria (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

Esse setor deve minimizar os custos diretos e indiretos ocasionados pela corrosão pelo uso de métodos de proteção e processos de remoção de agentes potencialmente corrosivos, uma vez que a produção de óleo e gás, bem como de derivados, deve ser contínua a fim de suprir as demandas do mercado e retornar o elevado custo do investimento (ABRACO, 2015; GENTIL, 1982).

Além dos problemas causados pela exposição a esses meios, existem atividades, como a decapagem ácida e estimulação de poços que utilizam soluções ácidas para fins industriais e que comprometem as estruturas metálicas (GENTIL, 1982; RAJEEV, SURENDRANATHAN e MURTHY, 2012). Uma das operações de estimulação de poços muito empregada, consiste na acidificação da matriz rochosa aumentando a permeabilidade do poço e conseqüentemente sua produtividade, sendo, portanto, um artifício tecnológico importante (GOMES, 2011; THOMAS, 2001).

Devido à utilização de soluções ácidas nas operações de estimulação, processo este agravado por operações a altas temperaturas, associado aos diversos ambientes e agentes corrosivos intrínsecos, faz-se necessária a utilização de métodos de mitigação da corrosão (FURTADO, 2015). Um dos métodos mais eficientes e empregados é o uso de inibidores. Os inibidores de corrosão são substâncias que ao serem adicionadas ao meio corrosivo reduzem, retardam ou impedem as reações de corrosão, sejam elas nas fases gasosas, aquosas ou oleosas. A eficiência de

proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas, bem como da severidade do meio. Os mecanismos de atuação destes inibidores se baseiam na formação de uma barreira ou filme na superfície do material, e na alteração do meio corrosivo, tornando-o menos agressivo (ROCHA, 2013).

A elaboração de um novo inibidor implica em pesquisas de alto grau de complexidade e entre as variáveis envolvidas estão: número elevado de substâncias orgânicas com potencial para serem utilizadas nas formulações; escolha de substâncias cujos princípios ativos apresentem eficiência de inibição de corrosão comprovada para diferentes aços; estudo de efeitos sinérgicos ou antagônicos; estabilidade da formulação no fluido; e distribuição homogênea no fluido de acidificação (FURTADO, 2015).

Os inibidores podem ser classificados quanto ao comportamento em anódicos, catódicos e de adsorção. Alguns fatores influenciam a eficiência destes inibidores, como: concentração e volume de inibidor, temperatura, estrutura, pH, velocidade de escoamento, solubilidade, composição do fluido, características do substrato em que vai aderir, tempo de interação entre o inibidor e o substrato e outros (NABI e HUSSAIN, 2012; NEGM, YOUSEF e TAWFIK, 2013; SANYAL, 1981).

Os inibidores de adsorção apresentam em sua estrutura heteroátomos como enxofre, nitrogênio ou oxigênio, os quais adsorvem sobre a superfície metálica por possuírem elevada densidade eletrônica, funcionando como doadores de elétrons, enquanto que o metal é o receptor. Além dos heteroátomos, fatores como tamanho da molécula, comprimento da cadeia lateral, presença de insaturações e aromáticos também influenciam na proteção do material (ALSABAGH et al., 2015).

Alguns trabalhos relataram que a adsorção de compostos heterocíclicos, como anéis aromáticos ocorre em paralelo à superfície. Essa planaridade de compostos heterocíclicos associada a presença de

heteroátomos com pares de elétrons isolados são características importantes que determinam a adsorção dessas moléculas sobre a superfície. Devido à adsorção sobre a superfície, essas moléculas podem bloquear sítios ativos do metal, e assim, reduzir a taxa de corrosão (RAJEEV, SURENDRANATHAN e MURTHY, 2012).

Os inibidores sintéticos apresentam características estruturais favoráveis a adsorção, mas podem causar problemas ambientais. Devido às regulações ambientais crescentes, aliadas à preocupação com os prejuízos causados ao meio ambiente, estes inibidores vêm sendo substituídos pelos inibidores de fontes renováveis. Os inibidores verdes se apresentam como alternativas interessantes, e devem ser ambientalmente e ecologicamente aceitáveis; os produtos de plantas devem ser de baixo custo, devem estar prontamente disponíveis e ser de fontes renováveis. Esses inibidores verdes podem ser obtidos a partir de extratos de sementes (SINGH E QURAIISHI, 2015), frutos (UMOREN, GASEM e OBOT, 2015), folhas (FOUDA, ETAIW e ELNGGAR, 2014), casca de frutas (ODEWUNMI, UMOREN e GASEM, 2015) e outros.

Nesse sentido, o líquido da casca da castanha de caju, conhecido como LCC, foi o foco deste trabalho com o objetivo de se obter formulações inibidoras. Esse produto natural apresenta em sua composição compostos fenólicos com cadeia lateral alquílica extensa e insaturada, representando um potencial como inibidor de corrosão devido a elevada densidade eletrônica associada à presença de aromáticos (MAZZETTO e LOMONACO, 2009). Essas características estruturais permitem agregar valor a este subproduto, em conjunto com o desenvolvimento de produtos com menor impacto ao meio ambiente e a saúde humana.

PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados neste trabalho como

princípios ativos estão especificados na Tabela 1.

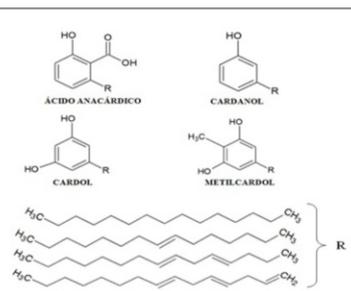
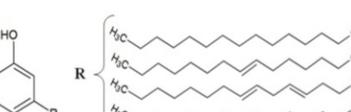
Destilação do LCC

As destilações fracionadas foram conduzidas a pressão constante de 100 mmHg ($13 \cdot 10^3$ Pa), na faixa de 200-300 °C, por 4 horas.

Caracterização dos princípios ativos

Cardanol hidrogenado (SIGMA-ALDRICH, 95,8% por espectrometria de massas), cardanol destilado, LCC (teor de cardanol 86,7% por CG-MS) e o resíduo da destilação foram caracterizados por FTIR em equipamento Perkin Elmer Instruments, Spectrum One FT – IR Spectrometer com varredura de $4.000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, n° de scans de 5, resolução de 4 cm^{-1} com acessório de reflectância total atenuada (ATR); e Termogravimetria (TGA/DTG) em analisador termogravimétrico (TGA) da TA Instruments, modelo Q500 TGA, no intervalo de 25 °C a 1000 °C, à razão de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de N_2 de 30 mL/min.

Tabela 1
Especificações e Estruturas dos principais constituintes dos princípios ativos

Princípios ativos	Principais Constituintes
LCC	 <p>ACIDO ANACÁRDICO</p> <p>CARDANOL</p> <p>CARDOL</p> <p>METILCARDOL</p>
Cardanol hidrogenado	
Cardanol destilado	

Avaliação da estabilidade do LCC em fluido ácido

Testes empregando 0,1% de LCC em solução de ácido clorídrico 15% foram realizados para

verificar a possibilidade de aplicação direta do LCC em fluido ácido. Além do princípio ativo e da solução ácida, utilizou-se um tensoativo comercial, Renex 150, e a concentração deste foi variada de 0,03% a 0,27%.

Influência do tipo de solvente orgânico na solubilidade do LCC

Os solventes orgânicos foram selecionados de acordo com a polaridade e potencial para solubilizar os constituintes do princípio ativo, na proporção 1:1 princípio ativo:solvente. Os solventes testados foram: ciclohexanona (PA, grau de pureza 99,0%), glicerina comercial, álcool isoamílico (PA, grau de pureza 98,5%), butilglicol (PA, grau de pureza 99,0%), álcool propílico (PA, grau de pureza 99,5%) e etanol (PA, grau de pureza 95,0%). Para proporcionar maior interação entre as fases, os balões foram mantidos em banho de ultrassom por 20 minutos e mantidos em repouso até 24 horas. A estabilidade das misturas, em meio aquoso contendo 15% de ácido clorídrico, foi verificada após o período de repouso.

Preparo das formulações contendo diferentes princípios ativos

Após a avaliação da solubilidade do LCC em solventes orgânicos isolados, foram desenvolvidas blendas homogêneas com os solventes orgânicos mais eficientes. Estes solventes foram combinados dois a dois e adicionados ao princípio ativo na proporção 1:2:2 para obtenção de misturas estáveis. Posteriormente, uma alíquota de 0,05g da mistura foi adicionada ao balão volumétrico contendo solução de ácido clorídrico 15%. Após 24 horas a estabilidade das formulações em fluido ácido foi verificada e somente aquelas que apresentaram boa solubilidade do princípio ativo e estabilidade no fluido foram selecionadas para os ensaios de perda de massa. Esses testes foram realizados com os seguintes princípios ativos: LCC, cardanol destilado, cardanol hidrogenado e resíduo da destilação.

Preparo dos corpos de prova

Corpos de prova de aço baixo carbono e inoxidável com dimensões de 8x20x5 cm, com orifício central foram utilizados em ensaios de perda de massa de acordo com as normas ASTM G1 (1990) e G31 (1972). Composição (%) do aço baixo carbono: C- 0,280; Mn-1,220; Si-0,280; P-0,016; S-0,002; Ni-0,010; Mo-0,110; Fe- 98,1. Composição (%) do aço inoxidável martensítico 13Cr: C- 0,13; Mn-0,71; Si-0,32; P-0,021; S-0,001; Cr-14,03; Ni-0,12; Mo-0,001; Cu-0,005; Fe- 84,7.

Os corpos de prova foram polidos com lixas de granulometria 200, seguida de 400 e 600, e então lavados com água destilada, álcool e acetona. Após este procedimento, foi efetuada a etapa de limpeza química, sendo os de aço carbono em banho ultrassom por 10 minutos com acetona, e os de aço inoxidável em solução de ácido nítrico 25% (v/v) por 5 minutos. Após este procedimento, os corpos de prova foram secos e pesados.

A composição (% m/v) do meio orgânico ácido usado nos ensaios gravimétricos foi: ácido acético (5%), ácido fórmico (8%) e inibidor (1%). Todos os reagentes são da VETEC Química Fina Ltda e apresentam grau de pureza superior a 85%.

Ensaio gravimétricos

A corrosão uniforme foi avaliada pela perda de massa dos materiais metálicos imersos no meio ácido, adicionados dentro de autoclaves cilíndricas de aço inox 316 revestidas internamente com teflon. Foram adicionados 250 mL da solução teste às autoclaves contendo duplicatas dos corpos de prova totalmente imersos na solução. As autoclaves foram colocadas em estufas nas temperaturas dos ensaios, 60° ou 80°C, mantidas estáticas por 24 horas. Para determinar as taxas de corrosão, os corpos foram removidos após o ensaio, limpos com água destilada, álcool e acetona, e pesados em balança digital com precisão de 0,1 mg. Após a pesagem, os corpos foram analisados em microscópio óptico, e em seguida, foi realizada

a decapagem. A solução usada na decapagem do aço carbono foi a solução de Clark, enquanto que a do aço inoxidável foi solução de ácido nítrico 15% (v/v). A taxa de corrosão foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(K * W)}{(A * T * \rho)} \quad (1)$$

Onde K é uma constante ($\text{mpy}=3.45*10^6$; $\text{mm ano}^{-1}=87600$), W é a perda de massa (g), A é a área do corpo de prova (cm^2), T é o tempo de exposição (horas) e ρ é a densidade do aço (g cm^{-3}). A eficiência das formulações foi calculada pela Equação 2:

$$\eta\% = \frac{\text{Taxa de corrosão (Br)} - \text{Taxa de corrosão (Inib)}}{\text{Taxa de corrosão (Br)}} * 100 \quad (2)$$

Onde Taxa de corrosão (Br) é a taxa obtida nos ensaios sem inibidor, e Taxa de corrosão (Inib) é a taxa obtida nos ensaios com inibidor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos princípios ativos

O espectro de FTIR do LCC técnico (Figura 1) se mostrou muito similar ao do cardanol hidrogenado (Figura 2) devido à presença de deformação axial da hidroxila, aromáticos e cadeia carbônica lateral em ambos. No entanto, pelo fato do cardanol presente no LCC ser majoritariamente insaturado, associado a traços de outros compostos como cardol, ácido anacárdico e 2-metil-cardol, foram observadas bandas, no espectro de LCC, referentes a insaturações na cadeia lateral em 992 e 911 cm^{-1} , e anéis aromáticos orto-substituídos em 722 cm^{-1} , as quais não apareceram no espectro de cardanol hidrogenado, como já seria esperado. Além disso, a banda da hidroxila ficou menos definida

devido a possibilidade de mais interações no ambiente em que está inserida.

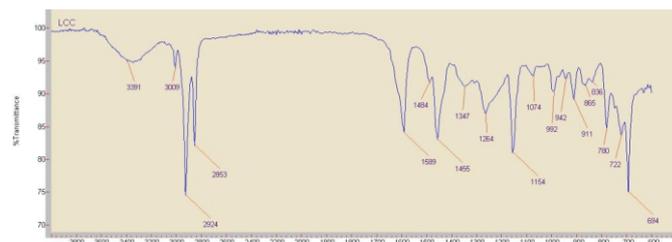


Figura 1: Espectro de FTIR do LCC técnico

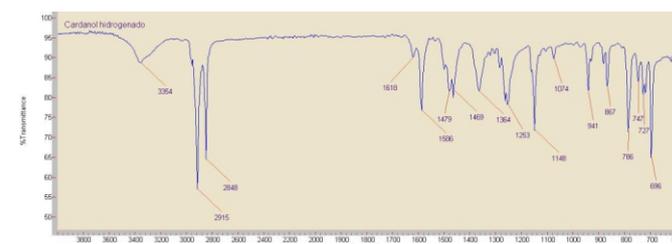


Figura 2: Espectro de FTIR do Cardanol Hidrogenado

O espectro de $^1\text{H-RMN}$ do LCC técnico (Figura 3) apresenta uma grande variedade de sinais, o que é coerente por se tratar do produto bruto e corrobora com a técnica de FTIR. Em 1,301 ppm há picos referentes aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral; entre 1,56 e 1,57 ppm relacionado aos hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia alifática; entre 2,01 e 2,03 ppm devido aos hidrogênios alílicos; em 2,53 ppm referente aos prótons benzílicos ligados ao anel; multipletos em 2,77-2,78 ppm de grupos metilênicos bis-alílicos; entre 5,34 e 5,42 ppm relacionado ao deslocamento químico dos hidrogênios das olefinas não terminais; entre 4,97 e 5,03 ppm relativo ao hidrogênio da hidroxila fenólica; e entre 6,66 e 7,23 ppm picos referentes aos hidrogênios ligados ao anel aromático em posições orto, para e meta.

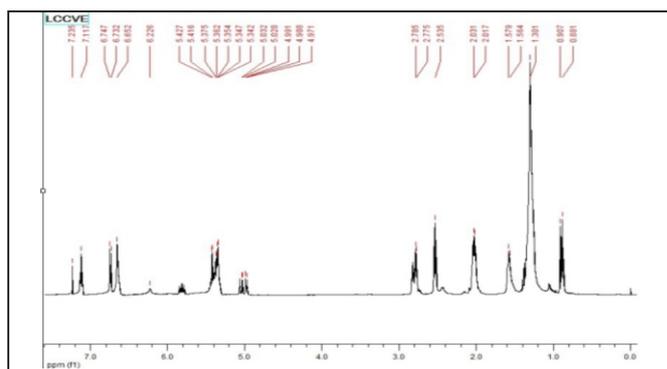


Figura 3: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do LCC técnico

O espectro de ^1H -RMN do cardanol hidrogenado (Figura 4), assim como o de FTIR, é bastante similar ao LCC, exceto pela ausência de picos referentes aos hidrogênios alílicos, bis-alílicos e das olefinas.

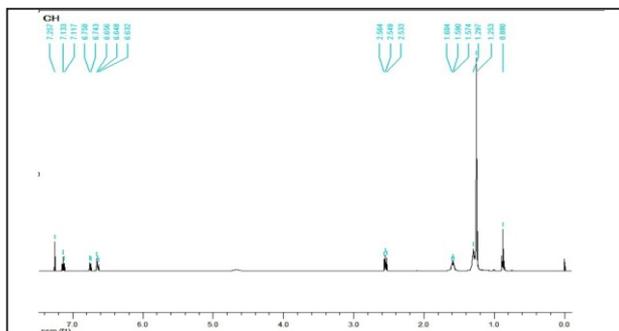


Figura 4: Espectro de ^1H -RMN do cardanol hidrogenado

A análise termogravimétrica mostrou que o LCC (Figura 5) apresentou dois eventos térmicos, o primeiro a 265,8 °C e o segundo a 449,44 °C. O primeiro evento foi mais intenso que o segundo, e provavelmente está associado à decomposição do componente majoritário, o cardanol. A massa residual de 4% está relacionada a substâncias inorgânicas como sais não degradáveis em ambiente inerte (N_2). Enquanto que as curvas térmicas de TG do cardanol hidrogenado (Figura 6) mostraram somente um evento térmico, e a perda de massa foi total, não restando resíduo. Além disso, a temperatura do evento foi de 248 °C, o que indica que o cardanol hidrogenado é menos estável que o LCC, já que este foi decomposto em temperatura inferior. A degradação total da amostra de cardanol hidrogenado não foi observada na amostra de LCC, devido as impurezas presentes nesta última.

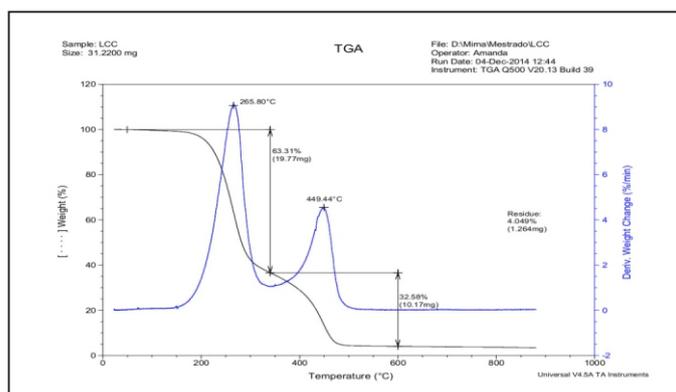


Figura 5: Curvas térmicas de TG do LCC técnico

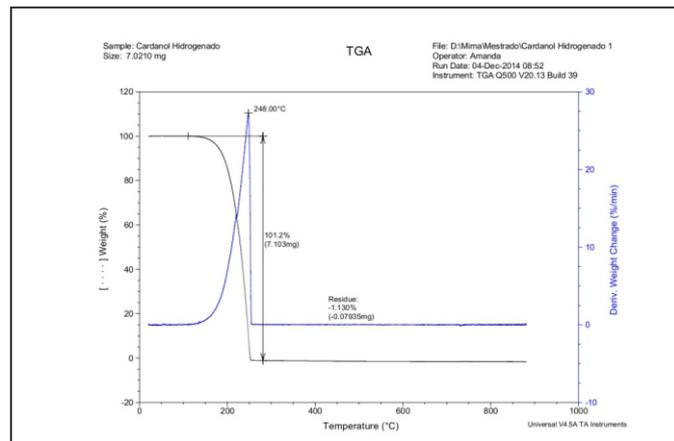


Figura 6: Curvas térmicas de TG do cardanol hidrogenado

O espectro de FTIR do resíduo da destilação (Figura 7) apresentou algumas bandas comuns aos espectros do cardanol hidrogenado e do LCC, como: deformações axiais de ligações C-H de carbonos sp^3 entre 2848 e 2853, e 2915 e 2924 cm^{-1} ; deformação axial C=C em anel aromático em 1456 e 1586 cm^{-1} ; e deformações angulares de hidrogênios em anéis aromáticos meta-substituídos em 694, 696, 747 e 780 cm^{-1} . No entanto, não existem bandas referentes a deformação axial de hidroxila e deformação axial C-O do fenol. Destaca-se a presença da banda referente a anéis orto substituídos em 779 cm^{-1} , bem como uma banda bastante intensa referente a anéis policondensados em 890 cm^{-1} .

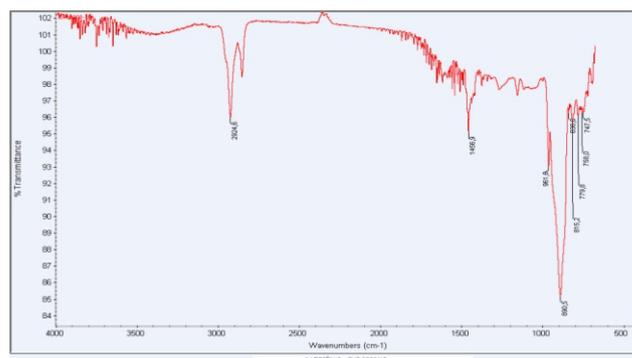


Figura 7: Espectro de FTIR do resíduo da destilação

O espectro de ^1H -RMN (Figura 8) do resíduo também se mostrou diferente em relação aos demais, com a intensificação do sinal relativo aos hidrogênios alifáticos da cadeia lateral, em 1,25 ppm, assim como os sinais entre 1,57 e 1,58 ppm,

relativos aos hidrogênios dos grupos metílicos da cadeia alifática, e redução do pico entre 2,49 e 2,58 ppm relacionado aos prótons benzílicos ligados ao anel. Além disso, os sinais em 5,3 ppm relativo aos hidrogênios das olefinas não aparecem nesse espectro, o que indica uma menor presença de compostos com cadeia lateral insaturada no resíduo.

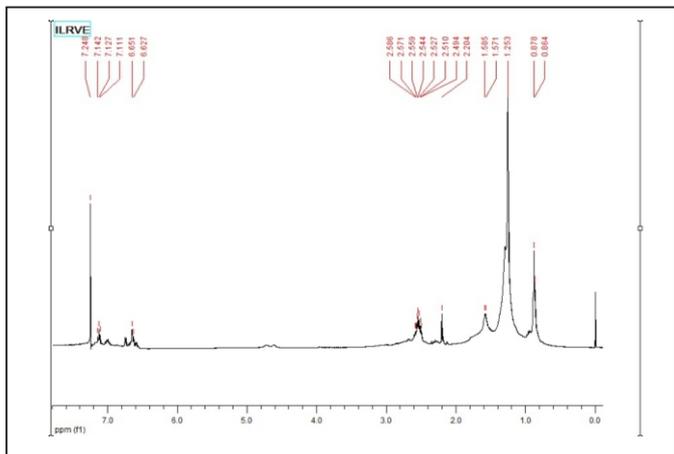


Figura 8: Espectro de ¹H-RMN do resíduo da destilação

Dessa forma, é possível que o aquecimento durante a destilação tenha promovido a cisão das cadeias olefinicas laterais e ramificação de cadeias alquílicas, o que é confirmado pelo aumento na intensidade dos picos de hidrogênios gama, e ausência de hidrogênios de olefinas, já que as insaturações nas cadeias laterais são instáveis e favoráveis a cisão. Além disso, ocorreu a condensação dos núcleos aromáticos, levando a formação de compostos de maior massa molecular, devido a ausência de bandas referentes a deformação axial da hidroxila e deformação axial C-O do fenol, e aparecimento de banda de anéis policondensados associado a redução na intensidade dos picos de prótons benzílicos ligados ao anel.

A análise termogravimétrica do resíduo (Figura 9) apresenta dois eventos térmicos, com temperaturas um pouco inferiores as do LCC. A massa residual foi superior a gerada na análise de LCC, o que é mais um indicativo da presença de uma mistura de moléculas poli-aromatizadas resistentes a

degradação térmica nas condições de análise empregadas.

