

Ano 84 Nº 753 4º trimestre de 2016
ISSN: 23581697



Revista
de
Química Industrial
Edição Eletrônica 11 do Nº 753

Biossensores e Sensores Químicos





ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA **2016**



Simpósio Nacional
de Biocombustíveis

**A biodiversidade na produção
de biocombustíveis**

Teresina - Piauí
27 a 29 de abril de 2016
Trabalhos: 7 de março



Simpósio
Brasileiro de
Educação
Química

IMPEQUI

**Base curricular nacional para
a Química na educação básica**

Manaus - Amazonas
10 a 12 de agosto de 2016
Trabalhos: 15 de junho



Encontro Nacional
de Tecnologia Química

**Tecnologias limpas: Um desafio
econômico e ambiental**

Goiânia - Goiás
19 a 21 de setembro de 2016
Trabalhos: 21 de julho



**Química: Tecnologia, desafios
e perspectivas na Amazônia**

Belém - Pará
7 a 11 de novembro de 2016
Trabalhos: 2 de agosto

Informações: www.abq.org.br

Editorial

Nosso último editorial de 2016 começa com o planejamento anual traçado pelo Editor e pelo Conselho Editorial para o ano de 2017 durante a reunião presencial do Conselho Editorial e do Editor da RQI por ocasião do 56° CBQ de Belém. As seguintes temáticas centrais (matéria de capa) serão: RQI 754 (1º trimestre de 2017): Poluição Atmosférica; RQI 755 (2º trimestre de 2017): Etanol de Segunda Geração (Etanol 2G). Esse tema está alinhado com o BIOCÔM a ser realizado em Recife em abril; RQI 756 (3º trimestre de 2017): Megatendências: Desafios e Oportunidades para o Futuro da Química (tema do 57º CBQ de Gramado); RQI 757 (4º trimestre de 2017): Poluição *Indoor* (qualidade do ar em ambientes selados/fechados). Cabe ainda destacar que o número 754 trará uma matéria sobre os 85 anos da RQI.

O 56° CBQ é passado em revista nesta edição. Belém e seu espaço Hangar - Convenções e Feiras da Amazônia, se transformaram num grande palco onde químicos de todas as regiões do país se encontraram e celebraram a Química em um clima de confraternização e cordialidade. Foi o maior evento da Química do país neste ano. Duas pequenas matérias estão intimamente associadas à cobertura deste CBQ: uma volta ao passado, quando a ABQ Regional Pará acolheu em 1991 em Belém um Prêmio Nobel de Química que desejava conhecer a riqueza da Região Amazônica, e um olhar para o futuro: o 57° CBQ de Gramado celebrará importantes eventos da Química no Rio Grande do Sul e mesmo no país ocorridos ao longo do século XX.

A ABQ segue firme em sua trajetória, cumprindo a missão prevista em seus estatutos: palavras de incentivo à comunidade química, feitas pelo seu presidente, Prof. Robério Fernandes Alves de Oliveira, sinalizam as diretrizes para o ano novo que se aproxima.

Outro ponto que merece destaque neste número é a Cerimônia de Encerramento da Olimpíada Brasileira de Química, ocorrida no Teatro da Universidade Federal do Piauí.

Lembro sempre das novas normas de submissão de artigos para a RQI, cuja versão completa está no portal da revista (www.abq.org.br/rqi). Depois de um período mais calmo, aumentou significativamente o número de trabalhos submetidos. Este número traz cinco artigos completos. Enquanto isso, o acesso ao portal da revista (www.abq.org.br/rqi) continua sua trajetória ascendente, hoje com um média de 70 visitas por dia. A digitalização dos números editados antes de 1960 avançou bastante e, certamente, teremos novidades no portal da revista no ano novo.

A matéria de capa deste número foca o tema Sensores Químicos, uma das palestras nacionais do 55° CBQ de Goiânia, e que há muito merecia uma abordagem nesta revista. A Química Verde continua marcando presença com a terceira edição de seu Caderno.