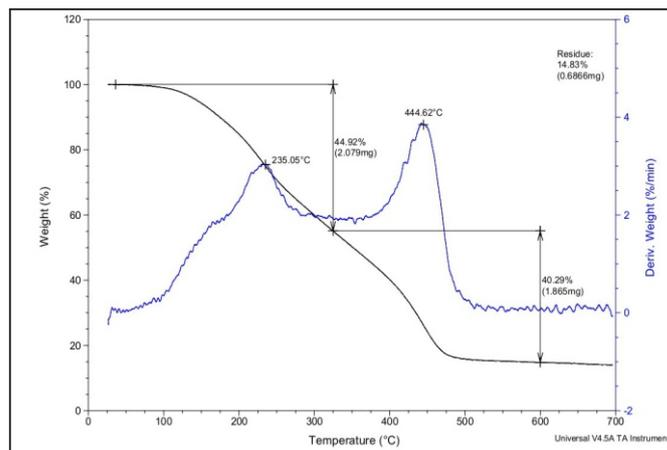


Figura 9: Curvas térmicas de TG do resíduo da destilação

Avaliação da estabilidade do LCC em fluido ácido

A estabilização direta do LCC em fluido ácido não foi efetiva em toda a faixa de tensoativo etoxilado (RENEX) utilizado. O princípio ativo é bastante viscoso o que dificultou sua dispersão no fluido ácido.

Influência do tipo de solvente orgânico na solubilidade do LCC

Todos os seis solventes utilizados na solubilização do LCC foram aparentemente eficientes, não havendo formação de precipitado. No entanto, ao se adicionar uma alíquota das misturas (LCC + solvente) no fluido ácido, somente três apresentaram desempenho satisfatório na manutenção da solubilização do LCC no meio.

Influência da combinação de solventes orgânicos na solubilidade/estabilidade dos princípios ativos e preparo das formulações

Os solventes de melhor desempenho foram álcool isoamílico, álcool propílico e butilglicol. Estes foram combinados para verificação da solubilidade do princípio ativo e estabilidade em fluido aquoso. Após esses testes, foram preparadas 10 formulações (Tabela 2), as quais foram utilizadas nos ensaios de perda de massa.

Tabela 2

Códigos e especificações das formulações desenvolvidas

Código de identificação	Especificação
L1	LCC + Álcool propílico + Álcool isoamílico
L2	LCC + Álcool propílico + Butilglicol
L3	LCC + Álcool isoamílico + Butilglicol
C1	Cardanol destilado + Álcool isoamílico + Butilglicol
C2	Cardanol destilado + Álcool propílico + Butilglicol
CH1	Cardanol hidrogenado + Álcool propílico + Álcool isoamílico
CH2	Cardanol hidrogenado + Álcool propílico + Butilglicol
CH3	Cardanol hidrogenado + Álcool isoamílico + Butilglicol
R1	Resíduo + Álcool propílico + Butilglicol
R2	Resíduo + Álcool isoamílico + Butilglicol

Ensaio gravimétricos

A corrosão foi avaliada pela perda de massa dos materiais selecionados. Os resultados obtidos sem adição de inibidor (Branco) apresentaram menores taxas de corrosão para o aço inoxidável devido a presença de cromo neste material, conferindo maior resistência em meio aquoso nas duas temperaturas utilizadas. As taxas de corrosão uniforme para os dois aços nos testes a 60 °C com as diferentes formulações inibidoras são exibidas na Figura 10.

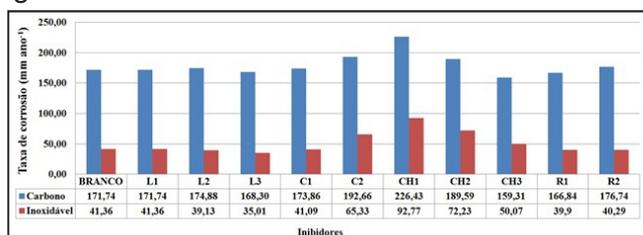


Figura 10: Taxas de corrosão (mm ano⁻¹) em meio orgânico a 60 °C

Considerando uma margem de erro de 10%, para o aço carbono somente as formulações CH3 e R1 apresentaram algum desempenho na proteção do material, mas ainda assim muito pouco expressivo. Enquanto que para o aço inoxidável,

somente L3 apresentou desempenho. As formulações com cardanol, tanto destilado como hidrogenado funcionaram como intensificadores do processo corrosivo, com exceção de CH3 para o aço carbono.

Em relação as eficiências das formulações (Figura 11) a maior eficiência global foi de 15,4%, o que limita a aplicação deste aditivo. O inibidor com pior desempenho, para ambos os aços, contém como princípio ativo cardanol hidrogenado (CH1), enquanto os melhores resultados obtidos foram com LCC (L3) para o aço inoxidável, e com cardanol hidrogenado+álcool+butilglicol (CH3) para o aço carbono. A melhora na eficiência do princípio ativo cardanol hidrogenado, em CH1 e CH3, demonstra que a mistura solvente utilizada embora não atue diretamente na proteção do material apresenta um efeito sinérgico entre os componentes. O tipo de material também influencia na interação das diferentes estruturas moleculares, como foi observado nas formulações com LCC para o aço inoxidável, e com cardanol hidrogenado para o aço carbono.

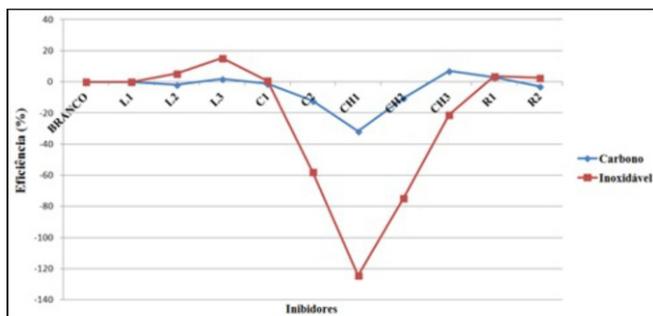


Figura 11: Eficiências das formulações inibidoras em meio orgânico a 60 °C

As taxas de corrosão obtidas a 80 °C (Figura 12) foram maiores para os dois materiais. Como já seria esperado, com o aumento da temperatura, ocorreu a intensificação do processo corrosivo.

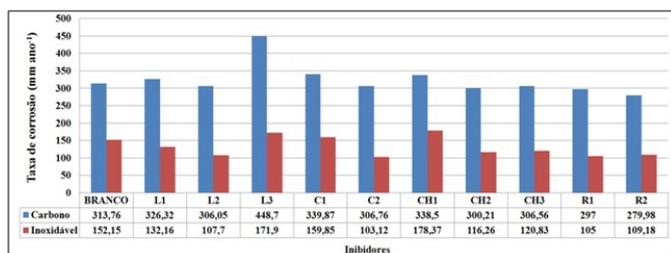


Figura 12: Taxas de corrosão (mm ano⁻¹) em meio orgânico a 80 °C

O aço carbono foi protegido por um maior número de formulações nesta condição de temperatura (L2, C2, CH2, CH3, R1, e R2). No entanto, somente as formulações cujo princípio ativo é o resíduo apresentaram desempenhos mais expressivos. Além disso, a formulação L3 funcionou de forma antagônica superando as formulações que apresentam cardanol como princípio ativo, devido a alguma degradação que ocorreu com a elevação da temperatura. Para o aço inoxidável, somente as formulações L3, C1 e CH1 não protegeram o material.

A eficiência dos inibidores (Figura 13), teve maior variação nesta condição. O aço inoxidável apresentou maior dispersão nas eficiências, com melhores resultados, embora os valores absolutos das taxas obtidas sejam piores. Este comportamento antagônico pode indicar que a adsorção dos compostos orgânicos é menor ou a película formada pode ser mais instável em alguns casos. O aço carbono foi mais influenciado pela combinação de

solventes, exibindo a melhor sinergia na mistura álcool+butilglicol. Neste material a formulação contendo LCC (L3) promoveu um aumento expressivo da corrosão (448,7 mm/ano).

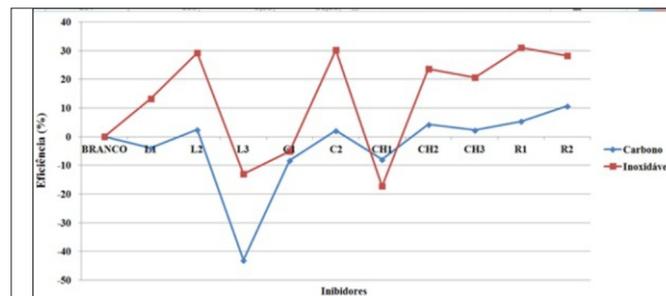


Figura 13: Eficiências das formulações inibidoras em meio orgânico a 80 °C

Os melhores desempenhos foram de R2 para o aço carbono, e R1 para aço inoxidável, enquanto que os piores foram L3 para carbono e CH1 para inoxidável.

De modo geral, as formulações baseadas em cardanol hidrogenado não protegeram os materiais, uma vez que não possuem insaturações em sua cadeia lateral, o que reduz sua densidade eletrônica, e conseqüentemente sua capacidade de adsorver sobre a superfície metálica. Já o cardanol destilado também não protegeu a superfície, porém não intensificou tanto a corrosão como o hidrogenado. O fato de o cardanol destilado apresentar insaturações na cadeia lateral aumentam sua capacidade protetora, porém por estar isolado podem ter ocorrido protonações, e quando está na mistura no LCC, está estável e promove uma maior inibição da corrosão. Em relação ao resíduo da destilação, este apresenta produtos de alta massa molecular e uma elevada adesão aos corpos de prova, além da densidade eletrônica dos aromáticos condensados, o que promove uma maior proteção dos materiais.

Análises microscópicas das superfícies

Os corpos de prova foram analisados antes e após os ensaios. A Figura 14 apresenta as análises microscópicas das superfícies dos aços carbono e inoxidável nos ensaios a 60 °C para as formulações de melhores desempenhos.

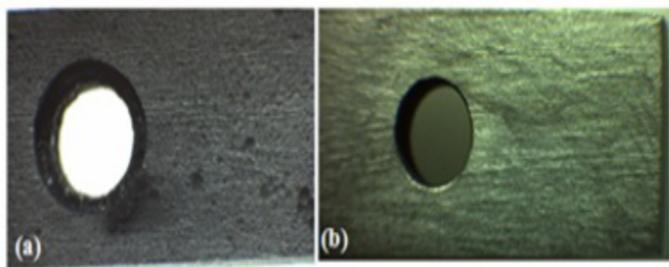


Figura 14: Corpos de prova em ensaios a 60 °C: (a) aço carbono com inibidor CH3; (b) aço inoxidável com inibidor L3

No corpo de prova de aço carbono pode-se observar a presença de alguns pites (forma de corrosão localizada em pequenas áreas da superfície metálica, produzindo cavidades de fundo anguloso, e profundidade geralmente maior que o diâmetro), enquanto no aço inoxidável não foi observada. Além disso, o maior ataque a superfície de aço carbono reflete a menor eficiência de proteção da formulação CH3 em comparação a L3. A Figura 15 mostra as superfícies dos aços nos ensaios a 80 °C para as melhores formulações.

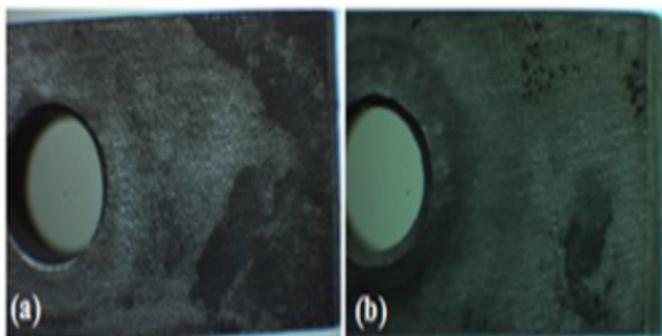


Figura 15: Corpos de prova em ensaios a 80 °C: (a) aço carbono com inibidor R2; (b) aço inoxidável com inibidor R1

A morfologia da corrosão se manteve independente da condição de temperatura. Novamente, o corpo de prova de aço carbono apresentou maior presença de pites do que o inoxidável. Além disso, pode-se verificar a presença de coloração heterogênea (escura) nos dois materiais demonstrando a forte aderência da

formulação inibidora (resíduo). Ao comparar as micrografias do aço carbono nas duas temperaturas constata-se que apesar das taxas de corrosão serem maiores na temperatura de 80 °C para ambos os aços, as superfícies não apresentaram diferenças significativas, o que reflete as maiores eficiências de proteção das formulações em ensaios a 80 °C.

CONCLUSÕES

Os solventes orgânicos avaliados de acordo com a polaridade apresentaram melhor desempenho na solubilização do princípio ativo quando combinados em proporções adequadas. O resíduo da destilação do LCC foi o princípio ativo menos solúvel, sendo necessário utilizar maiores proporções de solventes.

Os ensaios gravimétricos (perda de massa) permitiram uma avaliação do potencial de cada formulação na redução do processo corrosivo. Os dados obtidos em diferentes temperaturas indicaram um aumento do processo corrosivo com o aumento da temperatura, independente do aço utilizado.

Dentre as formulações inibidoras utilizadas para o aço carbono em ensaios a 60 °C, somente duas apresentaram desempenho positivo, porém nos ensaios a 80 °C, seis formulações mostraram eficiência, inclusive algumas que não haviam protegido os materiais nos ensaios em temperaturas inferiores. As eficiências máximas obtidas para o aço carbono, em ensaios a 60 °C e 80 °C, foram 7,23% e 10,76%, respectivamente. Em relação ao aço inoxidável, nos ensaios em temperatura mais baixa, somente uma formulação protegeu o material, enquanto que a 80 °C sete formulações apresentaram desempenho. As eficiências máximas obtidas para esse aço, a 60 °C e 80 °C foram de 15,4% e 31,08%, respectivamente.

De maneira geral, a formulação cujo princípio

ativo é o resíduo ou o LCC corresponderam aos melhores resultados de proteção dos materiais, uma vez que são substâncias com elevada densidade eletrônica, enquanto que o cardanol hidrogenado atuou como intensificador do processo corrosivo o que pode estar associado à ausência de insaturações na cadeia lateral.

A maioria dos artigos encontrados na literatura relata a eficiência de inibidores em temperaturas inferiores a 50°C, ou seja, próximas a temperatura ambiente, o que resulta em menores taxas de corrosão (FOUDA, ETAIW e ELNGGAR, 2014). Entretanto, as temperaturas avaliadas neste trabalho foram superiores, o que implica ainda na necessidade de se otimizar essas formulações para aplicação industrial. As formulações podem ter seus potenciais de inibição melhoradas pela sinergia com outros princípios ativos, aumentando consequentemente a proteção em meio ácido e em temperaturas elevadas, o que é desejável para a aplicação em fluidos de acidificação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Professor J. O. B. Carioca (UFF) pela doação do LCC, as Prof^a Ana L. N. Silva (IMA/UFRJ) e Amanda Pereira (EQ/UFRJ) pelas análises de TGA/DTG e FTIR e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

ALSABAGH, A.M.; MIGAHED, M. A.; ABDELRAOUF, M.; KHAMIS, E.A. Utilization of Green Tea as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in acidic media. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 10, p. 1855 – 1872, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G 1: Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. West Conshohocken:ASTM, 1990 (2011), 7 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND

MATERIALS. **G 31: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. West Conshohocken:ASTM, 1972 (2004), 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROÇÃO. **A corrosão**. ABRACO. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/site1/>>, acessada em 15 de Jul. 2015.

FOUDA, A. S.; ETAIW, S. H.; ELNGGAR, W. Punica Plant extract as Green Corrosion inhibitor for C-steel in Hydrochloric Acid Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 9, p. 4866 – 4883, 2014.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 2, p. 293-309, Abr. 2014.

FURTADO, L. B. **Desenvolvimento de formulações inibidoras verdes a base de compostos fenólicos para fluidos de acidificação**. 2015. 89 f. Projeto final de curso-Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

GENTIL, V. Inibidores de corrosão. In:_____. *Corrosão*. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1982, p. 212-219.

GOMES, J. S.; **O Universo da Indústria Petrolífera: da Pesquisa à Refinação**, Fundação Calouste-Gulbenkian, 2^a ed., Portugal, 2011.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.

NABI, A. S. A.; HUSSAIN, A. A. Synthesis , Identification and study of some new azo dyes as corrosion inhibitors for carbon-steel in acidic media. *Journal of Basrah Researches (Sciences)*, v. 38, n. 1. A, p. 125-146, 2012.

NEGM, N. A.; YOUSEF, M. A.; TAWFIK, S. M. Impact of Synthesized and Natural Compounds in Corrosion Inhibition of Carbon Steel and Aluminium in Acidic Media. **Recent Patents on Corrosion Science**

v. 3, n. 1, p. 1-11, 2013.

ODEWUNMI, N. A.; UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M. Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 239–247, 2015.

RAJEEV, P; SURENDRANATHAN, A. O.; MURTHY, C. S. N. Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors – A review. [Journal of Materials and Environmental Science](#), v. 3, n. 5, p. 856-869, 2012.

ROCHA, J. C. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais**. 2013. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)- COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SANYAL, B. Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments -- a review. **Progress in Organic Coatings**, v. 9, p. 165 – 236, 1981.

SINGH, A; QURAIISHI, M. A. The extract of Jamun (*Syzygium cumini*) seed as green corrosion inhibitor for acid media. [Research on Chemical Intermediates](#), v. 41, p. 2901–2914, 2015.

THOMAS, J. E.; Fundamentos da Engenharia de Petróleo, , Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 1ª ed., 2001.

UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M.; OBOT, I. B. Date palm (*Phoenix dactylifera*) leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 62, n. 1, p. 19–28, 2015.

Uso de nanopartículas de prata para avaliação da eficácia antimicrobiana nos sistemas de tratamento de água e efluentes em substituição aos produtos clorados

Use of silver nanoparticles to evaluate the antimicrobial efficacy in water treatment systems and wastewater to replace chlorinated products

¹ Antonio César Teixeira de Toledo ^a, Leticia Cristina Moraes de Souza ^b,
Flávio Gramolelli Júnior ^c, Jonny Francisco Ros de Almeida ^d

^a Instituto de Pesquisa Energética Nuclear, IPEN, Centro de Química e Meio Ambiente, São Paulo

^b Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário Padre Anchieta, UniAnchieta, Jundiaí, São Paulo

^c Coordenação de Engenharia Química, Centro Universitário Padre Anchieta, UniAnchieta, Jundiaí, São Paulo

^d Khemia Equipamentos Tecnológicos de Efluentes, Centro de Inovação, Empreendedorismo e Tecnologia do Instituto de Pesquisa Energética Nuclear, IPEN, São Paulo
acesartoledo@usp.br

Submetido em 19/08/2016; Versão revisada em 04/11/2016; Aceito em 10/11/2016

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo testar o uso de Nanopartículas de Prata em substituição aos produtos clorados comumente utilizados em Estações de Tratamento de Águas (ETA's) e Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's), com a finalidade de desinfecção e menor probabilidade de geração de THM's (Trihalometanos), subprodutos comprovadamente tóxicos e carcinogênicos. A fim de avaliar a eficácia da solução nanoparticulada de prata foram realizados testes bacteriológicos e físico-químicos. Os resultados foram satisfatórios quando comparados a ação do Hipoclorito de Sódio. O uso da solução nanoparticulada em ETA's e ETE's torna-se viável técnica e economicamente pela facilidade do uso, não formação de THM's e menor potencial corrosivo em tubulações quando comparado ao cloro inorgânico.

Palavra-Chave: nanopartículas de prata, trihalometanos, tratamento de água.

Abstract

This study aims to test the use of Silver Nanoparticles to replace chlorinated products commonly used in water treatment plants and wastewater, for the purpose of disinfection and less likely to THM's generation (Trihalomethanes), proven toxic and carcinogenic by-products. In order to assess the effectiveness of the silver nanoparticle solution they were performed bacteriological and physico-chemical tests. The results were satisfactory compared to the action of sodium hypochlorite. The use of nanoparticle solution ETA's and ETE's becomes technically and economically feasible for ease of use, no THM's training and less corrosive potential pipes when compared to inorganic chlorine.

Keyword: silver nanoparticles, trihalomethanes, water treatment.

INTRODUÇÃO

As Nanopartículas de Prata (NPP) são reconhecidas no âmbito científico como bactericidas e fungicidas, podendo ser aplicadas, por exemplo, como aditivo antimicrobiano em tratamentos de águas residuais. Vislumbrando um cenário em que as Nanopartículas de Prata possam contribuir para a melhoria na eficiência dos tratamentos de água, fundamentalmente no que se refere ao combate aos agentes patogênicos, presumidamente é possível imaginar uma água com maior qualidade do ponto de vista de saúde pública.

No início do século XX, a prata foi aprovada como agente antimicrobiano, e a partir de 1940 essa utilização caiu com a alta do uso dos antibióticos (CHOPRA, 2007; KLASSEN, 2000).

Por muitos anos a população dos EUA utilizaram solução de Nitrato de Prata a 1% nos olhos de recém nascidos a fim de prevenir infecções oculares, chamada de *Oftalmia Gonorréica*. O interesse da prata como medicamento ocorreu, em grande parte, uso de curativos impregnados com esse metal, que lentamente liberava íons para extermínio de bactérias resistentes aos antibióticos (TORTORA, FUNKE e CASE, 2002).

O uso de Nanopartículas de Prata como agente antibacteriano é relativamente novo e sua atividade tem sido estudada em diferentes campos, como na medicina para reduzir infecções, bem como prevenir colonização bacteriana em superfícies de prótese, cateteres, materiais odontológicos, indústria de alimentos em superfícies de aço inoxidável, empregadas no controle microbiano em têxteis e no tratamento de água (GUZMÁN, DILLE e GODET, 2009; FERNANDES, 2010).

Partículas de prata em dimensões maiores (micrométricas) causam a obstrução das membranas celulares, promovendo um "envenenamento por prata" conhecido por Argiria. Isto não ocorre com o uso das (NPP) em dimensões nanométricas. Essas partículas estão em baixa

concentração, e tão finamente dispersas, que podem circular pelas membranas celulares sem ocasionar danos aos organismos superiores, visto que a concentração efetiva para a atuação contra microorganismos é de 0,1 microgramas por litro (0,1µg/L) e a concentração tóxica para os seres humanos é de 10 microgramas por litro (10µg/L) (OLIVEIRA, 2006).

O tamanho formado das Nanopartículas de Prata é importante na ação antimicrobiana, pois quanto menor o tamanho maior a ação antimicrobiana. O aumento na área superficial proporciona melhor contato com as células bacterianas (KHEMIA, 2015).

As Nanopartículas de Prata em dimensões de inferiores a 200 nanômetros (<200 nm), no estado coloidal ou sólido, resultam em um maior efeito antimicrobiano quando comparadas aos sais correspondentes (ATIYEH et al, 2007). Conforme visto na figura 1, os íons de prata (Ag^+) também podem interagir com o DNA, impedindo a reprodução celular (DAMM, MUNSTEDT e ROCH, 2007).

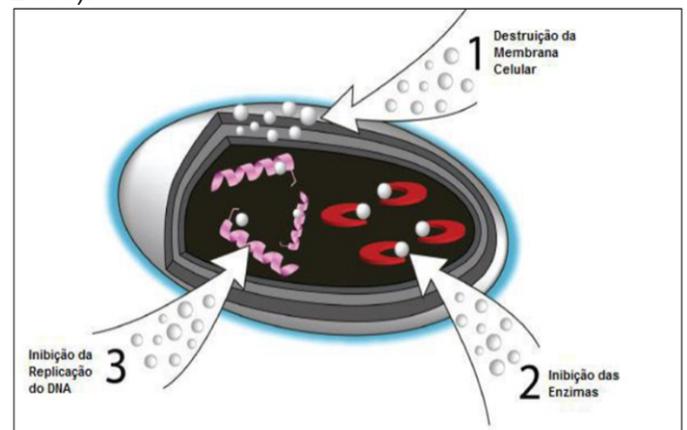


Figura 1: Representação esquemática da atividade antimicrobiana da prata. Fonte: Morones et al, 2005.

Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão das Nanopartículas de Prata produzidas pela Khemia, conforme mostra a figura 2. Essa análise foi realizada pelo Dr. Vijay K Rangari do Centro de Materiais Avançados da Universidade de Tuskegee, Tuskegee - Alabama, USA e pela Dr^a Esperidiana Moura do IPEN – SP.

relativos aos hidrogênios dos grupos metílicos da cadeia alifática, e redução do pico entre 2,49 e 2,58 ppm relacionado aos prótons benzílicos ligados ao anel. Além disso, os sinais em 5,3 ppm relativo aos hidrogênios das olefinas não aparecem nesse espectro, o que indica uma menor presença de compostos com cadeia lateral insaturada no resíduo.

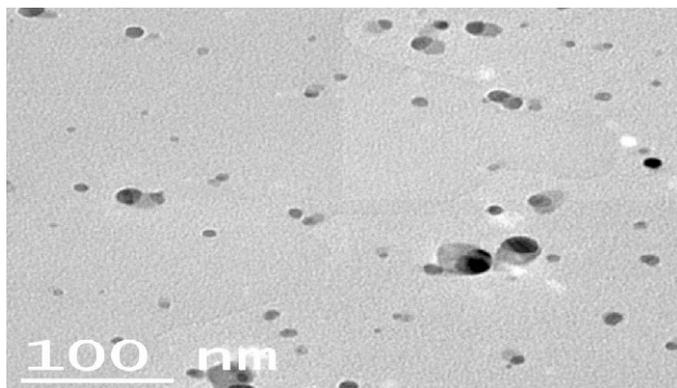


Figura 2: Microscopia Eletrônica de Transmissão das Nanopartículas de Prata. Fonte: Khemia, 2015.

A partir de 1974, quando nos EUA estudos mostraram pela primeira vez a correlação positiva entre águas de abastecimento público e câncer, várias pesquisas foram desenvolvidas, entre as quais se destaca a realizada pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA) em 113 estações de tratamento de água (ETA) (DROSTE, 1997; MACÊDO e BARRA, 2002).

De acordo com a Portaria MS no. 2.914/2011, a água potável é definida como: água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde (BRASIL, 2011).

Em estações de tratamentos de águas, o método adotado para desinfecção é a oxidação dos organismos, adicionando produtos clorados, ou na maioria das estações de tratamentos o próprio cloro. Esse método no conceito ambiental, em utilizar um agente químico leva a formação de compostos indesejáveis e nocivos a população (DROSTE, 1997).

Atualmente há dois pontos de dosagens,

classificados como pré-cloração e cloração final. A pré-cloração ocorre no início do tratamento e tem por objetivo principal auxiliar a eficiência da coagulação, realizar o controle de algas e micro-organismos e reduzir a evidência de gostos e odores. A cloração final visa garantir total desinfecção e qualidade biológica da água a ser distribuída. Ocorre após os processos de filtração (SAAE, 2006).

Trihalometanos foram encontrados em todas as ETA's que utilizavam derivados clorados nos processos de desinfecção (BELLAR, LICHTENBERG e KRONER, 1974; BUN et al, 1975; BALSTER e BORZELLECA, 1982; MELNICK, 1987; MELNICK, 1989; GRAY, 1994).

A importância dos THM's em nível mundial prende-se ao fato de que, além de serem considerados carcinogênicos, são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (ácido acético clorado, haloacetoneitrilos, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas), também resultantes do processo de cloração das águas e mais perigosos que os próprios THM's (GRAY, 1994).

Os métodos convencionais de tratamento de água para a indústria e abastecimento público utilizam agentes clorados para desinfecção. Neste processo há possibilidade de formação de substâncias potencialmente cancerígenas, os conhecidos trihalometanos (THM), que se originam das reações entre o cloro e as substâncias orgânicas, os ácidos húmicos e fúlvicos, presentes na água, ou compostos como β -dicetonas e compostos semelhantes, como resorcinol. (SAMPAIO, 1989).

Os THM's poderão chegar até o homem através da: I) ingestão de água; II) Lavagem de roupas e louças; III) Durante o banho; IV) através do uso de piscinas. A inalação de clorofórmio durante um banho de ducha, por 9 minutos pode chegar a ser 6 vezes maior que a ingestão da mesma água tratada durante 24 horas (TOMINAGA e MIDIO, 1999).

Foram preparadas soluções de prata nanoparticulada em concentrações de 60 ppm utilizando método eletrolítico produzido comercialmente. Para o início dos testes de tratamento de água e posterior análises físico-químicas e microbiológicas, realizou-se a coleta de águas antes e após o processo de cloração da ETA (Estação de Tratamento de Água) e da ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) de dois municípios paulistas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Soluções nanoparticuladas de prata foram preparadas em concentrações de 60 ppm e aferidas pela diferença de potencial condutivo entre o veículo base e o produto final, obtido pelo processo eletrolítico com água ultrapura e placas de prata acopladas no interior de um reator (béquer de 2 L adaptado), vedado com o auxílio de um sustentáculo circular de teflon contendo orifícios, de tal forma que fontes de alimentação são inseridas para o fornecimento de corrente elétrica. Desta forma é produzida a solução nanoparticulada de prata, conforme a figura 3, cujo método de produção em detalhes é reservado à empresa Khemia Equipamentos Tecnológicos de Efluentes.



Figura 3: Equipamento Khemia para a obtenção das nanopartículas de prata.

Para início dos testes, realizou-se a coleta de águas antes e após o processo de cloração da ETA (Estação de Tratamento de Água) e da ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) da SABESP nos municípios de Campo Limpo Paulista-SP e Várzea Paulista-SP, com o objetivo de comparar águas em diferentes condições sem adição de agente desinfetante clorado.

Os frascos de coleta foram fornecidos pelo Laboratório da Sabesp, frascos esterilizados. Para a coleta de água clorada utilizou-se frascos contendo tiosulfato de sódio. As amostras seguiram para o Laboratório da Instituição acondicionada em caixa térmica (isopor) e mantendo refrigerada em temperaturas $<10^{\circ}\text{C}$ (gelo), iniciou-se as análises após 3h do momento da coleta.

Para as análises físico-químicas foram utilizados os seguintes equipamentos: peagâmetro (ORION 720A); termômetro (MINIPA MT-320); turbidímetro (HANNA HI-98703); Analisador de cloro residual total (POLICONTROL AP-2000); condutivímetro (POLICONTROL 3200); Jar Test (FLOCCONTROL).

Para as análises bacteriológicas foram utilizados os equipamentos: contador de colônias (Phoemix); estufa com temperatura controlada $30 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (Sppencer Scientific); capela com fluxo laminar e U.V. (Sppencer Scientific); autoclave vertical (PHOENIX Equipamentos Científicos); microscópio.

Os testes bacteriológicos foram realizadas diluições da solução nanoparticulada de prata na proporção (1:10.000) em água ultra pura, e as dosagens feitas foram de 3,5 mL para 2000 mL das amostras em Jar Test com velocidade de (40 RPM) para completa homogeneização. Realizou-se a análise bacteriológicas para a avaliação da eficiência do produto nanoparticulado pelo método Pour Plate, conforme as Normas Técnicas da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 1976, 1986, 1987, 1988), que baseiam-se no desenvolvimento de bactérias

heterotróficas em meio de cultura (Plate Count Agar), utilizando valores conhecidos do produto sob condições de tempo e temperatura controlados.

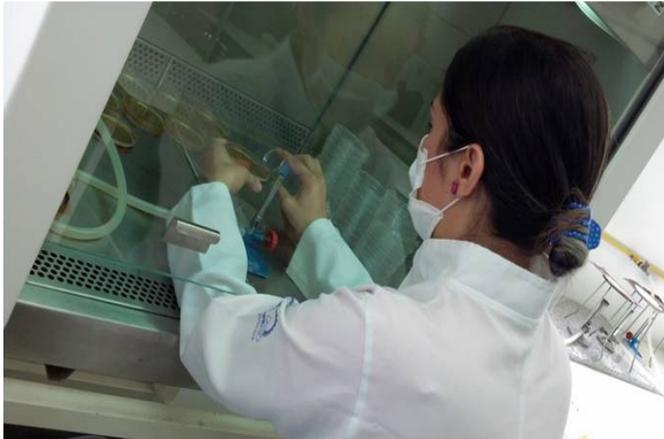


Figura 4: Plaqueamento pelo Método Pour Plate.



Figura 5: Inoculação da Amostra pelo Método Pour Plate.

Após a realização do plaqueamento dos meios de cultura, estes foram adicionados em Estufa. Utilizou-se a Estufa (Spencer Scientific) à 37°C, onde permaneceu por 48hrs até que ocorresse o crescimento dos microorganismos. As placas foram fechadas com fita adesiva com anotações do horário e data de leitura. As placas foram levadas para a estufa à $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 48 ± 3 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Contagem de Bactérias

Para amostras proveniente da ETA, pelo método Pour Plate, em adição por Superfície, observou-se uma total eliminação de atividade bacteriana com redução de 1.110 UFC/mL para 0

UFC/mL após adição da solução nanoparticulada de prata de 60 ppm, conforme a Figura 6.

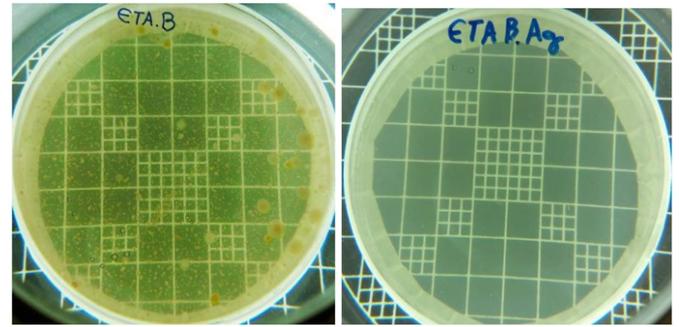


Figura 6: Amostra de Água da ETA Bruta em adição por Superfície (figura à esquerda) após adicionar a solução 60 ppm (figura à direita), redução de 1.110 UFC/mL para 0 UFC/mL.

A amostra proveniente da ETE, pelo método Pour Plate, em adição por Superfície, observou-se uma total eliminação de atividade bacteriana, com redução de 1.200 UFC/mL para 0 UFC/mL após adição da solução nanoparticulada de prata de 60 ppm, conforme a Figura 7.

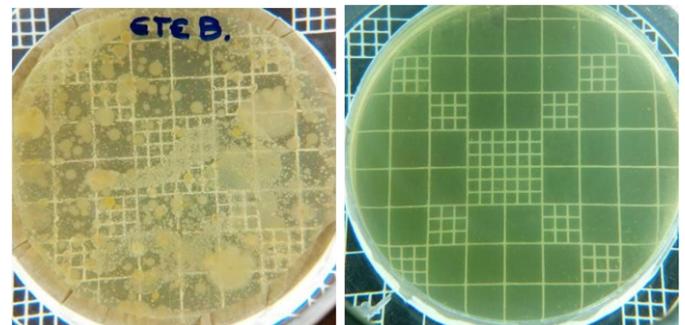


Figura 7: Amostra de Água da ETE Bruta em adição por Superfície (figura à esquerda) após adicionar a solução 60 ppm (figura à direita), redução de 1.200 UFC/mL para 0 UFC/mL.

Os resultados presuntivamente da ação antimicrobiana avaliadas na forma vegetativa em tratamentos de águas demonstraram-se satisfatórios, visto que houve eliminação total das bactérias heterotróficas. Diante dos resultados preliminares de redução bacteriana, acreditamos no potencial do produto Nanoparticulado de Prata de 60 ppm, visto que foram testados nas concentrações de 22, 44 e 90 ppm, a concentração de 60 ppm foi a de melhor desempenho antimicrobiano quando comparado ao Hipoclorito de sódio.

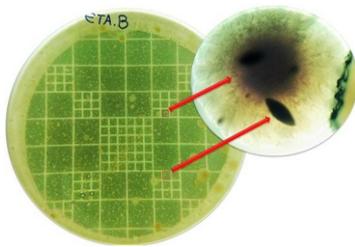


Figura 8: Análise microscópica de Placa de Petri contendo amostra de Água Bruta de ETA.

Avaliação das Análises Físico-Químicas

Os resultados das análises físico-químicas antes e após adição do produto nanoparticulado de prata, nas amostras de água da ETA e ETE, são apresentados na tabela 1.

Tabela 1
Análises Físico-Químicas.

Análises Físico-Químicas					
	Água Bruta ETA	Água ETA Clorada com Hipoclorito de Sódio	Água ETA + Solução Prata (60 ppm)	Efluente Tratado ETE	Efluente Tratado ETE + Solução Prata (60 ppm)
pH	7,38	8,05	7,12	6,84	7,92
Temperatura	21°C	20°C	21°C	24°C	23°C
Cloro Total	0,22 mg/L	4,02mg/L	0,14 mg/L	0,08 mg/L	0,02 mg/L
Turbidez	19,2 Ntu	0,96 Ntu	2,11 Ntu	24,3 Ntu	1,72 Ntu
Condutividade	1.261,2 μ S/cm	453,3 μ S/cm	60 μ S/cm	2.325,7 μ S/cm	60 μ S/cm

Vale destacar que as amostras dessas águas tiveram valores de turbidez reduzidos após a adição das Nanopartículas de Prata, o que resultou em uma significativa melhoria no aspecto da água, pois quando há excesso de cloro observa-se uma leve turvação, que tende a diminuir com aumento da temperatura e consequente dispersão do cloro no meio aquoso. Esse excesso de cloro no momento do tratamento se faz necessário justamente por conta das perdas observadas nas tubulações, do contrário o consumidor receberia uma água abaixo do valor de cloração estipulado para controle de bactérias.

CONCLUSÕES

Os testes apontaram uma redução completa para atividades bacterianas nas mostras águas de ETA e ETE, portanto conclui-se que o produto em estudo é eficiente para fins de desinfecção ao

substituir o Hipoclorito, com as seguintes vantagens: i) diminui a geração de THM's; ii) menor custo comparado aos produtos clorados; iii) não corrosivo às tubulações; iv) reduz a turbidez da água ao substituir produtos clorados; vi) pode-se testar menores dosagens de prata (piloto e grande escala) a fim de garantir um enquadramento mais seguro do ponto de vista toxicológico, e com eficiência aceitável.

Acreditamos que essa pesquisa possa estar inserida numa vertente social pois vislumbramos um cenário em que esse estudo possa contribuir para outras pesquisas de utilização da prata nanoparticulada como agente de descontaminação em locais onde os sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto são precários, ou até mesmo inexistentes. Neste sentido o produto em estudo neste trabalho tornar-se uma alternativa simples, rápida, eficiente e barata para a eliminação

de bactérias e outros microrganismos maléficos à saúde da população. Por se tratar de uma alternativa ainda não testada em grande escala, é preciso ter cautela sobre os eventuais impactos ambientais decorrentes do uso da nanopartícula de prata no meio ambiente. Não faz sentido resolver um problema e causar outro.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Instituição Centro Universitário Padre Anchieta por disponibilizar seus Laboratórios para a realização deste trabalho, ao Pesquisador Jonny Francisco Ros de Almeida, proprietário da Empresa Khemia, pelo produto nanoparticulado de prata, à Empresa Sabesp pela parceria abrindo as portas da ETA e ETE.

REFERÊNCIAS

ATIYEH, B. S.; COSTAGLIOLA, M.; HAYEK, S. N.; DIBO, S. A. Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature. **Burns**, v. 33, p. 139-148, 2007.

BALSTER, R. L., BORZELLECA, J. F. Behavioral toxicity of trihalomethane contaminants of drinking water in mice. **Environmental Health Perspectives**, v.46, p.127-136, 1982.

BELLAR, T. A., LICHTENBERG, J. J., KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. **Journal American Water Works Association**, v.66, n.12; p.703-706, Dec. 1974.

BRASIL. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Brasília, 2011.

BUN, W. W., HAAS, B. B., DEANE, E. R., KLEOPFER, R. D., Formation of trihalomethanes by chlorination of surface water. **Environmental Letters**, v.10, n.3, p.205-213, 1975.

CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). **Decreto nº 8.468**, de 08 de setembro de

1976.

Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/>

Dec8468.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013.

_____. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo. p. 150, 1988.

_____. Norma Técnica. 21L5.216. **Controle de qualidade de meios de cultura: método de ensaio**. São Paulo. p. 36, 1987.

_____. Norma Técnica. 22M1.001. **Lavagem, preparo e esterilização de materiais em laboratórios de microbiologia: procedimento**. São Paulo. p. 34, 1986.

CHOPRA, I. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern? **Journal of the Antimicrobial Chemotherapy**. v.59, n.4, p. 587-590, 2007.

DAMM, C.; MUNSTEDT, H.; ROCH, A. Long-term antimicrobial polyamide 6/silver-nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 6067-6073, 2007.

DROSTE, R. L. **Theory and practice of water and wastewater treatment**. New York:Wiley, 1997.

GRAY, N. F. **Calidad del agua potable**. Zaragoza: Acribia. p. 365, 1994.

GUZMÁN, M. G.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 3, p. 104-111, 2009.

FERNANDES, P. E. **Novo método de síntese de nanopartículas de prata e avaliação de seu efeito antimicrobiano**. 2010. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Curso de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

KHEMIA. **Nanopartículas de prata: biocida em estudo**. Disponível em:

<http://www.sbcc.com.br/revistas_pdf/ed67/28-29-nanopartículas.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2015.

dKLASEN, H. J. Historical review of the use of silver in the treatment of burns. I. Early uses. **Burns.**, v. 26, p. 117-130, 2000.

MACÊDO, J. A. B.; BARRA, M. M., **Derivados Clorados de origem orgânica uma solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias.** VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Vitória, 2002.

MELNICK, R. L. **Toxicology and Carcinogenesis studies or Bromodichloromethane.**

Washington, D.C.:US. Department of Health and Human services, p. 182, 1987.

_____. **Toxicology and carcinogenesis studies or tribromomethane (bromofórmio).** Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, p. 194, 1989.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, B; RAMIREZ, J.

T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v.16, p. 2346-2353, 2005.

OLIVEIRA, E. M. N. **Trabalho de Conclusão de curso.** Departamento de Química. UFSC, 2006.

SAAE. Serviço Autônomo de Água e Esgoto. **Sistemas de Tratamento de Água.** Aracruz, Espírito Santo, 2006.

SAMPAIO PEREIRA, A. M. **Detecção espectrofotométrica de trihalometanos em águas de abastecimento público.** Porto Alegre: UFRGS. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 141, 1989.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F., Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, v. 33, n. 4, p. 413-421, 1999.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia.** 6 ed. Porto Alegre: Artmed, 2002..

Adsorção de zinco (II) e cobre (II) utilizando como adsorvente a borra de café

Zinc (II) and copper (II) adsorption using coffee grounds as adsorbent

Yvna de Salles Mol Lembi Ferreira^{a*}; Edgar Alexandre Reis de Lima^a;
Maria Alice Moreno Marques^a

Departamento de Engenharia Química, Universidade Vila Velha – 29.102-920 - Vila Velha – ES - Brasil

**e-mail: yvnamol@hotmail.com*

Submetido em 24/08/2016; Versão revisada em 20/10/2016; Aceito em 10/11/2016

Resumo

O presente trabalho visou a avaliar a capacidade de adsorção da borra de café na remoção dos íons metálicos zinco (II) e cobre (II) por meio dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi de Freundlich, cujos parâmetros K_f e n para os íons de Zn e Cu foram: 0,9074 e 5,2967 (mg.g^{-1}) (L.mg^{-1})^{1/n}, 1,0811 e 1,2823 (mg.g^{-1}) (L.mg^{-1})^{1/n}, respectivamente, indicando que a borra de café possui afinidade pelos íons metálicos e que adsorção é favorável. Verificou-se que o aumento de pH reduz a capacidade de adsorção do cobre enquanto que para o zinco a adsorção foi favorecida. No estudo da influência da temperatura, observou-se que o percentual adsorvido diminuiu com o aumento da temperatura tanto para o cobre como para o zinco. Dessa forma, resultados sugerem que a borra de café possui potencial para o tratamento de efluentes contendo metais tóxicos.

Palavras-chave: Adsorção, borra de café, metais tóxicos.

Abstract

This paper focuses on evaluating the adequacy of Langmuir and Freundlich isotherms as a way to describe the capacity of adsorption of the heavy metals zinc (Zn) and lead (Pb) in residues by commercial coffee. The model that best fitted the experimental data was the Freundlich, whose parameters K_f and n for Zn and Cu ions were: 0.9074 and 5.2967 (mg.g^{-1}) (L.mg^{-1})^{1/n} and 1.0811 and 1.2823(mg.g^{-1}) (L.mg^{-1})^{1/n}, respectively. Results imply that coffee grounds have affinity for copper (II) and zinc (II) ions and that the adsorption is favorable. It was noticed that pH increase causes a decrease in the adsorption capacity of copper, whereas, for zinc, adsorption was enhanced by an increase in pH. In the assessment of temperature influence, it was revealed that the adsorbed percentage was reduced with temperature rise, for both copper and zinc. Therefore, the results suggest that coffee grounds have good potential for the treatment of effluents containing toxic metals.

Keywords: Adsorption, coffee grounds, toxic metals.

INTRODUÇÃO

A presença de substâncias químicas principalmente tóxicas em concentrações elevadas nos solos e nos ecossistemas aquáticos é resultado direto do desenvolvimento industrial, agrícola e da urbanização. O intenso crescimento do consumo, da produção, da exploração de matérias-primas, associado ao crescimento da população nas últimas décadas, tem gerado uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo elementos tóxicos, como os metais pesados (MOREIRA, 2004; SILVA & FERNANDES, 2010).

A remoção de íons metálicos tóxicos em efluentes é uma tarefa difícil, devido aos aspectos técnicos e ao elevado custo dos métodos de tratamento. Os métodos clássicos para a remoção de íons em soluções aquosas envolvem processos físico-químicos de extração por solventes, osmose reversa, troca iônica, precipitação química, eletrólise e adsorção (ASSIS, 2012). Do ponto de vista analítico, é conhecido que a extração em fase sólida (adsorção) é uma técnica eficaz para a remoção de determinados tipos de poluentes das águas, especialmente aqueles que não são facilmente biodegradáveis, como os metais (SALVADOR, 2009).

A adsorção em carvão ativado é altamente eficiente na remoção de metais pesados encontrados em efluentes industriais (SANTOS et al., 2005), porém o alto custo inibe seu uso em larga escala. Em busca de novas tecnologias tem se pesquisado a utilização de adsorventes alternativos para a remoção de metais pesados.

A utilização de adsorventes a partir de resíduos agrícolas tais como casca de arroz, de laranja, de coco, talo da uva, e outros, surge como uma alternativa promissora e de grande interesse para o tratamento de efluentes industriais contendo metais em solução (SALVADOR, 2009). Sendo assim, o uso da borra de café como um adsorvente para o tratamento de efluentes pode ser uma

alternativa para a reutilização desse resíduo.

Portanto, em face da necessidade de dados experimentais para analisar a possibilidade da utilização da borra de café para adsorção de íons metálicos, neste trabalho estudou-se a capacidade do resíduo de café comercial na adsorção dos metais pesados por meio de isotermas de adsorção, que são equações matemáticas que descrevem as relações entre as quantidades de determinado elemento químico adsorvido pelo sólido (adsorvente) e a sua quantidade remanescente na solução.

Modelagem das isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é uma representação gráfica que mostra a quantidade de soluto adsorvida por um adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. (A concentração é expressa pela Equação 1 (SALVADOR, 2009).

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{W} \quad (1)$$

Sendo q_e a quantidade de metal adsorvido pela borra de café ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_i a concentração inicial da solução de metal ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_f a concentração final da solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V volume da solução de metal (L), W a massa de adsorvente (g).

O percentual de remoção dos íons metálicos no processo de adsorção é expresso pela Equação 2:

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i \times 100} \quad (2)$$

No processo de adsorção, o pH, a temperatura, tempo de contato e o tipo de material adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de diferentes formas, fornecendo informações importantes sobre o modelo matemático que o representa. Os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich são os mais comumente utilizados na literatura.

INTRODUÇÃO

O modelo de isoterma de Langmuir assume que as moléculas do adsorvato aderem-se na superfície do adsorvente em locais definidos (sítios); cada sítio ativo apenas acomoda uma molécula do adsorvato, isso significa que é formada apenas uma monocamada; não há interação entre as moléculas de sítios vizinhos, sendo assim pode-se considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos na superfície (DANIEL, 2009). A Equação 3 é expressão linear de Langmuir:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{ads}} + \frac{C}{q_{m\acute{a}x}} \quad (3)$$

Em que: q quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg g^{-1}), C concentração do íon na solução quando esta em equilíbrio (mg L^{-1}), K_{ads} constante de Langmuir relacionada com a energia de ligação do metal na borra de café (mg L^{-1}).