Além, claro, de desejar uma boa leitura, aproveito também este momento para desejar a todos os nossos caros leitores um maravilhoso Natal e um Ano Novo repleto de realizações em todos os campos da vida. Em 2017, mais novidades continuarão a aparecer na nossa RQI, mantendo a nossa expectativa de crescimento como veículo de publicação de bons trabalhos na área química. Continue aproveitando tudo o que ela tem a oferecer! Divulgue, sugira, indique a RQI a quem possa usufruir de seu conteúdo.

RQI: o passado e o presente da química aplicada no Brasil passa por aqui!

Júlio Carlos Afonso
Editor

EXPEDIENTE

RQI – Revista de Química Industrial

(www.abq.org.br/rqi)

Órgão oficial da Associação Brasileira de Química para divulgar os eventos que promove; publicar matérias relevantes na área de química, como entrevistas com eminentes personalidades da ciência e tecnologia em geral, artigos técnicos, técnico-científicos e científicos relacionados à área industrial, P&D (inclusive em escala de laboratório) e desenvolvimento de técnicas analíticas, bem como resenhas de livros e outras publicações. A convite do Editor, a RQI publica artigos de opinião de pessoas convidadas.

Indexada no Chemical Abstracts. Indexada no Qualis da CAPES nas áreas de Ciências Agrárias I (B5), Ciências Ambientais (B4), Engenharias II (B4), Engenharias III (B5), Geociências (B5), Interdisciplinar (B4) e Química (B5). Para fins de citação, a abreviatura da revista a ser usada é *Rev. Quim. Ind.*

Fundador

Jayme da Nóbrega Santa Rosa (1903-1998)

Editor

Julio Carlos Afonso (UFRJ)
e-mail: editordarqi@abq.org.br

Editor Associado

Airton Marques da Silva (UECE)

Conselho Editorial

Alvaro Chrispino (CEFET-RJ)
Cláudio José de Araújo Mota (UFRJ)
David Tabak (FIOCRUZ)
Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (CENPES e UFRJ)
Geraldo André Fontoura (Bayer e UFF)
Gil Anderi da Silva (USP)
Magda Beretta (UFBA)
Maria de Fátima Vitória de Moura (UFRN)
Newton Mario Battastini (SINDIQUIM - RS)
Peter Rudolf Seidl (UFRJ)
Sergio Roberto Bulcão Bringel (INPA e CRQ-XIV)
Silvana Carvalho de Souza Calado (UFPE)
Viridiana Santana Ferreira-Leitão (INT)

Capa, arte e diagramação

Adriana Lopes - asl.eventos@globo.com

Impressão

Gráfica Nova Brasileira - guilhermeventurelli@gmail.com

Associação Brasileira de Química

(www.abq.org.br)

Utilidade Pública Federal:

Decreto nº 33.254 de 08/07/1953

Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208

20071-004 – Rio de Janeiro – RJ

Tel/fax: 21 2224-4480

e-mail: rqi@abq.org.br

© É permitida a reprodução dos artigos e reportagens desde que citada a fonte. Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores. Normas para envio de artigos: ver na página 77 e no portal www.abq.org.br/rqi.



ISSN: 2358-1697

Revista de Química Industrial

Ano 84 Nº 753 4º trimestre de 2016

Edição Eletrônica 11

SUMÁRIO

1 Editorial

2 Sumário e expediente

3 Palavra do Presidente

4 Aconteceu 56º Congresso Brasileiro de Química

10 Artigo de Opinião Aconteceu em belém no século passado

10.1 Caderno de Química Verde

11 Aconteceu Encerramento da Olimpíada Brasileira de Química 2016

13 Capa Sensores Químicos Um assunto fascinante

16 Artigo de Opinião Acontecerá em Gramado no ano que vem...

17 Aconteceu na RQI

20 Agenda

21 Índice de Trabalhos

Palavra do Presidente

Iniciamos o ano de 2016 com muitas preocupações decorrentes da crise pela qual o país passava, e ainda passa, nos aspectos político e econômico, cujos reflexos já vinham nos atingindo desde o ano anterior, 2015, dificultando, principalmente, a participação dos interessados em nossos eventos por conta da redução da disponibilidade das verbas de fomento, bem como por conta dos cortes ocorridos nos programas de desenvolvimento científico nas instituições de ensino e pesquisa, atreladas aos diversos níveis de governo.

Apesar de tudo, tínhamos a certeza de que deveríamos enfrentar as dificuldades, contando com a contribuição de todos que compõem a comunidade química, o que nos daria força para atravessarmos a tormenta, na esperança de um cenário mais tranquilo no ano de 2017.

Podemos dizer agora que a decisão de não esmorecer, foi a mais acertada. Realizamos nossos eventos com enorme sucesso, mantendo o alto nível de qualidade científica que nos caracteriza em todos eles.

Assim, com expectativas mais positivas, estamos nos preparando para a travessia do ano de 2017, em cujo planejamento já estão definidas a realização do 10º BIOCUM em Recife, PE; o 15º SIMPEQUI em Manaus, AM; o 10º ENTEQUI em Goiânia, GO; e o 57º CBQ na cidade de Gramado, RS; além do apoio a outros eventos cujos temas são considerados relevantes para o atendimento às missões estabelecidas pela ABQ.

Evidentemente, para o prosseguimento de nossas atividades, é essencial o envolvimento e a participação de todos aqueles que, direta ou indiretamente, estão dedicados ao desenvolvimento e à difusão da Química e áreas afins; aproveito para deixar aqui registrado nossos mais sinceros agradecimentos a todos que, atendendo aos nossos convites, emprestam seu tempo, nome e competência, abrilhantando cada vez mais, os nossos eventos e, também, para aqueles que, voluntariamente, trabalham pela manutenção e crescimento da nossa associação.

Finalizo minhas palavras desejando que tenhamos um caminho iluminado pela tolerância e com todo o respeito às diferenças, permitindo que os grandes temas que afligem a nossa sociedade brasileira sejam debatidos em alto nível, sempre no campo das ideias e que todos nós participemos ativamente na busca de um futuro promissor para todos, contando sempre com a preciosa atuação da Associação Brasileira de Química.

Robério Fernandes Alves de Oliveira,
Presidente da ABQ

A ABQ se sentiu muito honrada com a presença do grupo de alunos do Centro de Ensino Professora Zuleica Santos, Escola Estadual Pública, localizada na cidade de Buriti Bravo, Maranhão, que participaram da Maratona de Química no 56º CBQ, levados pela Profa. Fernanda Soares de Oliveira, primeira à direita na foto ao lado. São quase mil quilômetros de distancia até Belém, percorridos em três viagens por ônibus distintos e que levaram cerca de 18 horas.



56° Congresso Brasileiro de Química

Belém Recebe a Química de Braços Abertos

O 56° Congresso Brasileiro de Química, tendo como promotora e organizadora a Associação Brasileira de Química e sua Regional Pará, foi realizado no Hangar Centro de Convenções e Feiras da Amazônia, em Belém do Pará, de 7 a 11 de novembro de 2016. A organização do Congresso contou com a participação da CAPES – Caixa de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior; CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; CRQ-VI Região; Universidade Federal do Pará, UFPA; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, IFPA; Universidade Estadual do Pará, UEPA; Museu Paraense Emílio Goeldi, MPEG; Sebrae-PA; Allcrom Brasil. O CBQ permaneceu recebendo dos órgãos de fomento a confiança de estar entre os eventos beneficiados. Estiveram ainda presentes com estandes a Livraria da Física, a Waters, a DpUnion, a UEPA, o IFPA, o CRQ-VI, a Associação dos Artesãos de Belém e os Chocolates Nayah.

O local do evento - Hangar Centro de Convenções e Feiras da Amazônia (<http://www.hangarcentrodeconvencoes.com.br/index.php>), possui uma área de 24 mil metros quadrados, distribuída em dois pavilhões projetados a partir do hangar que existia no antigo Parque da Aeronáutica. Foi inaugurado em 2007. O Hangar se tornou um dos destaques desse CBQ, com suas instalações versáteis e arrojadas, ambientes confortáveis e fácil acesso. A disposição do espaço alocado para o 56° CBQ foi muito importante para congregar os participantes nos diversos ambientes do evento: movimentação e presença constante de todos os participantes nas diversas atividades programadas.