A isoterma de Langmuir pode ser obtida a partir de um gráfico linear da razão entre as concentrações de adsorvato na fase líquida e sólida (C/q) versus a concentração de adsorvato na fase líquida (C) (CAPUDI, 2010).

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a adsorção ocorre em multicamadas em que os sítios podem adsorver mais de uma molécula de adsorvato, porém os sítios não são idênticos, nem sempre estão disponíveis e possuem diferentes energias de adsorção (GARCIA, 2010; CAPUDI, 2010). A Equação 4 é expressão linear de Freundlich:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

sendo K_f e n constantes relacionadas com a capacidade de adsorção. Os valores de K_f e n podem

ser obtidos pela interseção e inclinação do gráfico linear de $\log q$ versus $\log C$. O valor de n compreendido entre 1 e 10 indica adsorção favorável (BARROS, 2001).

Termodinâmica de adsorção

As características termodinâmicas do processo de adsorção são definidas por meio das variações da energia livre de Gibbs (ΔG), da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS) e, podem ser determinados por meio da Equação 5 linearizada de Van't Hoff:

$$\ln k_{abs} = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

Em que: k_{abs} é a constante de equilíbrio da adsorção, R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K). O gráfico de $\ln k_{abs}$ versus $1/T$ é construído para obtenção dos parâmetros termodinâmicos, em que pelo coeficiente angular da reta, calcula-se o valor de ΔH ($-\Delta H/R$), e pelo coeficiente linear o valor de ΔS ($\Delta S/R$) (COTTET, 2009).

A entalpia e a entropia se relacionam com a energia livre de Gibbs por meio da Equação 6.

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (6)$$

MATERIAIS E MÉTODOS

A borra de café, utilizada como adsorvente, foi coletada diariamente em uma residência entre os meses de novembro e dezembro de 2014. Coletou-se aproximadamente 1000g de borra de café de uma mesma marca de café comercial, para garantir que amostra tivesse a mesma classificação granulométrica. A borra foi armazenada em frasco de vidro bem vedado e conservada em uma câmara fria a uma temperatura de 5 °C. Antes da realização dos testes de adsorção, retiraram-se 100g da amostra homogênea que foi colocada em uma

estufa com circulação de ar Tecnal (*MODELO TE-394/1*) por um período de 48h a uma temperatura constante de 60°C. Após 48h, retirou-se a amostra e homogeneizou-se, dando início aos ensaios de adsorção.

Isotermas de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados utilizando, como adsorvatos, os metais pesados zinco e cobre. Para cada adsorvato realizou-se o experimento adicionando-se 500 mg de adsorvente em béqueres de 100 mL. Em cada béquer adicionaram-se 25 mL da solução de diferentes concentrações do adsorvato 0,4, 8, 12, 16, 20 mg L⁻¹ e a mistura foi agitada continuamente com um agitador magnético Tecnal (*MODELO TE-0851, SÉRIE: 13484*) por 15 minutos, à temperatura ambiente (25± 2°C). Ao final deste procedimento, a fase líquida foi separada da biomassa por meio de filtração simples (filtrada em papel quantitativo) e transferida para um tubo falcon de 50 mL, e seu volume foi completado com água ultrapura Mili-Q. As concentrações remanescentes dos íons metálicos foram determinadas por ICP-OES (CASTRO, 2009; BONIOLO et al 2014).

Ressalta-se que as soluções tiveram seus valores de pH ajustados para o pH original da borra de café (pH 5) antes do início do ensaio. Os testes foram realizados em triplicata e nas avaliações dos modelos ajustados foram utilizados os valores dos coeficientes de correlação (R²), soma de quadrado de erros (SQE), desvio padrão amostral (S) e variância amostral (S²). Para a estimativa dos cálculos utilizou-se o programa Microsoft Office Excel 2007.

Influência do pH na Adsorção

O efeito da variação do pH dos íons de cobre (II) e zinco (II) na eficiência da sua adsorção na borra de café foi determinado em valores de pH iguais a 3, 5 e 7. O pH das soluções foi ajustado pela adição de

soluções 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl). Utilizou-se o potenciômetro Digimed (*MODELO DM-22, SÉRIE: 40990*).

Influência da Temperatura na Adsorção

A influência da temperatura na adsorção foi estudada a 25°C, 35°C e 50°C para cada valor de pH estudado. Os ensaios foram conduzidos em um agitador magnético digital com aquecimento Fisatom (*MODELO 753D, SÉRIE: 132614*), a 150 rpm.

Análise de metais por ICP OES

A análise da concentração remanescente dos íons zinco (II) e cobre (II) foi realizada em espectrômetro óptico com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da marca ThermoScientific, modelo ICAP 6000 série, com visão axial e radial. Utilizou-se para injeção da amostra um nebulizador concêntrico acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica e bomba peristáltica. Foi utilizado na análise um corpo de tocha EMT Duo (Thermo Fisher Scientific® Inc., Massachusetts, EUA). Os padrões utilizados foram adquiridos de *AbsoluteStandars* (Absolute Standards®, Inc. Connecticut, EUA).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Isotermas de adsorção

O processo de adsorção dos íons metálicos em soluções no intervalo de concentração inicial de 4 mg. L⁻¹ a 20 mg.L⁻¹ foi representado por meio da isoterma de equilíbrio que relaciona diretamente a concentração do adsorbato na fase líquida e a quantidade de adsorbato adsorvido, no equilíbrio. Para cada concentração inicial de íons metálicos, após o contato, obteve-se pela Equação 1, a quantidade de íons metálicos adsorvidos (q_e) pela borra de café em equilíbrio com a quantidade em solução (C_i), como mostram as isotermas obtidas nas Figuras 1 e 2, para os íons de cobre e zinco, respectivamente.

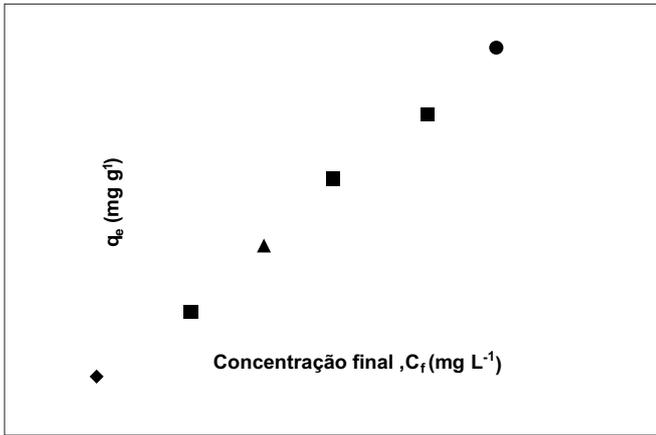


Figura 1. Isoterma de adsorção de cobre para a borra de café. Condições: pH 5 e temperatura de 25°C

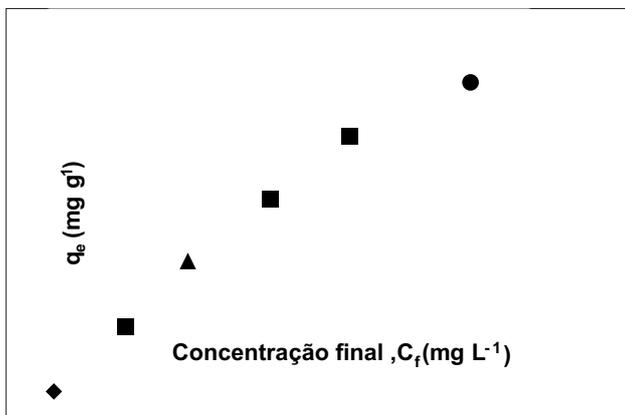


Figura 2. Isoterma de adsorção de zinco para a borra de café. Condições: pH 5 e temperatura de 25°C

Verifica-se que a partir das isotermas de adsorção para os metais em solução sintética que o processo de remoção do cobre ocorre segundo um processo linear e para o zinco há uma tendência para um processo favorável, de acordo com a classificação definida em McCABE (2000) (SILVA,2010). Nas isotermas favoráveis é possível obter uma capacidade de remoção alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorvato na solução (SILVA,2010).

A Tabela 1 apresenta os resultados observados para a eficiência de remoção do cobre e do zinco em função da concentração inicial. Os resultados observados mostram que para o cobre aumento da concentração de íons de Cu implica em uma pequena variação no percentual de remoção pela borra de café (92,97 a 94,04%) e para o zinco observou-se que a partir da concentração de 12 mg.

L⁻¹ a 20mg.L⁻¹ o aumento da concentração de íons de Zn na solução implica na diminuição do percentual removido (80,83 a 77,85%). Sabe-se que quanto maior a concentração do íon metálico, menor a eficiência de remoção pelo biossorvente, pois, aumenta à concentração, sem variar a massa do mesmo, os sítios são saturados mais rapidamente (BONIOLO et al 2014). Sendo assim, o cobre obteve maior eficiência de remoção, mas as concentrações utilizadas não foram suficientes para saturação dos sítios.

Tabela 1
Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção de Cobre e Zinco

Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	Cobre		Zinco	
	% Remoção	Capacidade de remoção (q _e) (mg.g ⁻¹)	% Remoção	Capacidade de remoção (q _e) (mg.g ⁻¹)
4,0	92,97	0,18594	80,98	0,16196
8,0	93,76	0,37506	82,19	0,32874
12,0	94,13	0,56480	80,83	0,48496
16,0	93,83	0,75061	80,31	0,64251
20,0	94,04	0,85942	77,85	0,77848

Condições: temperatura 25°C, pH 5, tempo de 15 min.

Por meio das isotermas de adsorção é possível, de maneira qualitativa, avaliar se a interação dos íons em solução com o adsorvente é favorável ou desfavorável, pela análise do formato da curva. Para uma análise quantitativa do processo de adsorção, há necessidade de ajustar os dados experimentais por meio de modelos matemáticos. Assim, com valores dos parâmetros fornecidos por esses modelos, pode-se realizar uma avaliação quantitativa dos dados do processo.

A avaliação do ajuste dos modelos de equilíbrio de adsorção aos dados experimentais foi realizada empregando-se as estatísticas: coeficiente de correlação (R²), soma do quadrado dos erros (SQE), desvio padrão amostral (S), variância (S²). A Tabela 2 apresenta os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir e a Tabela 3 apresenta os parâmetros calculados para o modelo de Freundlich.

Tabela 2

Parâmetros de Langmuir e as análises estatísticas para a adsorção do cobre e zinco pela borra de café

Langmuir						
Parâmetros	* $q_{m\max}$	** K_{ads}	R^2	SQE	S	S^2
Cobre	-9,3457	-0,0746	0,156	-	-	-
Zinco	3,3223	0,0726	0,750	6,0544	1,2303	1,5136

* unidade da constante $q_{m\max}$ (mg.g^{-1}).

** unidade da constante K_{ads} (L.mg).

Tabela 3

Parâmetros de Freundlich e as análises estatísticas para a adsorção do cobre e zinco pela borra de café. Condições: pH 5 e temperatura de 25°C

Freundlich						
Parâmetros	n	*** K_f	R^2	SQE	S	S^2
Cobre	1,0811	1,2823	0,990	0,8457	0,4598	0,2114
Zinco	0,9074	5,2967	0,987	4,4313	1,0525	1,1078

*** unidade da constante K_f (mg.g^{-1}) ($\text{L.mg}^{-1/n}$).

Desta forma, verifica-se pela Tabela 2 que o modelo de Langmuir não representa de forma significativa e quantitativa o modelo matemático apropriado para os dados experimentais deste estudo. Observa-se na Tabela 3 que o modelo de Freundlich se ajustou de maneira satisfatória aos dados experimentais. Nota-se que o cobre apresentou melhor ajuste, com menor desvio em relação aos dados experimentais (0,4598), menor erro (0,8457) e menor dispersão (0,2114) ao comparar com os dados obtidos para o zinco, desvio (1,0525), erro (4,4313) e dispersão (1,1078).

O parâmetro n é um parâmetro empírico, que indica que para valores de $n > 1$ o metal é favoravelmente adsorvido. Como pode ser verificado pelos valores de n determinados, o cobre é favoravelmente adsorvido nas condições experimentais utilizadas, e o zinco tende para favorável ao se observar o valor obtido de n (0,9074), e os valores do coeficiente de correlação (0,987) e do coeficiente de adsorção de Freundlich (K_f). A constante K_f , que está relacionada

à energia de ligação e pode ser definida como um coeficiente de adsorção ou de distribuição que descreve a quantidade de íons metálicos adsorvido sobre o adsorvente por unidade de concentração de equilíbrio, apresenta o valor mais elevado para o zinco [$5,2967 (\text{mg.g}^{-1}) (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$] e o mais baixo para o cobre [$1,2823 (\text{mg.g}^{-1}) (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$], sugerindo que a borra de café possui afinidade pelos íons de cobre (II) e de zinco (II) e que a adsorção é favorável, o de adsorvato na solução (SILVA,2010).

Influência do pH na Adsorção

O pH tem expressivos efeitos na solubilidade, especiação e capacidade de adsorção dos metais pesados (BUENO, 2009). O pH pode influenciar a adsorção dos íons metálicos pela competição entre o metal e os íons H^+ pelos sítios ativos. A dependência do pH na captação das espécies metálicas pelo biossorvente pode ser também justificada pela associação-dissociação de certos grupos funcionais tais como os grupos carboxilas (VAGHETTI,2009). O efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons de cobre (II) e zinco (II) pela borra de café foi investigado variando-se o pH nas faixas 3, 5 e 7, a temperatura ambiente. As Tabelas 4 e 5, representam o efeito da concentração de biomassa na adsorção de Cu (II) e Zn (II), respectivamente, em relação à faixa de pH.

Tabela 4

Efeito da concentração de biomassa de borra de café na adsorção de íons cobre (II). Condições: pH: 3,0, 5,0 e 7,0; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contato: 15min

pH	Concentração Inicial (C) (mg.L^{-1})	% Remoção	q_e (mg.g^{-1})
3	4	87,11	0,17422
5		92,97	0,18594
7		90,56	0,18111
3	8	86,54	0,34616
5		93,76	0,37506
7		90,49	0,36198
3	12	88,79	0,53276
5		94,13	0,56480
7		89,97	0,53981
3	16	88,07	0,70453
5		93,83	0,75061
7		88,66	0,70929
3	20	88,50	0,88502
5		94,04	0,85942
7		89,43	0,89429

pH	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	% Remoção	q _e (mg.g ⁻¹)
3	4	82,97	0,16595
5		80,98	0,16196
7		84,17	0,16833
3	8	83,45	0,33379
5		82,19	0,32874
7		84,13	0,33652
3	12	80,15	0,48093
5		80,83	0,48496
7		83,84	0,50301
3	16	76,41	0,61132
5		80,31	0,64251
7		82,54	0,66029
3	20	72,27	0,72271
5		77,85	0,77848
7		80,75	0,80755

Observa-se, nas Tabelas 4 e 5, que para todas as concentrações analisadas o maior percentual de remoção para os íons de Cu (II), ocorreu no pH 5. O maior valor obtido foi de 94,13% de remoção na concentração 12 mg.L⁻¹. E para de íons de Zn (II), em todas as concentrações analisadas, o maior percentual de remoção foi observado em pH 7, o maior valor obtido foi de 84,17% de remoção, na concentração de 4 mg.L⁻¹. Uma provável explicação para redução da capacidade de adsorção do cobre em pH 7, é a ocorrência da hidrólise dos íons metálicos, que formam hidróxidos e estabilizam os íons metálicos não ocorrendo à adsorção. E em meio ácido, de pH baixo, os íons H⁺ competem com os íons metálicos pelos grupos hidroxila (-OH) e carbonila (C=O), de forma que a adsorção é menor (VAGHETTI,2009).

Para os íons de Zn (II), observa-se que a adsorção foi favorecida à medida que aumentou-se o pH. Esse comportamento indica a adsorção dos íons metálicos pelos grupos hidroxila e carbonila presentes na estrutura química do biossorbente, ou seja, quanto maior o valor de pH menor a quantidade de íon H⁺ na solução, logo, menor competição com os cátions metálicos pela hidroxila (-OH) e carbonila (C=O) (MONTEIRO,2009).

Influência da Temperatura na Adsorção

As Tabelas 6, 7 e 8 mostram o percentual de íons Cu (II) e Zn (II) adsorvido na borra de café, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 50°C e nas faixas de pH 3, 5 e 7, respectivamente.

A partir dos dados apresentados nas tabelas 6, 7 e 8, pode-se observar que, em todas as faixas de pH, o aumento da temperatura junto com o aumento da concentração inicial levou a uma diminuição do percentual adsorvido, mas ocorreu um aumento da capacidade de adsorção do material. Isso ocorre porque se diminui a quantidade de adsorvato que é efetivamente retirada de um meio mais concentrado, ao mesmo tempo em que se aumenta o grau de saturação dos sítios de adsorção do adsorvente.

Verifica-se também que, independente da faixa de pH ao se comparar para uma mesma concentração inicial o aumento de temperatura diminuiu o percentual removido e diminuiu a capacidade de adsorção do material. O aumento de temperatura desfavorece a adsorção dos metais zinco e cobre para uma mesma concentração inicial.

T (°C)	C _i (mg.L ⁻¹)	Cobre		Zinco	
		% Remoção	(q _e) (mg.g ⁻¹)	% Remoção	(q _e) (mg.g ⁻¹)
25°C	4,0	87,11	0,17422	82,97	0,16595
	8,0	86,54	0,34616	83,45	0,33379
	12,0	88,79	0,53276	80,15	0,48093
	16,0	88,07	0,70453	76,42	0,61132
	20,0	88,50	0,88502	72,27	0,72271
35°C	4,0	82,97	0,15450	62,57	0,14014
	8,0	83,45	0,31394	62,58	0,25734
	12,0	80,15	0,46671	54,80	0,36878
	16,0	76,41	0,62128	51,36	0,50438
	20,0	72,27	0,75995	50,06	0,59864
50°C	4,0	74,72	0,14945	60,98	0,12197
	8,0	75,88	0,30353	62,46	0,24983
	12,0	76,79	0,46073	50,60	0,30358
	16,0	78,67	0,62936	50,28	0,40220
	20,0	78,56	0,78561	50,11	0,50113

Tabela 7

Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção de Cobre e Zinco.

Condições: temperatura 25°C, 35°C e 50°C, pH 5, tempo de 15 min

T (°C)	C _i (mg.L ⁻¹)	Cobre		Zinco	
		% Remoção	(q _e) (mg.g ⁻¹)	% Remoção	(q _e) (mg.g ⁻¹)
25°C	4,0	92,97	0,18594	80,98	0,16196
	8,0	93,76	0,37506	82,19	0,32874
	12,0	94,13	0,56480	80,83	0,48496
	16,0	93,83	0,75061	80,31	0,64251
	20,0	94,04	0,85942	77,85	0,77848
35°C	4,0	80,98	0,16196	76,53	0,15306
	8,0	80,95	0,32379	76,59	0,30637
	12,0	80,83	0,49826	76,49	0,45893
	16,0	80,31	0,67835	75,19	0,60110
	20,0	77,85	0,82714	75,00	0,75002
50°C	4,0	75,58	0,15117	75,40	0,15080
	8,0	75,24	0,30097	73,84	0,29536
	12,0	75,19	0,45117	73,74	0,44247
	16,0	75,10	0,60082	71,78	0,57428
	20,0	71,31	0,71307	71,53	0,71534

Tabela 8

Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção de Cobre e Zinco.

Condições: temperatura 25°C, 35°C e 50°C, pH 7, tempo de 15 min

T (°C)	C _i (mg.L ⁻¹)	Cobre		Zinco	
		% Remoção	(q _e) (mg.g ⁻¹)	% Remoção	(q _e) (mg.g ⁻¹)
25°C	4,0	90,56	0,18111	84,17	0,16833
	8,0	90,49	0,36198	84,13	0,33652
	12,0	89,97	0,53981	83,84	0,50301
	16,0	88,66	0,70929	82,54	0,66029
	20,0	89,43	0,89429	80,75	0,80755
35°C	4,0	84,17	0,16833	80,70	0,16140
	8,0	84,13	0,33652	80,98	0,32392
	12,0	83,84	0,50301	80,67	0,48403
	16,0	82,54	0,66029	80,86	0,64687
	20,0	80,75	0,80755	76,97	0,76968
50°C	4,0	61,54	0,17084	78,94	0,15789
	8,0	61,60	0,24639	78,65	0,31462
	12,0	66,71	0,45029	78,92	0,47354
	16,0	65,63	0,67506	77,27	0,61819
	20,0	61,36	0,81355	78,10	0,78097

Análise termodinâmica

A variação dos parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram determinados em função da temperatura para o processo de adsorção os íons metálicos na

borra de café, que foram obtidos pelo o gráfico de $\ln(K_d)$ versus $(1/T)$, em que pelo coeficiente angular da reta, calcula-se o valor de ΔH ($-\Delta H/R$), e pelo coeficiente linear o valor de ΔS ($\Delta S/R$), conforme a Equação 5. Com os valores da entalpia e entropia determinados, calculam-se os valores do ΔG (Equação 6). Os dados para as faixas de pH estudadas e temperaturas estão nas Tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9

Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos resultados de adsorção do cobre e do zinco no resíduo do café em pH 3

Metal	Temperatura (K)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹)
Cu	298,15	910,055	-9,4613	-3,0845
	308,15	2044,94	-14,1837	-6,6822
	323,15	653,803	-16,3453	-2,0738
Zn	298,15	202,707	-9,4863	-0,7117
	308,15	231,353	-19,0806	-0,8127
	323,15	261,856	-19,8039	-0,8716

Tabela 10

Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos resultados de adsorção do cobre e do zinco no resíduo do café em pH 5

Metal	Temperatura (K)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹)
Cu	298,15	1989,31	-2,9847	-6,6822
	308,15	1531,91	-12,4128	-5,0116
	323,15	868,501	-14,8650	-2,73361
Zn	298,15	275,016	-11,8640	-0,9622
	308,15	1529,60	-14,7241	-5,0116
	323,15	765,1730	-12,1966	-2,4056

Tabela 11

Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos resultados de adsorção do cobre e do zinco no resíduo do café em pH 7

Metal	Temperatura (K)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹)
Cu	298,15	809,361	-5,6618	-2,7336
	308,15	628,857	-10,1847	-2,0738
	323,15	1075,32	-19,505	-3,3879
Zn	298,15	608,119	-10,1850	-2,0738
	308,15	2045,38	-13,7430	-6,6822
	323,15	851,551	-12,1966	-2,6729

Partindo do valor obtido para a variação da entalpia, é possível analisar a natureza das forças intermoleculares presentes no processo

de adsorção. Valores entre 10 e 20 kJ mol⁻¹ representam fisissorção enquanto valores entre 40 e 4000 kJ mol⁻¹, comparáveis aos encontrados para reações químicas, representam um processo de quimissorção. Além disso, se $\Delta H < 0$, pode-se dizer que o processo é exotérmico, pois com o aumento da temperatura, ocorre a diminuição da eficiência do processo (Perry, 1980). Observam-se os resultados obtidos nas Tabelas 9, 10 e 11 que, em todas as faixas de pH e independente da temperatura, os valores obtidos para a entalpia de adsorção foram negativos, o que sugere que o processo é exotérmico. O fato dos valores de ΔH menores que 20 kJ.mol⁻¹, o maior valor observado foi para o zinco em pH 3 e temperatura de 50°C ($\Delta H = -19,8039 \text{ KJ mol}^{-1}$), indica que o processo de adsorção é de natureza física (fisissorção), com ligações fracas de Van der Waals entre os íons metálicos e a borra de café.

A variação de entropia está relacionada às variações de ordem-desordem de um sistema, de maneira que, quanto mais aleatório for o sistema, maior a sua entropia. Observa-se pelos resultados obtidos nas Tabelas 9, 10 e 11 que em todas as faixas de pH, e independente da temperatura, que os valores obtidos da variação de entropia foram negativos, o que indica um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas dos íons metálicos em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente. Esse aumento do grau de organização do sistema é compensado pela liberação de energia representada pela variação de entalpia, garantindo que o processo global é termodinamicamente coerente. Os valores encontrados para energia livre de Gibbs foram positivos, o que sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-soluto.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e apresentados nesse trabalho tem-se que as adsorções dos íons metálicos Cu (II) e Zn (II) se

ajustaram ao modelo de Freundlich, caracterizando a formação de multicamadas de adsorção. Os dados se ajustaram pela linearização de Freundlich.

Ressalta-se que o tempo de contato é um fator importante na eficiência do processo para obter ajustes melhores das isotermas. Na escolha do modelo que melhor se ajusta aos dados, a análise de várias funções de erro é fundamental, pois a comparação dos gráficos, sem análise dos parâmetros estatísticos, nem sempre prediz o modelo ideal.

O pH é um fator importante a ser considerado porque modifica a carga superficial do adsorvente e a forma de hidratação dos metais. Com o aumento da temperatura, verificou-se que há um aumento da capacidade de remoção (q_e) e uma diminuição percentagem removida. E o aumento de temperatura desfavorece a adsorção dos metais zinco e cobre para uma mesma concentração inicial. Os parâmetros termodinâmicos indicam que o processo é exotérmico. O maior valor observado foi para o zinco em pH 3 e temperatura de 50°C ($\Delta H = -19,8039 \text{ KJ mol}^{-1}$) e pode ser classificado como fisissorção ($\Delta H < 20 \text{ KJ mol}^{-1}$) e processo é espontâneo a temperaturas baixas ($\Delta G > 0$).

Assim sendo, os resultados obtidos sugerem que a borra de café possui potencial para o tratamento de efluentes contendo metais pesados.

REFERÊNCIAS

ASSIS, P. A. **Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, MG. Brasil, 2012. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2306>> Acesso em: 14 de março de 2015.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**

2001. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BONIOLO M.R., Todo F. T., Mortari D. A., Garcia M. L., Menegario A. A. Biossorção de urânio por casca de Banana e sementes de moringa. São Paulo. In: **10º Encontro Brasileiro sobre adsorção (EBA)**. Guarujá, 2014.

BUENO, Belenia Medina et al. Remoção de Pb (II) de soluções aquosas por Biossorção em *R. opacus*. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 62, n. 4, p. 487-494, 2009. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=56416740012>>. Acesso em: 2 de maio de 2015.

CAPUDI, Márcia. **Produção de adsorventes microporosos empregando-se Zeólita exaurida e amido**. 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. Dissertação Mestrado – Universidade Federal de Lavras, 2009. Disponível em <<http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/2654>>. Acesso em 15 março 2015.

COTTET, Leila. **Modificação Da Argila Montmorilonita E Do Carvão De Coco De Babaçu Ativado Com Óxido De Ferro: Caracterização E Aplicação Na Adsorção Do Azul De Metileno**. Dissertação (Mestrado em Química aplicada), Universidade Estadual do centro-Oeste, 2010. Disponível em <http://tede.unicentro.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=90>. Acesso em 9 maio 2015.

DANIEL, Carla I. L. **Remoção do Fenol em Solução Aquosa por Adsorção em Carvão Activado**. 2009. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

GARCIA, João P. A. V. **Síntese e caracterização de carvões ativados de biomassa amilácea, produzidos em fornos de microondas**. 2010. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MONTEIRO, Raquel Almeida. **Avaliação do potencial**

de adsorção de U, Th, PB, Zn Ni pelas fibras do coco. 2009, 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Autarquia associada à Universidade de São Paulo), São Paulo, 2009.

MOREIRA, C. S.; **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004. Disponível em: <<file:///D:/Users/Usuario/Desktop/cindy.pdf>> Acesso em: 26 de outubro de 2014.

PERRY, R.H; CHILTON, C.H.; **Manual da Engenharia Química**. Traduzido por MACEDO, H.; e outros. Rio de Janeiro: Editora Guanabara dois, 5ª edição, 1980.

PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria densa***. 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007. SALVADOR, Graziela. **Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. 2009. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/99786/Graziela.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em 14 setembro 2014.

SANTOS, E.G.: ALSINA, O. L. S.; SILVA, F.L.H. **Adsorção de Metais Pb⁺², Cd⁺² e Ni⁺² Em Uma Coluna de Leito Fixo De Biomassas**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador – BA, Brasil, 2005
SILVA M.L.; FERNANDES N.S, Análise da Serragem de Madeira utilizada como adsorvente dos metais Cr⁺³ e Pb⁺² de resíduos laboratoriais. **Publica**. v.6, n.1, p.37-45, 2010.

SILVA, R.P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2010. Disponível em: <http://btd.bczm.ufrn.br/tde_arquivos/25/TDE20140207T204518Z872/Publico/MariaFDS_DISSERT.pdf> Acesso em 14 março 2015.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados por íons metálicos**. 2009. 99 f. Dissertação (Doutorado em Química) –, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

Tratamento de efluente de indústria cosmética via reagente de fenton

Treatment of cosmetic industry wastewater via fenton reaction

Weberson de Oliveira Morais, Núbia Natália de Brito*

Instituto de Química-Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brasil

**nubiabrito@ufg.br*

Submetido em 30/08/2016; Versão revisada em 06/11/2016; Aceito em 10/11/2016

Resumo

Neste trabalho foi estudada a aplicação da reação de Fenton integrada à coagulação/floculação no tratamento de efluente da linha de produção de filtros solares. Com o processo de otimização realizado em ensaios de jarros, a concentração "ótima" de Fe^{+2} e H_2O_2 foi de $110,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $700,00 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente e um valor de pH 4,50. Nestas condições os valores de remoção foram 90,75% de Demanda Química de Oxigênio (DQO), 99,61% de turbidez, 98,24% da coloração (valores de absorvância), 96,24% de Carbono Orgânico Total (COT), 99,26% de óleos e graxas, 97,36% de sólidos suspensos totais (SST), 73,12% de surfactantes e 81,85% de fenóis totais. O tempo total de tratamento foi 226 minutos e 30 segundos. Quando aplicados de maneira isolada, os processos oxidativos avançados não apresentam boa eficiência, no entanto, neste trabalho o tratamento via reação de Fenton integrado à tecnologia coagulação/floculação apresentou elevada capacidade para uma aplicação em escala real no segmento cosmético.

Palavras Chave: filtro solar, reagente de Fenton, indústria cosmética.

Abstract

In this work the application of integrated Fenton's reaction with the coagulation/flocculation in the treatment of sunscreens lotion production line wastewater. After optimizing (performed at jar test equipment) of the treatment processes was possible to verify that in concentrations of 700.00 mg.L^{-1} H_2O_2 , 110.00 mg.L^{-1} Fe^{+2} and at pH 4.50, reductions of Chemical Oxygen Demand (COD) values, turbidity values and coloration (absorbance values) were respectively 90.75%, 99.61% and 98.24%. Other environmental analyzes were also carried out, and the values reductions were: Total Organic Carbon (TOC) 96.24%, Oil and Grease 99.26%, Total Suspend Solids 97.36%, Surfactants 73.12% and Totals Phenols 81,85%. The total treatment time was 226 minutes and 30 seconds. When applied in an isolated way, the advanced oxidation processes do not have good efficiency; however, in this study the treatment means Fenton's reaction integrated coagulation/flocculation technology shown high capacity for a full-scale application in the cosmetic segment.

Keywords: sunscreen, fenton, cosmetic industry.

INTRODUÇÃO

Na indústria de cosméticos durante a manipulação dos produtos uma grande quantidade de água potável é utilizada em sistemas de resfriamento, geração de vapor e, principalmente, nas operações de lavagem e sanitização de máquinas, equipamentos, reatores e utensílios. Do total de água consumida no setor, em torno de 26% é efetivamente incorporado ao produto, restando 74% para a composição do efluente, o que gera uma grande quantidade de resíduo líquido (NATURA, 2008).

Os efluentes cosméticos, em particular de filtros solares, apresentam elevada composição orgânica de difícil biodegradabilidade, os tratamentos convencionais biológicos aeróbios e anaeróbios, bem como, os processos físico-químicos aplicados isoladamente tornam-se ineficientes para esses efluentes, sendo necessária então a integração de um processo oxidativo avançado como tentativa de remediação dessa matriz líquida poluente (ZANELLA et al., 2010; YUEFEI et al., 2013).

O processo de oxidação avançada se baseia na geração do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que por possuir elevado potencial de oxidação (2,8eV) e baixa seletividade ataca a matéria orgânica promovendo um aumento na fração biodegradável e até mesmo uma possível mineralização total do efluente a ser tratado. Várias são as vias de geração desse radical, como reação de Fenton, foto Fenton, fotocatalise/ TiO_2 , fotoquímica, ozonização indireta, entre outros. Nesta pesquisa a tecnologia escolhida foi o reagente de Fenton, uma vez que este se mostra eficiente e de baixo custo em relação aos demais (OLLER et al., 2011).

A reação de Fenton promove a geração do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sob catálise de íons Fe^{+2} em meio ácido (ZBILJIC et al., 2015; MALHEIROS et al., 2015). Embora seja uma tecnologia consolidada no que diz respeito ao

tratamento de efluentes, sua estreita faixa de pH e a dependência de uma relação coerente entre $[\text{Fe}^{+2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ torna o reagente de Fenton uma tecnologia eficiente no tratamento, que requer um processo de otimização da melhor concentração dos reagentes Químicos e o melhor valor de pH antes de sua aplicação (GAMA, 2012).

Diante disto uma proposta de tratamento do efluente real “bruto” de uma indústria cosmética localizada na região metropolitana de Goiânia, foi elaborada para verificar a capacidade de aplicação da reação de Fenton no tratamento do efluente gerado na manipulação de filtros solares, verificando ainda a possibilidade de integrar a tecnologia coagulação/floculação a fim de aperfeiçoar os tratamentos buscando a máxima remoção de compostos recalcitrantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Local dos experimentos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LABTAR) localizado no Instituto de Química – IQ da Universidade Federal de Goiás. O efluente real “bruto” foi obtido a partir da linha de produção de filtros solares de uma indústria de cosméticos, da região metropolitana de Goiânia. Este efluente é resultado da limpeza dos reatores de manipulação diária da indústria. A coleta do efluente foi realizada após a lavagem dos reatores (da linha de produção de filtro solar), que é realizada utilizando sabão neutro e uma grande quantidade de água potável.

Composição do filtro solar

O filtro solar, de acordo com informações cedidas pela indústria de cosmético, apresenta em sua composição principalmente: óleo mineral e álcool de lanolina (como base), metil-parabeno (éster fenólico), propil parabeno (éster fenólico), benzofenona 3 (difetil metanona), álcool cetosteárilico etoxilado, palmitato de cetila,

BHT (di-terc-butil metil fenol), dióxido de titânio, trietanolamina, estearato de octila, salicilato de octila, propilenoglicol, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), imidazolinidiluréia, dentre outros. Os compostos apresentam cadeias longas com grupos de átomos que dificultam processos biológicos de tratamento de efluentes, como é o caso dos fenóis e das cadeias dos óleos essenciais.

Metodologia experimental

O tratamento via reagente de Fenton foi implantado em escala laboratorial como tratamento primário para degradação de compostos orgânicos proveniente dos efluentes cosméticos. O processo foi otimizado através da concentração de Fe^{2+} (variando de 9,20 a 221,05 mg L^{-1}), concentração de H_2O_2 (variando de 200,00 a 1100,00 mg L^{-1}) e valores de pH (variando de 3,00 a 8,00). As etapas do tratamento podem ser descritas da seguinte forma:

1. Determinação dos valores de pH na faixa desejada para o reagente de Fenton;
2. Adição de solução de sulfato de ferro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações estudadas;
3. Agitação rápida durante 20 segundos a 300 rpm;
4. Adição da solução de peróxido de hidrogênio, padronizado a 10% m/v por titulação permanganométrica, nas concentrações estudadas;
5. Agitação lenta por 6 minutos e 10 segundos a 30 rpm;
6. Decantação durante 60 minutos.

Todo processo foi realizado a temperatura ambiente.

Após o tempo de decantação, foi coletada uma amostra de 90,00 mL do líquido e medidos os valores de pH para a verificação da variação dos valores desse parâmetro durante o tratamento.

Em seguida foi realizado o ajuste com solução

de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 mol L^{-1} , a fim de alcalinizar o efluente tratado para um pH 8,00. Finalizado este processo, o efluente foi mantido sob tratamento térmico, com temperatura de 80°C por 40 minutos.

Essas condições são determinadas principalmente para o ensaio de DQO sabe-se que $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ interferem na análise de DQO no processo redox, para isso o valor de pH foi elevado a um valor maior que 7,00 neste estudo pH 8,00, a fim de precipitar espécies hidroxiladas de ferro de modo que não interferisse na análise de DQO.

Do mesmo modo o tratamento térmico na temperatura mencionada deve-se a temperatura ideal para decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio molecular, a fim de que o mesmo não interfira na reação redox da análise de DQO. Obviamente ao tratar as amostras dessa maneira acoplamos uma coagulação/floculação e as eficiências de remoção são maiores.

Posteriormente o efluente tratado permaneceu em repouso para a sedimentação do resíduo insolúvel formado, durante 120 minutos, para realização das análises dos parâmetros: Demanda Química de Oxigênio (DQO); turbidez; absorvância (400nm); oxigênio dissolvido; ferro total; Carbono Orgânico Total (COT); fenóis totais; óleos e graxas; sólidos suspensos totais; surfactantes e condutividade.

Todas as análises citadas acima (exceto peróxido de hidrogênio residual) foram realizadas conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition (APHA, 1998).

O peróxido de hidrogênio residual foi determinado conforme procedimento adaptado de Oliveira et al. (2001), de acordo com a reação entre peróxido de hidrogênio e o íon vanadato (VO_3^-) em meio ácido. A reação promove a formação de íon peroxovanádio (VO_2^{3+}) de coloração avermelhada que absorve fortemente em 446 nm (OLIVEIRA et al., 2001).

O tempo total de tratamento foi de 6 minutos e

30 segundos em agitação no jar test, 60 minutos de decantação, 40 minutos em tratamento térmico e 120 minutos em repouso para resfriamento e sedimentação do resíduo insolúvel, totalizando um tempo total de 226 minutos e 30 segundos de tratamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização do Tratamento via reagente de Fenton Fe^{2+}/H_2O_2

Os limites inferiores e superiores dos

parâmetros estudados no planejamento experimental 2^3 (Tabela 1) foram estabelecidos e fixados, principalmente o que se refere à concentração de ferro, baseados em concentrações utilizadas no tratamento de esgoto, de acordo com a metodologia da Estação de Tratamento de Esgoto de Goiás (ETE-GO). Todo tratamento de efluente industrial tem como partida o tratamento de esgoto sanitário. Os demais valores de parâmetros foram obtidos a partir de um trabalho já realizado no Labtar (laboratório de tratamento de águas residuárias-UFG-IQ) por Morais e Brito 2015.

Tabela 1

Planejamento Fatorial 2^3 , reagente de Fenton com tempo de tratamento total 226 minutos e 30 segundos.

Parâmetros		(-)	(+)	Redução dos valores da DQO (%)	"Redução dos valores de Turbidez (%)"	"Redução dos valores de Absorvância (%)"
Concentração de Fe^{+2} (mg L ⁻¹)		9,20	25,80			
pH		4,00	8,00			
H_2O_2 (mg L ⁻¹)		500,00	1000,00			
Teste	Fe^{2+}	pH	H_2O_2			
1	+	+	+	8,60	8,10	12,40
2	+	+	-	3,50	5,20	10,50
3	+	-	+	65,30	85,30	79,30
4	-	-	+	65,20	93,20	89,50
5	-	+	+	1,61	6,20	10,50
6	-	+	-	1,89	8,10	7,30
7	-	-	+	13,30	16,10	11,20
8	-	-	-	15,30	27,20	27,20

Pela análise dos valores da tabela 1 foi possível observar que os testes 03 e 04 apresentaram elevados níveis de remoção tanto para os valores na DQO quanto para os valores de turbidez e absorvância. A partir dos percentuais de remoção observa-se que a eficiência do reagente de Fenton, nestas condições reacionais, pode estar sendo influenciada em maior efeito pela concentração de Fe^{+2} e pelo pH, sendo a concentração de H_2O_2 o parâmetro que pode sofrer

maior variação durante o processo de otimização.

Para melhor interpretação dos efeitos da combinação das variáveis (Planejamento Fatorial 2^3) em relação à redução dos valores na DQO foi construído um diagrama geométrico (Figura 1). Pôde ser observado que o aumento da concentração de Fe^{2+} teve uma influência significativa no rendimento catalítico apresentando melhora em torno de 50,20% quando a concentração de Fe^{2+} passa de 9,20 mg L⁻¹

para 25,80 mg L⁻¹ no nível inferior (concentração H₂O₂ 500,00 mg L⁻¹) e rendimento catalítico de 52,00% no nível superior (concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹).

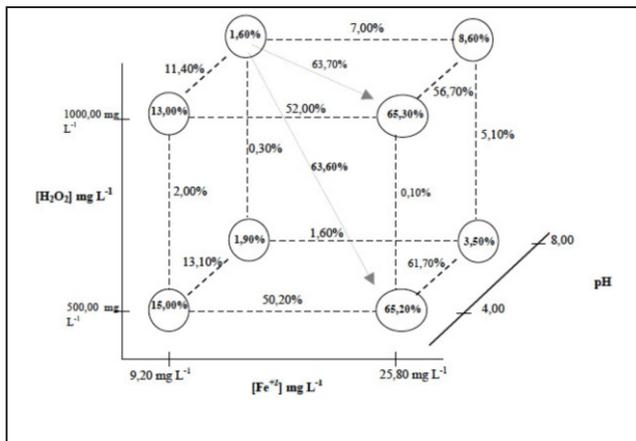


Figura 1 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da DQO para o tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar

Com a diminuição da concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹ para 500,00 mg L⁻¹ o rendimento catalítico foi de 2,00% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 9,20 mg L⁻¹. Quando utilizado uma concentração de Fe²⁺ de 25,80 mg L⁻¹ e com o aumento da concentração de 500,00 mg L⁻¹ para 1000,00 mg L⁻¹ o rendimento catalítico foi de 0,10%. O valor do pH em 4,00 favoreceu o processo em 61,70% quando a concentração de Fe²⁺ é mais elevada (25,80 mg L⁻¹).

Observando as condições do menor nível para concentração de H₂O₂ 500,00 mg L⁻¹, e do maior nível para concentração de Fe²⁺ (25,80 mg L⁻¹) e valor de pH 4,00 o maior rendimento catalítico foi em torno de 63,60%, indicando que estas condições são as ideais para o tratamento proposto.

No diagrama da figura 2 pode-se observar à melhor eficiência na remoção dos valores de turbidez, o aumento da concentração de Fe²⁺ teve uma influência significativa no rendimento catalítico apresentando eficiência em torno de 66,00% quando a concentração de Fe²⁺ passa de 9,20 mg L⁻¹ para 25,80 mg L⁻¹ no nível inferior (concentração H₂O₂ 500,00 mg L⁻¹) e rendimento catalítico de 69,20% no nível superior (concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹).

Com a diminuição da concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹ para 500,00 mg L⁻¹ o rendimento catalítico foi de 11,10% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 9,20 mg L⁻¹ e de 7,90% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 25,80 mg L⁻¹. O valor do pH em 4,00 favoreceu o processo em 88,00% quando a concentração de Fe²⁺ é mais elevada (25,80 mg L⁻¹).

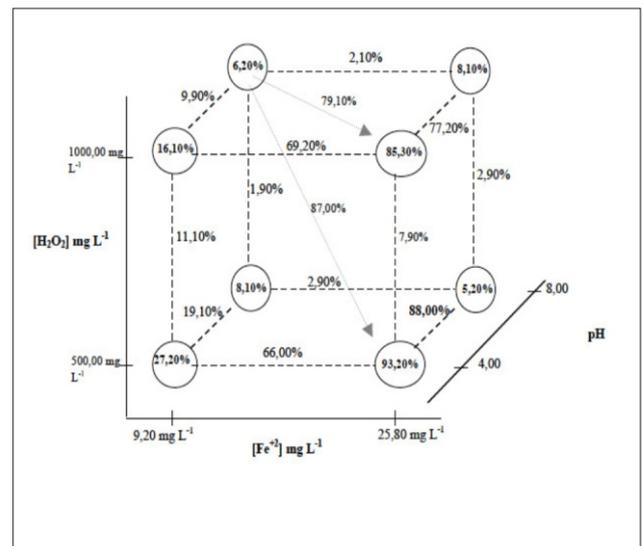


Figura 2 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da turbidez para o tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar.

Com a diminuição da concentração H₂O₂ 1000,00 mg L⁻¹ para 500,00 mg L⁻¹ o rendimento catalítico foi de 11,10% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 9,20 mg L⁻¹ e de 7,90% utilizando uma concentração de Fe²⁺ de 25,80 mg L⁻¹.

O valor do pH em 4,00 favoreceu o processo em 88,00% quando a concentração de Fe²⁺ é mais elevada (25,80 mg L⁻¹).

Observando as condições do menor nível para concentração de H₂O₂ 500,00 mg L⁻¹, e do maior nível para concentração de Fe²⁺ (25,80 mg L⁻¹) e valor de pH 4,00 o maior rendimento catalítico foi em torno de 88,00%, indicando que estas condições são as ideais para o tratamento proposto.

O diagrama da figura 3 traz a tendência da remoção da coloração (valores de absorvância) em relação aos experimentos do planejamento fatorial da tabela 1.

Pode ser observado que o aumento da concentração de Fe^{2+} teve uma influência significativa no rendimento catalítico apresentando melhora em torno de 62,30% quando a concentração de Fe^{2+} passa de 9,20 mg L^{-1} para 25,80 mg L^{-1} no nível inferior (concentração H_2O_2 500,00 mg L^{-1}) e rendimento catalítico de 68,10% no nível superior (concentração H_2O_2 1000,00 mg L^{-1}).

Com a diminuição da concentração H_2O_2 1000,00 mg L^{-1} para 500,00 mg L^{-1} o rendimento catalítico foi de 16,00% utilizando uma concentração de Fe^{2+} de 9,20 mg L^{-1} e de 10,20% utilizando uma concentração de Fe^{2+} de 25,80 mg L^{-1} .

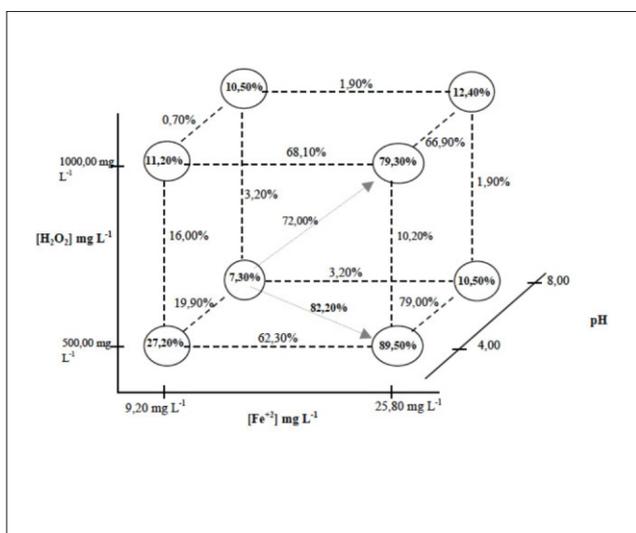


Figura 3 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da absorvância para o tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar

A partir da análise dos três diagramas foi possível observar a tendência na remoção dos valores dos três parâmetros, em ser conduzida para a maior eficiência com o reagente de Fenton, sob condições: concentração de Fe^{2+} de 25,80 mg L^{-1} , pH 4,00 e H_2O_2 500,00 mg L^{-1} . Os maiores rendimentos catalíticos eventualmente encontrados na concentração de H_2O_2 de 1000,00 mg L^{-1} não justificam a utilização de uma maior concentração do reagente químico frente as eficiências encontradas na concentração de 500,00 mg L^{-1} .

A partir da verificação da elevada tendência do efluente real “bruto” em ser tratado via reagente de Fenton, foi realizado à otimização do processo com

abertura de faixas de concentração de Fe^{2+} de 18,42 a 221,05 mg L^{-1} , H_2O_2 de 200,00 a 1100,00 mg L^{-1} e valores de pH de 3,00 a 7,00 para determinar as condições ideais de tratamento dessa matriz poluente.