A abertura oficial do evento foi realizada às 19 horas tendo à mesa diretora o Presidente da ABQ, Robério Fernandes Alves de Oliveira; Celio Augusto Gomes de Souza, Presidente do CRQ-PA; Sergio Nanita, representante da ACS para a América Latina; Edmar Tavares da Costa, Pró-Reitor de Ensino da



FOTOS: Julio Afonso



Solenidade de
abertura do 56° CBQ:
Mesa de Abertura

da UFPA; Manoel Antonio Quaresma, Diretor do IFPA; Alberto Cardoso Arruda, Diretor Científico da FAPESPA; Eloisa Helena de Aguiar Andrade, Coordenadora do MPEG; Patrícia Teresa Souza da Luz, Presidente do 56º CBQ; Waldinei Rosa Monteiro, Presidente da Comissão Organizadora.

O Presidente de Honra do CBQ 2016 foi Waterloo Napoleão de Lima, cuja homenagem póstuma, foi conduzida por Simone de Fátima Pinheiro Pereira, ex-aluna e colega. À esposa e filhos foi entregue uma placa alusiva à homenagem. Ainda na Solenidade, o Prof. Airton Marques da Silva, prestou uma homenagem a Wildson Luiz Pereira dos Santos, falecido poucos dias antes do CBQ e que era um dos palestrantes do evento.

Ocorreu uma rápida apresentação por parte de Sergio Nanita da *American Chemical Society* acerca do *Global Innovation Initiative*, projeto que está sendo difundido no Brasil e que foi objeto de evento conjunto entre ACS e ABQ realizado nos dias 4 a 6 de novembro, também em Belém, precedendo ao CBQ.

Para a palestra de abertura, Alberto Cardoso Arruda, Diretor Científico da FAPESPA, falou sobre “Estratégias tecnológicas e educacionais para o desenvolvimento da Amazônia”. Após a palestra foi servido um coquetel aos presentes.

No dia 8 de novembro, pela manhã tiveram início as atividades científicas. Foram oferecidos 12 cursos sendo 8 com carga de 8 horas/aula e 4 com 9 horas/aula. Destacaram-se *Química Forense*, ministrado por Valter Stefani, da UFRGS; *Como Ensinar Química Verde*, ministrado por Rafaela da Conceição Nascimento, da EQ-UFRJ; *Química medicinal baseada em produtos naturais*, ministrado por Raphael Salles Ferreira Silva, do IFRJ. No total foram 423 inscritos nos cursos.

O evento apresentou, em formato de pôsteres, 953 trabalhos distribuídos em 14 áreas de conhecimento, de um total de 1185 inicialmente inscritos. Dentre os trabalhos aceitos, 48 foram selecionados para os Encontros Temáticos das áreas

À direita, Sergio Nanita,
da *American Chemical Society*,
acerca do
Global Innovation Initiative



À esquerda,
Alberto Cardoso Arruda,
Diretor Científico
da FAPESPA,
palestra de abertura

específicas sendo feitas comunicações orais por seus autores. Dos 48 trabalhos selecionados 42 foram apresentados, em dois auditórios, sempre com um grande e animado público estudantil. Ainda cabe registrar que para a Jornada de Iniciação Científica foram selecionados 108 trabalhos.

A programação foi completada com Palestras e Mesas Redondas.

As três palestras internacionais, cujos auditórios estiveram sempre lotados, foram:

⇒ *Simulação ambiental e recursos hídricos*, proferido pelo Prof. Dr. Ramiro Neves, do Instituto Superior Técnico de Lisboa, em Portugal;

⇒ *O desenvolvimento de produtos e nanomateriais para usos farmacêuticos e engenharia biomédica*, proferido pelo Prof. Dr. Hermínio José Cipriano de Sousa, da Universidade de Coimbra, Portugal;

⇒ *A química da atmosfera*, proferida pela Profa. Dra. Judith Johanna Hoelzemann, do CCET.