Efeito da concentração de Fe^{2+}

Para verificar a influência da concentração do catalisador Fe^{2+} no tratamento do efluente real “bruto”, vários testes foram realizados com intervalos de concentrações entre 18,42 e 221,05 mg L^{-1} , mantendo constantes a concentração do H_2O_2 e pH, como é mostrado no gráfico da figura 4.

No intervalo de concentração de 18,42 a 36,57 mg L^{-1} foi possível observar uma crescente na eficiência da remoção dos valores na DQO, sendo todos os valores de remoção acima de 60,00%. A partir desta concentração observa-se um aumento significativo na eficiência (20,00%) de remoção do valor desse parâmetro com a concentração do catalisador sendo duplicada de 36,57 para 73,68 mg L^{-1} .

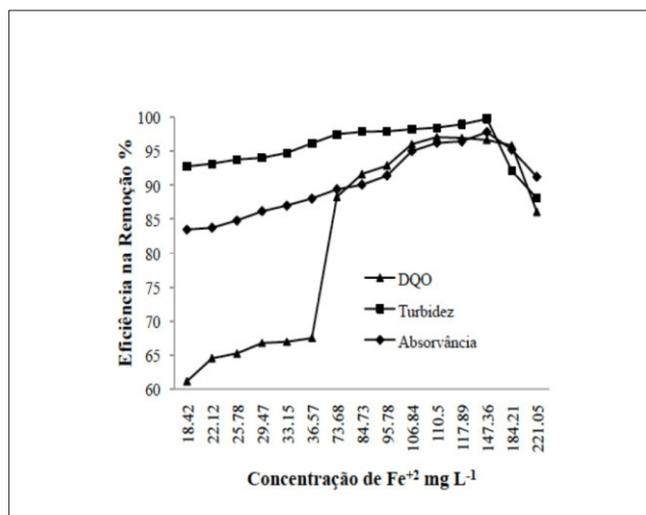
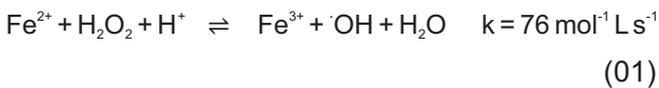


Figura 4 – Estudo da concentração absoluta de Fe^{2+} da reação de Fenton (pH = 4,00, $\text{H}_2\text{O}_2=500,00 \text{ mg L}^{-1}$) em relação a redução de DQO, turbidez e absorvância.

na redução da coloração (valores da absorvância) e dos valores da turbidez foi possível observar uma redução acima de 80,00% para as concentrações analisadas. A eficiência na remoção

dos valores desses dois parâmetros é crescente até a concentração de 147,36 mg L⁻¹ de Fe²⁺, a partir daí a eficiência começa a diminuir.

De acordo com a reação representada pela equação 01 da fase 01 do reagente de Fenton, os íons Fe⁺² alimentam a formação do radical hidroxila a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio. Esta reação possui constante de velocidade baixa, na ordem de 70 mol L⁻¹s⁻¹, sendo dependente da força iônica do meio, que se acentua em pH ácido. Por se tratar de uma reação de oxirredução, onde os íons Fe⁺² são oxidados a Fe⁺³, a formação do radical hidroxila é dependente primária da concentração do catalisador Fe⁺² (KARTHIKEYAN et al., 2011).



Sendo assim a concentração “ótima” de Fe⁺² para o efluente “bruto” real situa-se na faixa de 106,84 a 147,36 mg L⁻¹, sendo a concentração de 110,50 mg L⁻¹ a que apresentou maior eficiência na remoção dos valores dos parâmetros analisados.

A partir da otimização da concentração “ótima” de Fe⁺² para o tratamento do efluente real “bruto”, a próxima etapa caracterizou-se pela otimização dos valores de pH.

Efeito dos valores de pH

Na figura 5 analisa-se a influencia do pH no reagente de Fenton comparando a remoção dos valores na DQO, coloração (valores de absorvância) e turbidez. Nesta etapa o pH foi verificado na faixa de 3,00 a 7,00, com concentração de Fe⁺² e H₂O₂ fixas em 110,50 e 500,00 mg L⁻¹ respectivamente.

O tratamento do efluente real “bruto” via reagente de Fenton, apresentou valores mais eficientes em pH 4,00-4,50, com eficiência na remoção dos valores na DQO de 97,06%. Acima desses valores de pH a remoção diminuiu mantendo-se acima de 85,00% até pH 6,00.

A baixa eficiência na remoção dos valores dos

três parâmetros analisados, DQO, turbidez e coloração (valores de absorvância), em pH abaixo de 4,00 se justifica pela formação de complexos [Fe(H₂O)₆]⁺² predominantes em valores baixos de pH. A reação desse complexo com o peróxido de hidrogênio é consideravelmente lenta, o que diminui a taxa de formação do radical hidroxila (WU et al., 2011).

Outra barreira é a formação do íon oxônio [H₃O₂]⁺ pela reação do próton H⁺ com peróxido de hidrogênio, em pH extremamente baixo. Desta forma, consumindo H₂O₂ do meio e impedindo assim a reatividade com os íons Fe⁺² o que limita a formação do radical hidroxila, diminuindo a eficiência do tratamento em valores muito baixos de pH (ÖZBAY et al., 2014).

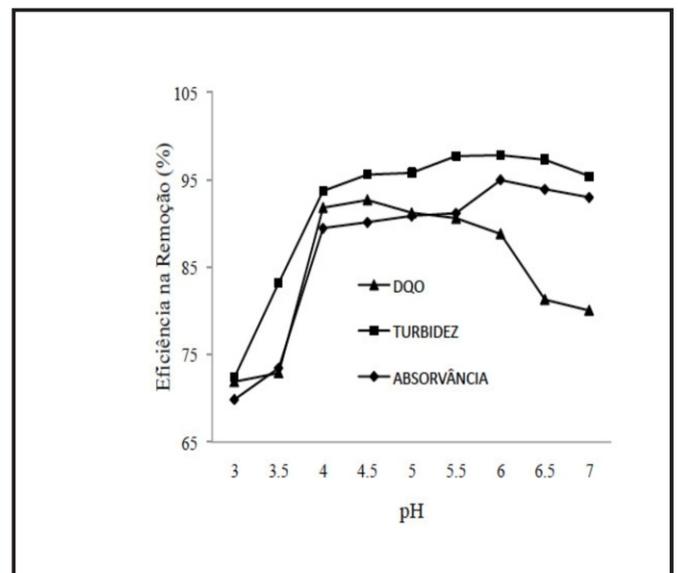


Figura 5 – Estudo do valor de pH “ótimo” para a reação de Fenton em relação a DQO, Absorvância e Turbidez (Fe⁺² = 110,50 mg L⁻¹; H₂O₂ = 500,00 mg L⁻¹)

Segundo Wu e colaboradores (2011), em pH extremamente baixo a presença de colóides não dissociados, formados por cargas negativas exige uma neutralização mais efetiva a partir dos íons férricos. Como consequência os compostos orgânicos permanecem suspensos na solução apresentando coloração escura do sobrenadante.

Com relação à turbidez e coloração (valores de absorvância) a eficiência em sua remoção na

faixa de pH de 4,00 a 7,00 permanece acima de 90,00%, sendo o valor máximo em pH 6,00 com 97,80% de remoção. A elevada eficiência na remoção do valor desse parâmetro nesta longa faixa de pH se justifica pelo efeito coagulante do reagente de Fenton. Em pH acima de 4,00 ocorre a polimerização das espécies de Fe^{+3} , formando um precipitado amorfo, que efetivamente retira ferro da reação, cessando o processo Fenton, mas auxiliando no processo de coagulação/floculação (MAe XIA, 2009).

A desestabilização das partículas coloidais é a principal força motriz da coagulação e tal estabilidade está diretamente relacionada ao potencial Zeta e o pH da solução. Em pH próximo da neutralidade a desestabilização é alcançada com maior facilidade, aumentando a eficiência da coagulação/floculação (MA e XIA, 2009; MANDAL et al., 2010).

Portanto a concentração “ótima” de Fe^{2+} , foi de 110,50 $mg L^{-1}$ e o valor de pH 4,50 levando em consideração a remoção dos valores dos três parâmetros estudados: DQO, turbidez e absorvância. Após esses estudos a próxima etapa foi à otimização da concentração de H_2O_2 , que, embora já utilizada em 500,00 $mg L^{-1}$, necessita de uma determinação da dosagem ideal para a maior eficiência do reagente de Fenton.

Efeito da concentração de H_2O_2

A reação direta que ocorre entre o H_2O_2 com íons metálicos possui a capacidade de formar espécies altamente oxidantes, como por exemplo, o radical hidroxila (SEKAR e DICHRISTINA, 2014; CAMPOS e BRITO, 2014). Portanto a concentração de peróxido de hidrogênio é fator de determinação da eficiência no processo Fenton.

Durante o tratamento do efluente real “bruto” da linha de produção de filtro solar a otimização da

concentração desse reagente foi realizada mantendo constante a concentração de Fe^{2+} em 110,50 $mg L^{-1}$ e pH em valor 4,50. Os dados obtidos nesta otimização, podem ser visualizados no gráfico da figura 6.

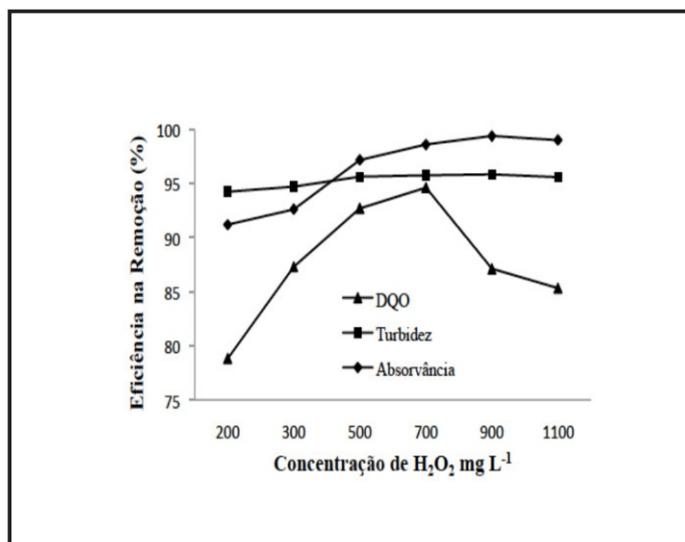
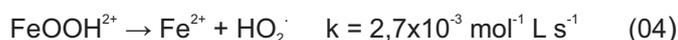
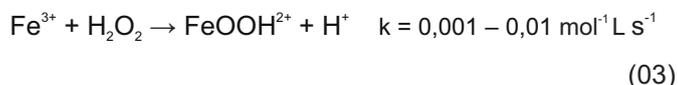


Figura 6 – Estudo da concentração absoluta de H_2O_2 da reação de Fenton (pH = 4,50; $Fe^{+2} = 110,50 mg L^{-1}$) em relação a redução de DQO, turbidez e absorvância.

Pela análise dos valores apresentados no gráfico (figura 6), foi possível observar um aumento na eficiência da remoção dos valores dos três parâmetros até a concentração de 700,00 $mg L^{-1}$ de H_2O_2 , quando a eficiência na remoção do valor na DQO começou a diminuir. A eficiência na remoção dos valores da turbidez e da coloração (valores de absorvância) se mantém crescente até 900,00 $mg L^{-1}$ de H_2O_2 , quando começam a sofrer diminuição.

Algumas reações intermediárias ao processo Fenton justificam a diminuição da eficiência na remoção dos valores dos parâmetros. O principal fator é a diminuição da produção do radical hidroxila que pode ser influenciada por duas vias; sequestro de radicais hidroxilas pelo excesso de H_2O_2 (equação 02) e regeneração do catalisador a partir da redução de Fe^{+3} por parte do peróxido de

hidrogênio (reação redox), o que forma radical hidroperoxila (equações 03 e 04) (ANDRADE et al., 2015; MORAIS e BRITO, 2015).



Comparando as constantes cinéticas das equações 02, 03 e 04, verifica-se que o processo mais provável que justifica a diminuição da eficiência do tratamento, causado pela elevada concentração de H_2O_2 é o sequestro de radicais hidroxilas por este reagente (equação 02) (LUSTOSA et al., 2013).

Segundo Soon e Hameed (2011), na degradação de 100 mg L^{-1} de corante têxtil reativo vermelho HE-3B as melhores condições operacionais alcançadas foram: pH 3,0; concentração de H_2O_2 500 mg L^{-1} e concentração de nanocompósito de Fe^{2+} 1000 mg L^{-1} .

Sendo assim neste tratamento as condições ideais encontradas para a remediação do efluente cosmético da linha de produção do filtro solar com uma DQO de entrada em torno de $9660,00 \text{ mg L}^{-1}$ foram: Fe^{2+} $110,50 \text{ mg L}^{-1}$, valor de pH 4,50 e H_2O_2 de $700,00 \text{ mg L}^{-1}$. Com isso a relação $[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ foi de 1:6,33, dentro da faixa especificada por Bianco e colaboradores (2011), de 1:5 a 1:10.

Outros parâmetros analisados

No efluente “bruto” real e no efluente tratado via reagente de Fenton foram realizados alguns estudos analíticos referentes aos parâmetros ambientais tais como: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Turbidez, Absorvância, Oxigênio Dissolvido (OD), Carbono Orgânico Total (COT), Óleos e Graxas (OG), Ferro Total e Peróxido de Hidrogênio Residual e encontram-se na Tabela 2. Após a disposição das análises foi realizada uma

comparação entre os valores obtidos e os valores especificados pela resolução Conama 430 de 2011.

Tabela 2

Comparação dos parâmetros analisados entre o efluente ‘bruto’ real e o efluente real tratado

Parâmetros	Efluente Real “Bruto”	Efluente Real Tratado	Redução (%)	Resolução CONAMA 430
DQO mg L^{-1}	9660,00	158,40	98,30%	Redução de 60,00% de DBO
Turbidez NTU	5080,00	19,40	99,60%	Abaixo de 100,00NTU CONAMA 357/2005.
Absorvância	1,25	0,13	89,84%	NE
OD mg L^{-1}	0,92	4,02	Aumento de 77,00%	Acima de $4,00 \text{ mg L}^{-1}$ CONAMA 357/2005
Carbono Orgânico Total mg L^{-1}	15800,00	594,00	96,20%	NE
Óleos e Graxas mg L^{-1}	4216,00	31,00	99,30%	Até $70,0 \text{ mg L}^{-1}$
Ferro Total mg L^{-1}	NR	5,50	-----	$15,00 \text{ mg L}^{-1}$
Peróxido de hidrogênio residual mg L^{-1}	NR	13,48	-----	NE

NE: Não Existe NR: Não Realizado

Estudo da DQO

Para análise de DQO ao final do processo de otimização do tratamento, o efluente real “bruto” teve a análise de DQO reduzida de $9660,00 \text{ mg L}^{-1}$ para $158,40 \text{ mg L}^{-1}$, caracterizando uma redução de 98,30%. Embora a resolução Conama 430 de 2011 não referencia valores para remoção do valor na DQO, a mesma estipula uma remoção mínima de 60,00% de DBO.

A remoção dos valores na DQO foi alcançada neste tratamento utilizando uma concentração de $110,50 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{+2} . Segundo Bautista e colaboradores (2007) para a aplicação do reagente de Fenton em efluente cosmético, uma concentração de Fe^{+2} na ordem de 200 mg L^{-1} , é suficiente na maioria dos casos para a degradação dos contaminantes orgânicos.

A concentração de H_2O_2 utilizada no reagente de Fenton, como visualizado no gráfico da figura 6, para alcançar esta remoção foi de $700,00 \text{ mg L}^{-1}$, fato que fornece uma relação entre $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ igual a 1:6,33. Bianco e colaboradores (2011) em tratamento via reagente de Fenton de lixiviado de aterro sanitário, que possui elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante, atingiram uma relação $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ de 1:3,00, o que mostra que o efluente cosmético de filtro solar também pode ser classificado como um efluente de elevado poder de contaminação por matéria orgânica.

Outras fontes de poluentes altamente recalcitrantes também apresentam uma relação entre $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ equivalente à relação obtida neste tratamento. Como Oliveira e Leão (2009) que conseguiram uma remoção de 93,00% do valor na DQO de efluentes têxteis com uma relação de $[Fe^{+2}]/[H_2O_2]$ na ordem de 1:5.

Estudo da turbidez

Para a análise da turbidez, o efluente real tratado via reagente de Fenton, apresentou remoção de 99,60%, atingindo valor de 19,40 NTU ao final do tratamento. A turbidez para águas doces classe 1 deve ter um valor máximo de 40,00 NTU, o valor conseguido com o tratamento proposto está bem abaixo do recomendado pela Resolução Conama 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água.

Resultados na remoção acima de 95,00% para outras matrizes poluidoras classificam o tratamento realizado para efluente cosmético de filtro solar como eficiente para a remoção dos valores da turbidez, com remoção de 99,60%. No entanto, a remoção do valor desse parâmetro não depende somente da matriz poluidora, mas também do tratamento empregado. Um exemplo é o tratamento de esgoto sanitário realizado por Cheng e colaboradores (2011), aplicando ozonização, que teve uma remoção do valor de turbidez medida em 79,00%.

A remoção de 99,60% do valor da turbidez é um valor de extrema importância no acompanhamento na desinfecção de efluentes, visto que este parâmetro sofre influência direta de sólidos suspensos totais e coloidais. Uma vez em efluentes, estes contaminantes fornecem proteção para micro-organismos que se deseja inativar por agentes químicos (ARANTES et al., 2013).

Segundo Villota et al. (2014), a turbidez pode ser considerada um parâmetro representativo da presença de espécies intermediárias oxidadas que são geradas durante a decomposição de espécies recalcitrantes tais como o fenol. Importante deixar claro que a presença de turbidez possui também uma dependência linear com a dosagem do catalisador que é determinada pela concentração de contaminantes iniciais.

Durante o processo de oxidação em matrizes que apresentam fenóis podem ser produzidos intermediários coloridos, diidroxilados e quinonas que provocam turbidez. Estes mesmos compostos intermediários são precursores da formação de ácidos biodegradáveis, quando o tratamento chega neste estágio há um decréscimo da turbidez. Desta forma, quando a remediação apresenta altas taxas de oxidação, na presença de fenóis, por exemplo, o decréscimo da turbidez é observado, este fato mostra uma tendência paralela à diminuição na concentração de espécies tóxicas.

Estudo dos valores de absorvância

A análise dos valores de absorvância foi realizada no comprimento de onda de 400 nm, obedecendo à varredura espectral realizada durante a caracterização do efluente real "bruto", a qual apresentou maior absorção em 400 nm, ou seja, pico de maior sensibilidade no comprimento de onda referente à faixa do visível (que é passível de se enxergar, caso haja um derramamento ou descarte em um manancial e que também pode representar compostos recalcitrantes). O efluente real "bruto", neste comprimento de onda apresentou uma

absorvância de 1,25. Após o tratamento, este valor diminuiu para 0,13, caracterizando uma remoção de 89,84%

Elevadas absorções em comprimentos de ondas próximos a 350-400 nm indicam uma elevada concentração de matéria orgânica no efluente. Portanto a diminuição da intensidade de absorção no comprimento de onda de 350-400 nm pode indicar uma degradação eficiente nos compostos orgânicos em solução (MANDAL et al., 2010).

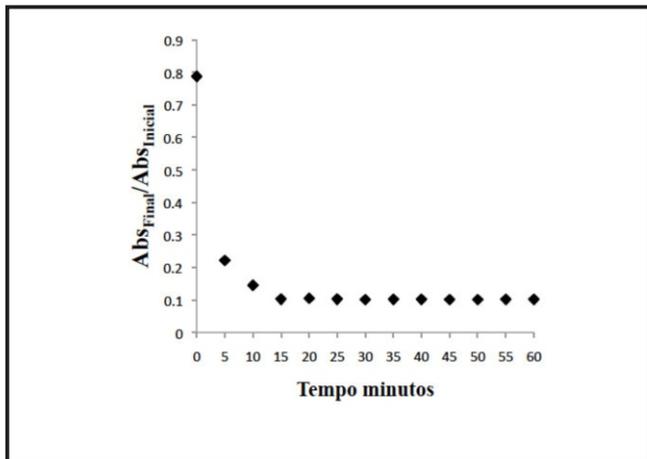


Figura 7 – Relação entre a absorvância do efluente tratado pela absorvância do efluente “bruto”, no intervalo de 5 em 5 minutos.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 7 após o tratamento incluindo mistura rápida (20 segundos) e mistura lenta (6 minutos e 10 segundos) foram necessários mais 15 minutos para que houvesse um decaimento de 90,00% dos valores da absorvância, após este tempo as remoções encontradas não são consideráveis.

Foi realizado também um estudo dos valores de absorvância (efluente “bruto” e tratado) versus comprimento de onda nos tempos 0 a 60 minutos (de 5 em 5 minutos), conforme Figura 8.

No gráfico da Figura 8 podem ser visualizados outros picos máximos com indicativos de potencial remoção dos valores de absorvâncias tais como: Em 200 nm 77,00% de redução do valor da absorvância em 45 minutos de tratamento (tempo total 51 minutos e 30 segundos). Em 250 nm 83,00% de redução do valor da absorvância em 60 minutos de tratamento (tempo total 66 minutos e 30 segundos); Em 300 nm 86,00% de redução do valor da

absorvância em 15 minutos de tratamento (tempo total 21 minutos e 30 segundos) e em 500 nm 91,00% de redução do valor da absorvância em 35 minutos de tratamento (tempo total 41 minutos e 30 segundos).

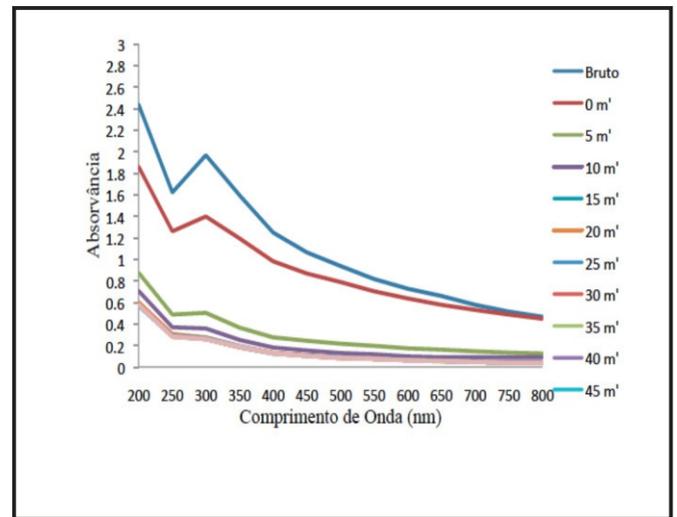


Figura 8 – Estudo da remoção da cor pela análise de absorvância (200-800 nm) no tratamento com reagente de Fenton ($Fe^{+2} = 110,50 \text{ mg L}^{-1}$; pH 4,50; $H_2O_2 = 700,00 \text{ mg L}^{-1}$), de 5 em 5 minutos durante 60 minutos de tratamento.

Segundo Boroski et al. (2009), os comprimentos de onda tem potencial para representar alguns grupos de espécies químicas; em torno de 254 nm correspondem regiões alifática, em 284 nm é relatado grupos aromáticos, por exemplo, fenóis, em 310 nm correspondem a anéis aromáticos conjugados em 500 nm moléculas que absorvem radiação visível.

Os mesmos autores estudando o tratamento de efluentes de indústria farmacêutica e cosmética integrando as tecnologias de tratamento via eletrocoagulação e fotocatalise TiO_2/UV alcançaram após 4 horas de irradiação em pH 3,0 75% de remoção do valor da absorvância no comprimento de onda de 254 nm e em pH 7,0 alcançaram 63% de remoção do valor da absorvância no mesmo comprimento de onda (BOROSKI et al., 2009).

Damodar e You (2010), também corroboram com Boroski e colaboradores (2009), que relatam que o pico de 595 nm na região do visível é uma típica característica de cromóforos contendo sistema π conjugado. Absorção e picos de 310 nm e

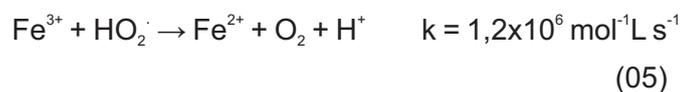
254 nm na região ultravioleta (UV) são picos característicos de estrutura de anéis de naftaleno e benzeno que possuem sistema de transição de elétrons $\pi-\pi^*$.

Estudo do oxigênio dissolvido

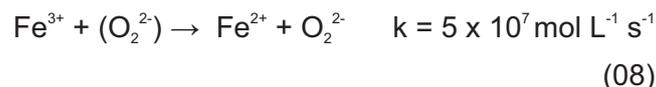
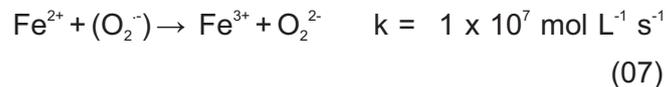
A análise de oxigênio dissolvido (OD) para o efluente real “bruto” revelou uma concentração extremamente baixa (0,92 mg L⁻¹). Após o tratamento, esta concentração teve seu valor medido em 4,02 mg L⁻¹, um aumento de 77,00%.

A importância dessa análise não se restringe apenas a manutenção da vida aquática, em corpos hídricos é o oxigênio dissolvido que promove a oxidação de poluentes orgânicos presentes em efluentes descartados indiscriminadamente. A partir da oxidação da matéria orgânica pelo oxigênio dissolvido, a concentração deste vai diminuindo gradativamente, o que se justifica pelo baixo valor na concentração verificada no efluente real “bruto”. Em águas naturais, se a concentração for abaixo de 4,00 mg L⁻¹, a maioria das espécies de peixes não sobrevivem (ARANTES et al., 2013).

O aumento na concentração desse parâmetro se justifica pelas reações intermediárias ao processo Fenton. Uma vez formado, o radical hidroperoxila promove a regeneração do catalisador a partir da redução do Fe⁺³ a Fe⁺² (reação redox), como mostra a equação 05, produzindo oxigênio molecular (NOGUEIRA et al., 2007).



Outra possibilidade é a decomposição do radical hidroperoxila formando o íon superóxido (O₂⁻) que por sua vez se envolve no ciclo de oxirredução do ferro liberando oxigênio (eq. 06-08) (BIANCO et al., 2011; JI et al., 2013).



De acordo com a cinética química das quatro reações (05-08), a via mais provável de produção e aumento do oxigênio dissolvido é a de regeneração do catalisador, representada pela equação 05, que por ter maior constante cinética do que a equação 06, não beneficia a decomposição do radical hidroperoxila a íons superóxidos e H⁺ que alimentam as equações 07 e 08.

Estudo do Carbono Orgânico Total

A análise desse parâmetro para o efluente real “bruto” revelou um valor de 15800,00 mg L⁻¹, o que se justifica pela composição orgânica dos princípios ativos utilizados na manipulação do filtro solar (SAKKAS et al., 2003). Após o tratamento via reagente de Fenton a concentração desse parâmetro (COT) diminuiu de 15800 para 594,00 mg L⁻¹, caracterizando uma redução de 96,20%.

A redução de 96,20% é considerada uma elevada eficiência, visto que outros autores, aplicando reagente de Fenton nas mais variadas formas de efluentes, atingiram valores inferiores na remoção, como Martinez e colaboradores (2013), que obtiveram uma redução de 88,80%, aplicando o reagente de Fenton a efluente de laboratório químico, com uma concentração de Fe²⁺ otimizada em 50 mg L⁻¹.

Perdigon-Melon e colaboradores (2010), aplicando o reagente de Fenton integrado à coagulação/floculação a efluente de indústria cosmética alcançou uma redução de 96,70% com a concentração de Fe²⁺ otimizada em 843,00 mg L⁻¹, um valor mais de sete vezes maior do que a concentração otimizada neste trabalho (110,50 mg L⁻¹). Isso mostra que mesmo ainda restando contaminantes presentes no efluente tratado, o tratamento proposto, neste trabalho,

apresentou elevada eficiência em comparação a outros estudos.

Embora expressem grandezas distintas, a razão entre COT e DQO ideal para muitos pesquisadores situa-se na faixa de 2 a 7. No efluente real “bruto” esta razão (15800:9660) apresenta valor de 1,63. Após o tratamento a razão (594,00:158,40) aumentou para 3,75.

Estudo de Óleos e Graxas

A análise desse parâmetro para o efluente real “bruto” revelou um valor de 4216,00 mg L⁻¹ este valor é considerado elevado, visto que está acima da concentração encontrada em vários segmentos industriais, como efluente de restaurante (98,00 mg L⁻¹), fábrica de sorvete (845,00 mg L⁻¹), esgoto sanitário (50,00 a 150,00 mg L⁻¹) e fábrica de batata frita (102,00 a 200,00 mg L⁻¹).

A concentração de óleos e graxas encontrada no efluente real “bruto” só perde para a indústria têxtil (9.000,00 a 50.000,00 mg L⁻¹) e laticínios (4.680,00 mg L⁻¹). Em sua maior parte estes efluentes não são tratados, ou recebem tratamento inadequado, o que os tornam um preocupante problema ambiental, frente ao seu impacto causado (OLIVEIRA et al., 2014).

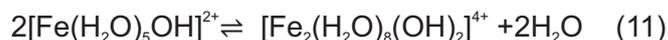
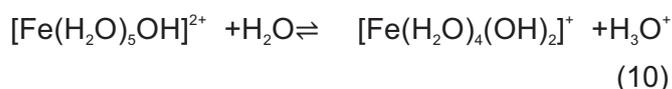
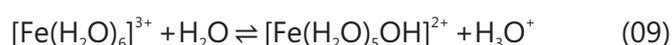
Segundo Wang e colaboradores (2008), a decomposição de óleos e graxas, em grande concentração em um efluente, consome uma grande quantidade de oxigênio dissolvido, o que gera um baixo índice dessa substância no meio aquático, aumentando tanto a DQO quanto a DBO e causando alterações no ecossistema aquático.

A eficiência do reagente de Fenton para o efluente real “bruto”, considerando este parâmetro foi de 99,30% com uma concentração final de 31,00 mg L⁻¹. A resolução Conama 430 de 2011 especifica um valor máximo de 70,00 mg L⁻¹, o que caracteriza o efluente real tratado como adequado para lançamento em corpos hídricos em relação a esse parâmetro analítico.

Estudo do Ferro Total

A análise de ferro total no efluente real “bruto” após tratamento via reagente de Fenton foi de 5,50 mg L⁻¹, este valor se comparado com a concentração de Fe⁺² utilizada inicialmente (110,50 mg L⁻¹) é um valor baixo de ferro residual no efluente tratado. Tal diminuição pode ser explicada pelo processo de coagulação/floculação integrada ao processo Fenton, em que íons ferrosos e férricos remanescentes em solução promovem a formação de flocos a partir da precipitação na forma de hidróxidos formando lodo, que, por sedimentação retira o excesso de ferro no efluente tratado (EL GOHARY et al., 2010).

Os íons ferrosos em solução, quando em contato com o peróxido de hidrogênio catalisam sua decomposição formando o radical hidroxila, que é responsável pelo poder de oxidar a matéria orgânica. A forma oxidada Fe⁺³ em pH acima de 4,50, tem potencial para a formação de complexos de Fe⁺³ na forma insolúvel, que se precipitam e por sedimentação se depositam como lodo finalizando o processo de coagulação/floculação como mostram as equações 09, 10 e 11 (MA e XIA, 2009; WU et al., 2011).



A quantidade de ferro remanescente em um efluente tratado é motivo de preocupação em um procedimento industrial, visto que a resolução Conama 430 de 2011 delimita uma concentração máxima de 15,00 mg L⁻¹ de ferro total para lançamento do efluente em corpos hídricos após o tratamento. De acordo com esta especificação, o efluente real “bruto” após tratamento se encontra

em conformidade para descarte.

Estudo do Peróxido de Hidrogênio Residual

A análise de peróxido de hidrogênio residual revelou uma concentração de 13,48 mg L⁻¹. Este valor é uma concentração baixa comparada à concentração desse reagente utilizada inicialmente de 700,00 mg L⁻¹, no entanto as vias reacionais do processo de Fenton justificam esta diminuição na concentração.

De acordo com a fase 01 do reagente de Fenton, representada pela equação 01, o consumo de H₂O₂ se inicia pela sua decomposição catalisada pela oxidação de Fe⁺² a Fe⁺³. Além desta, outras vias acentuam a diminuição desse reagente no efluente tratado: efeito de sequestro por parte do excesso de radicais hidroxilas (equação 02), reação de fase 02 do reagente de Fenton (equação 03), e outras reações intermediárias, como mostram as equações 12 e 13 (BACH et al., 2010; KAMEEL et al., 2014).



Em estudos realizados por Boroski e colaboradores (2009), no tratamento de águas residuárias provenientes da indústria de fármacos e cosméticos foi possível observar após 3 horas de irradiação utilizando fotocatalise com TiO₂/H₂O₂/UV em pH 3,00 (tratamento mais enérgico) todo o H₂O₂ foi consumido durante a reação de tratamento.

Já em estudos realizados por Módenes e colaboradores (2012), no tratamento de efluente têxtil via Foto Fenton alcançaram um valor baixo de peróxido de hidrogênio residual de 0,40 mg L⁻¹ com um remoção de 93,30%, no entanto cabe salientar que, houve a utilização de uma fonte de radiação ultravioleta (lâmpada de vapor de mercúrio 250 W) durante o tratamento e o tempo total para alcançar esse resultado foi de 360 minutos.

Cabe ressaltar também que existe a possibilidade do H₂O₂ residual ser removido

posteriormente por outro método de tratamento, ou seja, ainda assim o tratamento é viável, sendo que a remoção dos valores de peróxido de hidrogênio pode ser relativamente mais simples que o tratamento da matriz poluente como um todo.

Outros estudos no tratamento de resíduos líquidos de filtro solar também podem ser destacados como o realizado por Ferrero e colaboradores (2012) que destacam uma remoção de 95% da concentração inicial (250 µg L⁻¹) de um filtro solar denominado BP3 por um fungo *T. versicolor* durante 2 horas de tratamento.

Li e colaboradores (2013) no tratamento de água residuária contendo concentrações de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal observaram que esses compostos foram completamente removidos utilizando a reação de Fenton: 20 mg L⁻¹ Fe²⁺/Fe³⁺, taxa molar de H₂O₂/Fe²⁺ Fe³⁺ de 2,5, pH 3,0 e tempo de reação de 30 minutos.

Andrade e Brito (2016) no tratamento de efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares alcançaram remoções de cor de 33,70% e DQO de 56,38% utilizando a tecnologia de tratamento via degradação redutiva com ferro valência zero. Para isso as condições operacionais otimizadas foram: lâ de aço n.1, 3,0 g de massa de lâ de aço e pH 7,00 durante 60 minutos de tratamento.

CONCLUSÕES

Quando aplicados de maneira isolada, os processos oxidativos avançados não apresentam boa eficiência. No entanto, o caminho percorrido pelo tratamento via reagente de Fenton não se processa de forma isolada, sendo a coagulação/floculação a tecnologia integrada neste processo de forma natural, a partir da hidrólise de complexos ferrosos e férricos o que proporciona uma maior eficiência no tratamento como um todo. Para o efluente cosmético real “bruto” foi possível observar 98,30% de remoção dos valores na DQO

apresentando DQO final de 158,40 mg L⁻¹O₂; 89,84% de remoção da coloração (valor da absorvância) apresentando absorvância final de 0,13 e 99,60% de remoção dos valores da turbidez apresentando turbidez final de 19,40 NTU. Importante ressaltar também que o tempo delimitado de tratamento a fim de alcançar essas remoções foi de 226 minutos e 30 segundos. Portanto a partir de todos os procedimentos e análises realizadas, foi possível concluir que o tratamento via reagente de Fenton integrado à tecnologia coagulação/floculação apresenta elevada capacidade para uma aplicação em escala real no segmento cosmético, sendo que possíveis contaminantes não removidos podem ser tratados via reação foto-Fenton; apresentando um conjunto de promissoras características para fazer parte de uma rotina nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE).

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION-APHA. 1998. **Standard Methods for the Water and Wastewater**. 20 ed. New York: APHA.

ANDRADE, P.M.; BRITO, N. N. Degradação redutiva de efluente simulado da linha de produção de condicionadores capilares. **In: Congresso Interamericano de Ingeniería sanitaria y ambiental-AIDIS**, Cartagena-Colômbia, 21-24 Agosto, 2016.

ANDRADE, P. M. ; CARVALHO, M. A. F. ; MIRANDA, A. S. ; MARQUES, H. R. ; CAMPOS, S. R. ; BRITO, N. N. Remediation of textile dyes mixtures using TiO₂/Vis photocatalysis and Fenton Fe²⁺/H₂O₂. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, São Paulo-Brazil, v. 9, p. 328-338, 2015.

ARANTES, A.G.S.; MENDES, A.G.; AZEREDO, W. A.; BRITO, N.N. Environmental and statistical analysis on water quality of João Leite creek in Goiânia-GO, Brazil. **International Journal of Lakes and Rivers**, India, v. 6, n. 1, p.69-83, 2013.

BACH, A.; SHEMER, H.; SEMIAT, R. Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation. **Desalination**, Wales, v. 264, p. 188–192, 2010.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M. A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v.143, p.128-134, 2007.

BIANCO, B.; MICHELIS, I.; VEGLIÓ, F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. **Journal Hazardous Materials**, United States of America, v.186, p.1733-1738, 2011.

BOROSKI, M; RODRIGUES, A.C; GARCIA, J.C.; SAMPAIO, L.C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal Hazardous Materials**, United States of America, v.162, p. 448-454, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, DF. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **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**. Brasília, DF. 2005.

CAMPOS, V.M ; BRITO, N. N. Photochemical Treatment with H₂O₂/UV Applied to the Remediation of Dispersive Textile Dye. **Oxidation Communications**, Bulgária, v. 37, p. 583-595, 2014

CHENG L.H.; BI X.J.; JIANG, T.T.; LIU, C.Q. Effect of ozone enhanced flocculation of treatment of secondary effluent. **Procedia Environmental**

Sciences, India, v. 10, p.555-560, 2011.

DAMODAR, R. A.; YOU, S-J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. **Separation and Purification Technology**, Belgium, v. 71, p. 44-49, 2010.

EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, Wales, v.252, p.106-112, 2010.

FERERRO, P.G.; FABREGAT, M.B.; OLIVARES, A.; PIÑA, B.; BLÁNQUEZ, P.; VICENT, T.; CAMINAL, G.; DÍAZ-CRUZ, M.S.; BARCELÓ, D. Evaluation of fungal and photo-degradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1. **Science of the Total Environment**, Spain, v. 427-428, p.355-363, 2012.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro-Brasil, v.4, n. 6, p.777-787, 2012.

JI, Z.; ZHOU, L.; ZHANG, Y.; FERRONATO, C.; BRIGANTE, M.; MAILHOT, G.; YANG, X.; CHOVELON, J.M. Photochemical degradation of sunscreen agent 2- phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. **Water Research**, Netherlands, v.47, p.5865-5875, 2013.

KAMEEL, F. R.; RIBONI, F.; HOFFMANN, M. R.; ENAMI, S.; COLUSSI, A. J. Fenton Oxidation of Gaseous Isoprene on Aqueous Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**. United States of America, v.118, p. 29151–29158, 2014.

KARTHIKEYAN, S.; TITUS, A.; GNANAMANI, A.; MANDAL, A.B.; SEKARAN, G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. **Desalination**, Wales, v.281, p. 438-455, 2011.

LI, W.; NANABOINAV.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G.V.

Changes of excitation/emission matrixes of wastewater caused by Fenton and Fenton like treatment and their associations with the generation of hydroxyl radicals , oxidation of effluent organic matter and degradation of trace- level organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v.244-245, p.698-708, 2013.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M.; DA SILVA, C. E. Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro-Brasil, 2013, v. 5, p. 973-980, 2013.

MA, X.J.; XIA, H.L. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v.162, p.386-390, 2009.

MALHEIROS, F.; CAMPOS, V.M.; CARVALHO, R.R.; CARVALHO, R.S.A.; NEVES, V.H.N.; BRITO, N.N. Tratamento de corantes têxteis por degradação redutiva, reação de Fenton, coagulação/floculação e filtração lenta. **Revista de Química Industrial**, Rio de Janeiro-Brasil, v.749, n.7, p.57-68, 2015.

MANDAL, T.; DASGUPTA, D.; MANDAL, S.; DATTA, S. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v.180, p. 204–211, 2010.

MARTINEZ, O.M.; RAMIREZ, J.H.; TOLEDO, M.L. Total organic carbon removal from a chemical lab's wastewater using Fenton's reagent. **Ingeniería e Investigación**, Colômbia, v. 33, n. 2, p. 30-35, 2013.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; MANENTI, D.R.; BORBA, F.H.; PALÁCIO, S.M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, Belgium, v.104, p. 1-8, 2012.

MORAIS, W.O.; BRITO, N. N . Treatment of simulated wastewater via Fenton reaction at a production line of sunscreen. **Oxidation Communications**, India, v. 38, p. 2261-2272, 2015.

NATURA. **Relatório anual 2007**. São Paulo, 2008 126 p.

- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; DA SILVA, M.R.A.; VILLA, R. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto Fenton. **Química Nova**, São Paulo-Brasil, v.30, n.2, p.400-408, 2007
- OLIVEIRA, D. M.; LEÃO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de Fenton. **Química Nova**, São Paulo-Brasil, v. 32, n. 9, p. 2282-2286, 2009.
- OLIVEIRA, J. P.; ANTUNESA, P. W. P.; PINOTTI, L. M.; CASSINIA, S. T. S. Caracterização físico-química de resíduos oleosos do saneamento e dos óleos e graxas extraídos visando a conversão em biocombustíveis. **Química Nova**, São Paulo- Brasil, v. 37, n. 4, p. 597-602, 2014.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F. e ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo- Brasil, v.24, n.2, p. 188-190, 2001.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PEREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. **Science of the total environment**, Spain, v. 409, p.4141-4166, 2011.
- ÖZBAY, N.; YARGIÇ, A. Ş.; ÖNAL, E.; YARBAY ŞAHİN, R. Z.; KARA, Y. Use of Fenton Reagent in the Degradation of Reactive Turquoise in Aqueous Medium. In: **Digital Proceeding Of The ICOEST'2014-, SIDE**, Turkey, May 14 – 17, 2014.
- PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GARCÍA-CALVO, E., Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v. 181, p. 127-132, 2010.
- SAKKAS, V.A.; GIOKAS, D.L.; LAMBROPOULOU, D.A.; ALBANIS, T.A. Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-*p*-aminobenzoic acid Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water. **Journal of Chromatography A**, Australia, v. 1016, p.211-222, 2003.
- SEKAR, R.; DICHRISTINA, T.J. Microbially driven Fenton reaction for degradation of the widespread environmental contaminant 1,4-dioxane. **Environmental Science Technology**, United States of America, v. 48, n. 21, p.12858-12867, 2014
- SOON, A.N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of syntetic dyes in aqueous media using Fenton and Photo-assisted Fento process. **Desalination**, Wales, v.269, p. 1-16, 2011.
- VILLOTA, N., CAMARERO, L.M., LOMAS, J.M., PEREZ, J. Changes of turbidity during the phenol oxidation by photo-Fenton treatment. **Environmental Science Pollution Research**, France, v. 21, p. 12208-12216, 2014.
- ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, São Paulo-Brasil, v. 33, n. 5, 1039-1043, 2010.
- ZBILJIC, J.; VAJDLE, O.; GUZSVÁNY, V.; MOLNAR, J.; AGBABA, J.; DALMACIJA, B.; KALCHER, K. Hydrodynamic chronoamperometric method for the determination of H₂O₂ using MnO₂-based carbon paste electrodes in groundwater treated by Fenton and Fenton-like reagents for natural organic matter removal. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v. 283, p. 292–301, 2015.
- WANG, X.J.; SONG, J.; MAI, J.S. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. **Journal of Hazardous Materials**, United States of America, v.160, p. 344-348, 2008.
- WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; ZHAO, R.; CHENG, D. Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, France, v. 379, p. 151–156, 2011.
- YUEFEI J.; ZHOU, L.; ZHANG, Y.; FERRONATO, C.; BRIGANTE, M.; MAILHOT, G.; YANG, X.; CHOVELON, J.M. Photochemical degradation of sunscreen agent 2- phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. **Water Research**, Netherlands, v.47, p.5865-5875, 2013.

Investigação da atividade antiacetilcolinesterase em méis de *Apis mellifera* oriundos dos Estados do Ceará e Piauí

Investigation of antiacetylcholinesterase activity in Apis mellifera honeys from Ceará and Piauí States

Renata Almeida Farias*, Maria da Conceição Tavares Cavalcanti Liberato, Euciene de Brito Cipriano, Glemilson Moita de Aguiar, Italo Ramon Rocha Muniz, Joaquim Rodrigues de Vasconcelos Neto, Camila Ribeiro dos Santos Gomes

Universidade Estadual do Ceará - UECE - Av. Dr. Silas Munguba, 1700, Campus do Itaperi, Fortaleza-CE, Brasil.
renata.almeidaxm@gmail.com

Submetido em 14/07/2016; Versão revisada em 04/11/2016; Aceito em 10/11/2016

Resumo

Resumo

O objetivo desse trabalho foi investigar a taxa de inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE) em méis oriundos dos estados do Ceará e Piauí para que possam ser usados em novas pesquisas para desenvolver fármacos que atuem no tratamento da Doença de Alzheimer (DA). Foi realizado um ensaio em cromatografia em camada delgada baseado no método de Ellman e adaptado por Rhee. O mel desde a antiguidade é utilizado como fármaco e tem mostrado eficiência com suas diversas propriedades fitoterápicas e terapêuticas como as atividades antibacteriana e cicatrizante. Portanto, há necessidade de uma investigação das propriedades dos méis como alternativa no tratamento de DA, devido a presença de inibidores de AChE em sua composição e a demanda de novos medicamentos de combate a esta doença. O padrão utilizado na análise foi o alcaloide fisostigmina, que exibe um halo de inibição da enzima de 0,9 cm. As amostras analisadas apresentaram resultados de inibição variando de 0,7 a 1 cm.

Palavras chave: mel, acetilcolinesterase, Alzheimer

Abstract

The objective of this work was to investigate the rate of inhibition of the acetylcholinesterase enzyme (AChE), in honeys from Ceará and Piauí States in order that they can be used in new researches to develop drugs to the treatment of Alzheimer Disease (AD). It was made an assay in thin-layer chromatography based on the Ellman method adapted by Rhee. Honey has been used since ancient times as a remedy and has showed efficiency by its therapeutic properties like the antibacterial and healing activities among others. However, it is necessary an investigation about honey's biological properties as an alternative to the cure of AD, due the presence of AChE's inhibitors in chemical composition and the imperative need for new drugs against this disease. The standard used in this analysis was the alkaloid physostigmine which shows an enzyme's inhibition spot of 0.9 cm. The samples presented inhibition spots with variation between 0.7 cm and 1 cm.

Keywords: honey, acetylcholinesterase, Alzheimer

INTRODUÇÃO

O mel é um produto alimentício produzido pelas abelhas com alto teor nutritivo e de grande utilidade medicinal atuando na cura de doenças como gripes e resfriados. Entende-se por mel, o produto alimentício produzido pelas abelhas melíferas, a partir do néctar das flores ou das secreções procedentes de partes vivas das plantas ou das secreções de insetos sugadores de plantas que ficam sobre partes vivas das plantas, sendo sua fonte principal o néctar, açúcares dissolvidos secretados pelos nectários que as abelhas recolhem, transformam, combinam com substâncias específicas próprias, armazenam e deixam madurar nos favos da colmeia (LEGLER, 2000).