Dentre as nove palestras nacionais, podemos destacar:

⇒ *Análises químicas na Amazônia: avanços, desafios e perspectivas para sensores*

e sistemas eletroquímicos, proferida pelo Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz, do IQ-USP;

⇒ *Procedimentos analíticos ambientalmente sustentáveis*, proferida pelo Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho, da Universidade Federal de São Carlos;

⇒ *Energias renováveis: quais e como produzi-las*, proferida pela Profa. Dra. Ana Flavia Nogueira, da UNICAMP,

e duas mesas redondas:

⇒ *A Química e a biodiversidade amazônica*, em que palestraram o Prof. Dr. Claudio José de Araujo Mota, do IQ-UFRJ, o Prof. Dr. José Guilherme Soares Maia, da UEPA, e o Prof. Dr. Valdir Florêncio da Veiga Junior, da UFAM, sob a moderação do Prof. Dr. Peter Rudolf Seidl, da EBQV-UFRJ.

⇒ *Gestão de recursos hídricos*, em que palestraram o Prof. Dr. Sergio Roberto Bulcão Bringel, do INPA, a Profa. Dra. Silvana Carvalho de Souza Calado, da UFPE, e o Prof. Dr. Cleber Silva e Silva, do IFPA, sob a moderação do Prof. Dr. Estevão Freire, da EQ-UFRJ.

Três momentos com autores abrilhantaram o CBQ com a apresentação de suas obras: “Análise Instrumental uma Abordagem Prática”, do Prof. Dr. Hiram da Costa Araujo Filho, do IFRJ; “Introdução aos conceitos e cálculos: da química analítica”, do Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho, da UFSCar (que também palestrou no CBQ sobre esse tema); “Variabilidade Química em Óleos Essenciais de Espécies de Piper da Amazônia”, da Profa. Dra. Eloisa Helena de Aguiar Andrade, do Museu Paraense Emilio Goeldi.

Além do *Global Innovation Initiative*, a ACS e a ABQ estiveram novamente juntas em 9 de novembro em um workshop, “Chapter ACS Brazil”, cujos apresentadores foram o Eng. Químico Roberio Fernandes Alves de Oliveira, presidente da ABQ, e o Prof. Dr. Claudio José de Araujo Mota, do IQ-UFRJ. O Chapter é um programa de divulgação das atividades da *American Chemical Society* no Brasil.

Seis palestras técnicas, e oito encontros temáticos complementaram o conjunto de atividades oferecido aos participantes deste CBQ.

Sessão de Pôsteres





Auditório sempre com boa audiência

O 56º CBQ teve 1316 participantes, constituindo-se no principal evento de Química no país neste ano. Manteve o mesmo número de trabalhos apresentados em relação do CBQ do ano anterior (ocorrido em Goiânia). Este CBQ mostrou que, apesar do delicado momento político-econômico por que atravessa o país, as pesquisas nas áreas de desenvolvimento, tecnologia e ensino de química encaram de frente o desafio de levar os resultados de seus trabalhos para um evento do porte do CBQ. Outro dado da maior relevância é que, mesmo tendo sido realizado na região norte do país, um considerável número de congressistas vindos das regiões sul e sudeste esteve presente em Belém.

Esses fatos, juntamente com o ótimo ambiente, repercutiram muito nas comissões do 56º CBQ, servindo como estímulo para que o evento transcorresse da melhor forma possível, e sinalizando para o evento de 2017, o mesmo esforço para que seja atrativo independente da conjuntura que o país terá daqui a um ano, por ocasião do 57º CBQ, em Gramado. Ainda durante o CBQ foram liberados, *on line*, todos os Certificados dos cursos, de trabalhos e de participação no evento.

XXIX Jornada Brasileira de Iniciação Científica em Química

Evento paralelo ao CBQ destinado à apresentação de trabalhos de Iniciação Científica. Foram recebidos 149 trabalhos, sendo aceitos 108 que concorreram à premiação máxima. O sistema de avaliação compreendeu uma primeira análise dos trabalhos apresentados por meio de apresentação em forma de pôsteres em que os membros da Comissão, coordenados pela Profa. Kellen Heloisy de Freitas, da UFPA, avaliaram todos os trabalhos (no mínimo dois membros por trabalho), selecionando 10 para a etapa seguinte. Dos 10 autores dos trabalhos selecionados, 9 fizeram apresentação oral podendo utilizar-se de equipamento de multimídia e sendo arguídos por membros da banca. Após essa etapa da avaliação, a Comissão decidiu pela classificação. Três alunos foram classificados como Menções Honrosas, um foi desclassificado e os outros cinco Certificados com a designação da Classificação. Os cinco primeiros colocados receberam prêmios. O 1º colocado recebeu o Premio Professor Aikerne Sucupira, no valor de R\$ 5.000,00 (cinco mil reais).