A composição do mel depende, principalmente, das fontes vegetais das quais ele é derivado, mas também do tempo, solo, espécie da abelha, estado fisiológico da colônia, estado de maturação do mel, condições meteorológicas na época da colheita, dentre outros fatores (CRANE, 1996 apud CARVALHO, 2005, p. 05). Estudos indicam que o mel possui cerca de 200 substâncias (MEDA *et al*, 2005) como por exemplo compostos fenólicos como ácidos fenólicos e flavonoides que são considerados antioxidantes mais poderosos que a Vitamina C e a Vitamina E (CAO, SOFIC, PRIOR, 1997) e que dependem de sua origem floral e do local de produção, possuindo portanto características extremamente variáveis. A flora predominante é dependente da planta onde houve maior predominância de néctar coletado, podendo influenciar no aroma, cor e sabor do alimento.

A importância do mel na nutrição humana não é limitado apenas a sua característica adoçante, já que pode ser usado como excelente substituto do açúcar refinado de cana de açúcar. O mel é a base de sacarose prontamente absorvido pelo organismo, em virtude de sua composição química, especificamente com os principais tipos de açúcares presentes (frutose e glicose). Deve ser considerado como alimento de alta qualidade, rico em energia

além de possuir inúmeras outras substâncias benéficas ao equilíbrio dos processos biológicos de nosso organismo (CAMARGO *et al*, 2006). A simples análise do mel, sob qualquer prisma, demonstra claramente a riqueza nutritiva de seus elementos componentes, vitaminas, ácidos e sais minerais, tornando nítido o seu valor nutritivo, quando posto em paralelo em confronto com outros alimentos (LEGLER, 2000) (Figura 1).



Figura 1: Coleta de Mel

Fonte: Melo (2013)

Doenças neurodegenerativas, como a Doença de Alzheimer (DA), são distúrbios do sistema nervoso central, caracterizados pela perda da função e morte dos neurônios no cérebro, levando à perda progressiva da função cognitiva e da memória e tem sido responsabilizada por 50 a 60% do número total de casos de doenças entre pessoas com idade superior a 65 anos (ALMEIDA, 1997). O envelhecimento da população mundial durante as últimas décadas fez com que a demência passasse a ser um dos mais importantes problemas de saúde pública da atualidade (BROOKMEYER *et al.*, 1998; HENDERSON, A. S.; JORM, A. F., 1988).

A Doença de Alzheimer não é causada por um príon ou outro agente infeccioso externo, mas também se caracteriza por acúmulo intraneural e extracelular de feixes e filamentos que formam placas. O principal componente das placas é a β -amilóide, um peptídeo de 39 a 43 resíduos derivados de uma proteína precursora de amilóide maior (DEVLIN, 2007).

Alterações patológicas associadas à DA incluem a formação de placas neuríticas e novos neurofibrilares. As placas neuríticas contêm a proteína β -amilóide derivada de uma conversão proteolítica da proteína precursora do β -amilóide neuronal. Os depósitos de β -amilóide nos neurônios são neurotóxicos (PELLEY, 2007). A Enzima Acetilcolinesterase é responsável pela redução em acetilcolina na sinapse nervosa, causando dessa forma perda de neurônios colinérgicos. Para o tratamento de DA são utilizados fármacos que atuam na inibição da acetilcolinesterase (AChE) aumentando a quantidade de acetilcolina (ACh), o neurotransmissor responsável pela continuidade dos impulsos nervosos, nos processos motores, cognitivos e de memória. A AChE é uma enzima responsável pela finalização da transmissão dos impulsos nervosos nas sinapses colinérgicas pela hidrólise do neurotransmissor acetilcolina (ACh). A AChE está presente no sistema nervoso central e periférico (RANG, 2001 apud PETRONILHO; PINTO, VILLAR, 2011, p. 4). A DA está relacionada à deficiência de neurotransmissores de estímulos nervosos e a redução da ACh que sofre hidrólise através de uma modificação realizada pela AChE sendo convertida em colina (Ch) e ácido acético. (Figura 2).

neurotóxicos (FREITAS, BRILHANTE e ALMEIDA, 2001).

A AChE é uma enzima pertencente a família das colinesterases e é encarregada da finalização da transmissão dos impulsos nervosos nas sinapses colinérgicas através da hidrólise do neurotransmissor acetilcolina, podendo ser encontrada sistema nervoso central e periférico. No periférico ela é responsável pela modulação dos impulsos nervosos que controlam os batimentos cardíacos, pela dilatação dos vasos sanguíneos e pela contração dos músculos lisos enquanto que no central ela está envolvida no controle motor, na cognição e na memória (PETRONILHO, PINTO e VILLAR, 2011) (Figura 3).

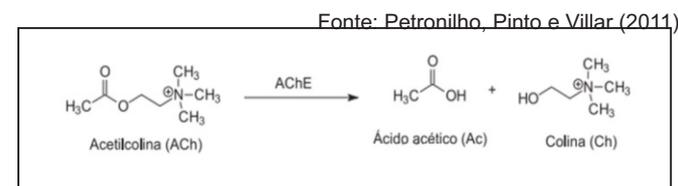


Figura 2 – Hidrólise da ACh pela AChE

A Doença de Alzheimer possui quatro fases identificadas como inicial, moderada, grave e terminal. Ainda não se conhece a causa específica desta doença, mas estudos indicam que parece haver certa pré-disposição genética para sua ocorrência. Além do fator genético, outros estudos apontam como agentes etiológicos a toxicidade de agentes infecciosos, do alumínio, de espécies reativas de oxigênio (EROs) e de aminoácidos

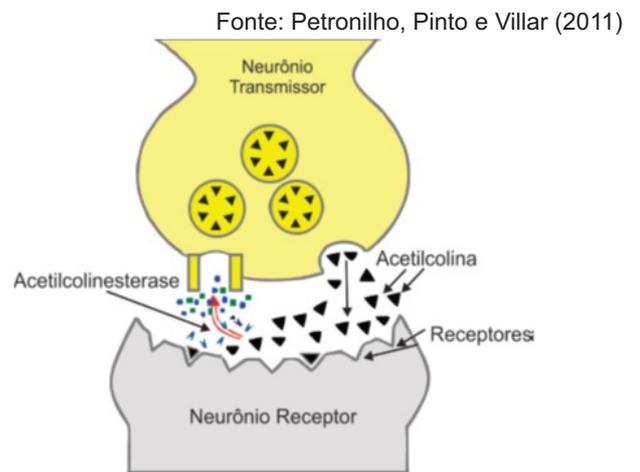


Figura 3 – Transmissão e controle nervoso nas sinapses

A ACh está localizada na região terminal dos neurônios denominada de axônio terminal, quando um impulso nervoso chega a esse ponto ele é enviado para a região sináptica e são atraídos pelos receptores colinérgicos do neurônio vizinho de modo que a transmissão seja contínua, porém é necessário um controle na transmissão para que não acumule e acarrete em problemas posteriormente, sendo a AChE a responsável por finalizar a reação e converter a acetilcolina em colina (Ch), para que seja reabsorvida pelos neurônios e convertida em ACh.

No entanto, os fármacos usados no tratamento da DA apresentam muitos efeitos

colaterais. Dessa forma, tornam-se necessários mais estudos no sentido de elucidar o potencial de atividades de proteção à saúde, pelo mel de abelha.

MATÉRIAL E MÉTODOS

As amostras analisadas foram todas produzidas por abelhas *Apis mellifera* L. e oriundas dos municípios de Aquiraz - CE, de florada Silvestre; de Picos - PI, Heterofloral; de Ocara - CE, de florada Marmeleiro; de Várzea Alegre - CE, de florada Vassourinha de botão; de Cascavel - CE, heterofloral; de Pacajus - CE de florada Vassourinha de botão; de Crato - CE de florada Cipó-uva; de Tauá - CE de florada Aroeira; de Irauçuba, Heterofloral; de Mauriti - CE, de florada da Jitirana; e de Mauriti - CE, da florada do Juazeiro (Figura 4).

Fonte: Pinto (2015)



Figura 4 – Amostras de méis

O ensaio antiacetilcolinesterase foi realizado através do método de Ellman *et al* (1961), adaptado para cromatografia em camada delgada por Rhee *et al.* (2001) que consiste num teste colorimétrico que pode ser tanto qualitativo quanto quantitativo. O princípio deste ensaio é a medida da razão de produção de tiocolina quando a acetilcolina sofre hidrólise pela enzima acetilcolinesterase (AChE) (Figura 5).

Para a realização do ensaio foram usadas soluções de reagente de ácido 5,5'- Ditiobis (2-nitrobenzóico) (DTNB) e iodeto de acetilcolina (ATCI) em tampão. As amostras foram diluídas em soluções alcoólicas de metanol e aplicadas na

cromatoplaça e em seguida aplicou-se o reagente de Ellman (DTNB) e a solução tampão (ATCI, 1mM) após a evaporação do solvente. Cerca de três a cinco minutos depois, foi borrifada a enzima AChE à uma concentração de 3 U/mL.

Fonte: Rhee *et al.* (2001)

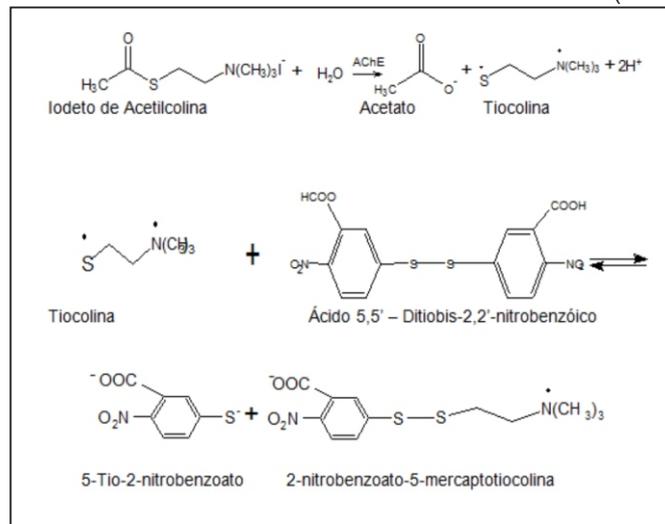


Figura 5: Reação do Teste de Ellman modificado por Rhee

Após dez minutos a cromatoplaça desenvolveu coloração amarelada resultante do ânion 5-tio-2-nitrobenzoato de cor amarela produzido pelo DNTB que pode ser visualizado em cromatografia em camada delgada e observou-se o aparecimento de halos brancos em torno das amostras que indicaram a inibição da enzima. Foram medidos os tamanhos dos halos e comparados com o halo do padrão Fisostigmina (Figura 6).

Fonte: Liberato *et al* (2015)

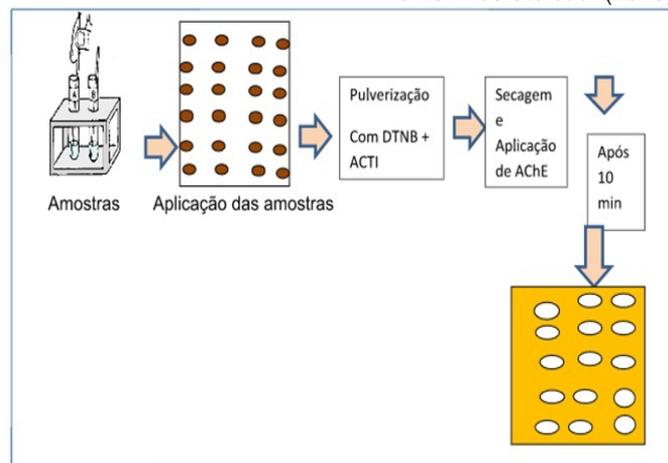


Figura 6. Fluxograma do método de inibição da Enzima acetilcolinesterase

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram comparados com um padrão, o alcaloide Fisostigmina, que apresenta um halo de inibição da Enzima Acetilcolinesterase de 0,9 cm (Tabela 1). A amostra de mel de Cascavel – CE, de origem Heterofloral, apresentou um halo de inibição da Enzima Acetilcolinesterase de 1,0 cm, superior inclusive ao padrão Fisostigmina. Os méis de Aquiraz - CE, Irauçuba - CE, Mauriti de origem floral Juazeiro, e Picos-PI apontaram halos de inibição de 0,9 cm e os de Ocara - CE, Várzea Alegre - CE, Pacajus - CE, Crato - CE, Mauriti – CE de origem Heterofloral e Tauá - CE tiveram halos de 0,8 cm enquanto o mel de Mauriti, de origem floral Jitirana apresentou um halo de inibição de 0,7 cm. Os méis analisados possuem a mesma abelha produtora a *Apis mellifera* L e apresentaram boa taxa de inibição comparados aos obtidos por Aguiar *et al* (2014) que obteve valores inferiores variando entre 0,5 cm e 0,65 cm.

Cordeiro *et al.* (2012) analisando amostras de méis de *Apis mellifera* L. da Caatinga cearense encontrou halos de inibição da Enzima Acetilcolinesterase com valores 0,7 cm tanto para um mel da florada marmeleiro como para um mel heterofloral. Menezes *et al.* (2015) analisaram 18 amostras de méis produzidos pelas abelhas *Apis mellifera* L e *Melipona subnitida* D. no estado do Ceará obtendo halos de inibição da Enzima Acetilcolinesterase que variaram nos méis oriundos de *Apis mellifera* de 0,6 a 0,9 cm e de 0,6 – 0,7 cm para os méis de *Melipona subnitida*. Paz e Liberato (2011) analisaram méis do bioma Caatinga da Paraíba e do Ceará obtendo valores de halos de inibição entre 0,6 e 0,7 cm, coincidindo com alguns valores encontrados nesse estudo. As variações estão relacionadas com os constituintes minoritários existentes na composição dos méis como compostos fenólicos e flavonoides que por sua vez dependem das plantas visitadas pelas abelhas, da estação climática, do tipo de solo etc.

Tabela 1
Índice de inibição da AChE nas amostras analisadas

Locais de Coleta das Amostras de Méis	Origem Floral	Inibição da Acetilcolinesterase (IA)
Aquiraz - CE	Heterofloral	0,9 cm
Picos – PI	Heterofloral	0,9 cm
Ocara – CE	Marmeleiro (<i>Croton sonderianus</i> Müll. Arg.)	0,8 cm
Várzea Alegre - CE	Vassourinha de botão (<i>Borreria verticillata</i> (L.) G. Mey.)	0,8 cm
Cascavel - CE	Heterofloral	1,0 cm
Pacajus – CE	Vassourinha de botão (<i>Borreria verticillata</i> (L.) G. Mey.)	0,8 cm
Crato – CE	Cipó-uva (<i>Serjania</i> sp.)	0,8 cm
Tauá – CE	Aroeira (<i>Myracrodruon urundeuva</i>)	0,8 cm
Irauçuba - CE	Heterofloral	0,9 cm
Mauriti - CE	Jitirana (<i>Ipomoea cairica</i> L. Sweet)	0,7 cm
Mauriti - CE	Juazeiro (<i>Ziziphus joazeiro</i> Mart.)	0,9 cm
Mauriti - CE	Marmeleiro ((<i>Croton sonderianus</i> Müll. Arg.)	0,7 cm
Mauriti - CE	Heterofloral	0,8 cm
Padrão Fisostigmina		0,9 cm

A apicultura é uma atividade ecologicamente correta e geradora de renda. É amplamente conhecido que o mel é uma ótima fonte de nutrientes, um ótimo controlador de diversas enfermidades e que 80% do néctar produzido pelas plantas no Brasil evapora (ALVIM, 2004). Muitos estudos realizados comprovam atividades biológicas do mel importantes para a humanidade. Almeida (2010) estudou 23 amostras de mel em Portugal tendo em vista uma situação ocorrida com morte de colmeias inteiras. Em 5 das 23 amostras de méis estudadas foram encontrados pesticidas. Observa-se a importância da análise rotineira dos méis objetivando-se um maior empenho no conhecimento das propriedades que ele oferece, bem como no cuidado com a produção do mesmo. O conhecimento das espécies florais apícolas principais, sua localização e épocas de florescimento são de fundamental importância para a expansão da apicultura (SOARES *et al.*, 2008).

Segundo Monteiro *et al.* (2006) os efeitos das mudanças de estações climáticas no bioma Caatinga têm ação sobre os níveis de constituintes químicos da composição floral. AL *et al.* (2009) estudaram 23 amostras de méis coletadas em diferentes regiões da Romania e confirmaram variações dependentes de suas origens botânicas e geográficas. Lachman *et al.* (2010) analisaram 40 amostras de méis principalmente da região norte da Moravia e encontraram extensa variação em suas composições.

Liberato *et al.* (2011) estudaram 23 amostras de mel produzidos por *Apis mellifera* L. em diferentes regiões do Ceará com relação às suas atividades de inibição da Enzima Acetilcolinesterase, encontrando não apenas variações relacionadas à florada mas também às origens geográficas e climáticas dentro do mesmo Estado. A variação dos halos de inibição da Enzima Acetilcolinesterase pode estar relacionada à florada bem como aos fatores edafoclimáticos da região de produção do mel, variáveis que podem alterar sua composição e

consequentemente suas propriedades.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que o mel de *Apis mellifera* L. oriundo da região Nordeste do Brasil tem grande potencial terapêutico, incluindo além de atividades biológicas já comprovadas por outros estudos, os obtidos através do Teste de Ellmann adaptado por Rhee *et al.* (2001) que abre uma grande perspectiva de sucesso na luta contra a Doença de Alzheimer, através da atividade de inibição da Enzima Acetilcolinesterase. Torna-se imperativo um maior aprofundamento para identificação de qual ou quais constituintes do mel pode ou podem, em efeito sinérgico, apresentar essa atividade. Dessa forma amostras de méis analisados podem ser utilizados em pesquisas, de investigação desses constituintes minoritários, de modo a proporcionar a produção de novos fármacos que ajudem no tratamento da Doença de Alzheimer..

AGRADECIMENTOS

UECE; CNPq; FUNCAP

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. G. *et al.* **Investigação da Atividade de Inibição da Acetilcolinesterase de Méis de Diferente Regiões de Florada Silvestre.** Mundo UNIFOR, XXI Encontro de Iniciação a Pesquisa. Fortaleza, CE, Brasil. 2014.
- AL, MĂRGHITAȘ LIVIU *et al.* Physico-chemical and bioactive properties of different floral origin honeys from Romania. **Food Chemistry**, v. 112; n. 4, p. 863-867, 2009.
- ALMEIDA, C. M. V. B. **Detecção de contaminantes no mel.** 2010. 94f. Dissertação (Mestrado em Segurança alimentar) - Faculdade de Medicina Veterinária, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.
- ALMEIDA, O. P. Biologia molecular da doença de

- Alzheimer: Uma luz no fim do túnel? **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 43, p. 77-81, 1997.
- ALVIM, N.C. O mel e suas características. **Revista científica eletrônica de Medicina Veterinária**. FAEF, nº 3. 2004.
- BROOKMEYER, R.; GRAY, S.; KAWAS, C. Projections of Alzheimer's disease in the United States and the public health impact of delaying disease onset. **American Journal of Public Health**, v. 88, p. 1337-1342, 1998.
- CAMARGO, R. C. R. *et al.* **Mel: Características e Propriedades**. EMBRAPA Meio-Norte, Documentos 150, 1. ed. Teresina-PI, 2006.
- CAO, G.; SOFIC, E.; PRIOR, R. L. Antioxidant and prooxidant behavior of flavonoids: structure-activity relationships. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 22; p. 749-760. 1997.
- CARVALHO, C.A. *et al.* **Mel de abelhas sem ferrão: Contribuição para a caracterização físico-química**. 1.ed. Cruz das Almas, Bahia: Universidade Federal da Bahia/SEAGRI-BA, 2005. Série Meliponicultura – n. 04.
- CORDEIRO, S.A. *et al.* **Análises Físico - Químicas e propriedades biológicas de méis da Caatinga cearense**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, n. 52, 2012, Recife, PE, Brasil. CBQ.
- DEVLIN, T. M. **Manual de Bioquímica com Correlações Clínicas**. São Paulo: Editora Blücher, 2007. 1186p.
- ELLMAN, G. L.; COURTNEY, K. D.; ANDRES JR., V.; FEATHERSTONE, R. M. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. **Biochemical Pharmacology**, v. 7, n. 2, p. 88-90, 1961.
- FREITAS, M. B. D., BRILHANTE, O. M., & ALMEIDA, L. M. D. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrito e alumínio. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 17, n. 3, p. 651-660. 2001.
- HENDERSON, A. S.; JORM, A. F. Dementia in Australia. **Aged and Community Care Service Development and Evaluation Reports**, No. 35, Canberra: Commonwealth of Australia. 1988.
- LACHMAN, J.; ORSÁK, M.; HEJTMÁNKOVÁ, A.; KOVÁROVA, E.; Evaluation of antioxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys. **LWT Food Science Technology**, v. 43; p. 52-58; 2010.
- LEGLER, S. **Inspeção e controle da qualidade do mel**. In: Seminário estadual de apicultura, nº5, 2000, São Borja. Anais... São Borja: Encontro de Apicultores do Mercosul, 1., 2000. PEREIRA, A. S.; SEIXAS, F. R. M. S.; AQUINO NETO, F. R. Própolis. 2000.
- LIBERATO, M. C. T. C.; MORAIS, S. M. de; SIQUEIRA, S. M. C.; SILVA, M. M. de O.; COSTA, E. F. da; ALVES, P. F.; MACEDO, A. S. Compostos Fenólicos e Atividades Biológicas de Amostras Comerciais de Pólen Apícola Produzidas em Diferentes Estados Brasileiros. **Revista de Química Industrial – RQI – 748**, 3º Semestre de 2015.
- LIBERATO, M. C. T. C.; MORAIS, S. M.; SIQUEIRA, S. M. C.; MENEZES, J. E. S. A. ; RAMOS, D. N.; MACHADO, L. K. A.; MAGALHÃES, I. L. Phenolic Content and Antioxidant and Antiacetylcholinesterase Properties of Honeys from Different Floral Origins. **Journal of Medicinal Food**, v. 14, n. 6, p. 658-663. 2011.
- MEDA, A.; LAMIEN, C. E.; ROMITO, M.; MILLOGO, J.; NACOULMA, O. G. Determination of the Total Phenolic, Flavonoid and Proline Contents in Burkina Fasan Honey, as well as their Radical Scavenging activity. **Food Chemistry**, v. 91, p. 571-577, 2005.
- MELO, J. C. de. **Apicultura no Município de Mauriti – CE**. Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química em EaD, do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Ceará. Mauriti – CE. 2013.
- MENEZES, M. G. G. *et al.* **Avaliação da Atividade Antiacetilcolinesterase de Ensaio de 18 méis do**

Estado do Ceará. In: REUNIÃO ANUAL DA SBQ, n. 38, 2015, São Paulo, SP, Brasil. SBQ. CD ROM da 38º RASBQ.

MONTEIRO, J. M., *et al.* The effects of seasonal climate changes in the caatinga on tannin levels in *Myracrodruon urundeuva* (Engl.) Fr. All. and *Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 16; p. 338-344. 2006.

PAZ, C. B.; LIBERATO, M. C. T. C. **Análise da qualidade e atividade antiacetilcolinesterase de méis de *Apis Mellifera* oriundos da Paraíba e Ceará.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, n. 51, 2011. São Luís, MA, Brasil. CBQ.

PELLEY, J. W. **Bioquímica.** Rio de Janeiro: Elsevier, 2007, 230p.

PETRONILHO, E. C.; PINTO, A. C.; VILLAR, J. D. F. Acetilcolinesterase: Alzheimer e Guerra Química. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, n. 28. 2011.

PINTO, F. T. R. **Avaliação da Qualidade e da Atividade Biológica de Méis Produzidos Pelas Abelhas *Apis mellifera* e *Melipona subnitida* Oriundos do Rio Grande do Norte.** 2015. 80f. Monografia de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura Plena em Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2015.

RHEE, I.K.; MEENT, M.; INGGANINAN, K.; VERPOORTE, R. Screening for acetylcholinesterase inhibitors from Amaryllidaceae using silica gel thin-layer chromatography in combination with bioactivity staining. **Journal of Chromatography A**, v. 915, p.217–223, 2001.

SOARES, E. R. de C. *et al.* Seleção de espécies melíferas com base na flora da região Sudoeste do Estado de Mato Grosso. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, supl. 1, p. 726-72 , 2008.

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>.