A Comissão contou com os seguintes membros: Kellen Heloisy Freitas, da UFPA (coordenadora); Antonio Silva, da UFPA; Cleide Maria da Silva Leite, da UNILAB-CE; Cleidson Breno dos Santos, da UNIFAP; Edinaldo Cunha, da UFPA; Ewerton Carvalho, da UFRA; Gilza Maria Piedade Prazeres, da UFMA; Jean Carlo Antunes Catapreta, da UFPI; Jorge Reis Fleming, do IFRJ; José Masson, do IFMT; Leandro Rosa Camacho, do CRQ-RS; Marcos dos Reis Vargas, do IFG; Silvio Bispo do Vale, da UFPA; Sonia Cavalcanti de Albuquerque, da UFPE; Tania Denise Salgado, da UFRGS (que será a coordenadora em ramado em 2017).

A relação de vencedores foi:

1º lugar: **Jefferson Rodrigo Souza Pina**, da UFPA – Novos policetídeos com atividade antibacteriana isolados do fungo *exserohilum rostratum* endófito de *bauhinia guianensis*;

2º lugar: **Ayrlane A. de Lima Sales**, do IFPE – Aplicação de sistemas supramoleculares na hidrogenação de cetonas α,β -insaturadas em água;

3º lugar: **Erico June Neves Teixeira**, do IFMA, Campus São Luís Monte Castelo – Atomic Game: O jogo como ferramenta didática na aprendizagem dos conteúdos de química para o ensino fundamental e médio;

4º lugar: **Antonio Gomes dos Santos Neto**, da UFMA – Desenvolvimento e aplicação de sensores eletroquímicos empregando novas plataformas à base de grafeno;

5º lugar: **Stephany Swellen V. Maia**, da UECE – Desenvolvimento e caracterização do produto de reação da mistura de cardóis, sua atividade antifúngica e toxicidade.

XVII Feira de Projetos de Química - FEPROQUIM

No dia 8 de novembro, os Projetos foram apresentados à comunidade e à Comissão de Avaliação, que fez sua análise. A Comissão



Avaliadora foi coordenada pelo professor Alcy Favacho Ribeiro, da UFPA, e contou com os seguintes membros: Edson Cavalcante Filho, da UFPI; Elsa Lesaria Nhuch, do CRQ-RS, Fabio Grasel, da Tanac (que será o coordenador em Gramado); Jorge Cardoso Messeder, do IFRJ; Luiz Both, do IFMT; Marcus Vinicius Riberio, do IF Sul.

Os Projetos foram apresentados em forma de maquetes, pôsteres e dissertação oral tendo recebido por parte dos membros da Comissão questionamentos acerca de suas explicações.

Os três primeiros colocados receberam Certificados alusivos às suas classificações. O prêmio ao primeiro colocado foi no valor de R\$ 1.000,00 (um mil reais).

Os Projetos vencedores foram:

1º) Encapsulação do óleo essencial de citronela via geleificação: Síntese e aplicação no controle de vetores

Autores: Emily Alves dos Santos, Amanda Letícia de Rosa Balata, Carolina Ferreira Luciano, Angélica da Silva Costa Martins, Eucarlos de Lima Martins, Maria Rafaela Silva Santos.

Instituição: IFMT – Campus Cuiabá Bela Vista.

2º) Café solúvel como revelador de fotos analógicas

Autores: Carlos Alberto Pereira Domingues, Gabrielle Izidoro dos Santos, Nathalia Izidoro dos Santos,

Natalia Lara, Lydia Hae Shin Lee, Antonio Nishimura Mariane.

Instituição: Colégio Objetivo Arujá – São Paulo.

3º) Obtenção e estudo do efeito repelente do perfume de óleo essencial da folha de pitanga (*Eugenia Uniflora* L.)

Autores: Thaylla Rodrigues do Nascimento, Samuel Mahatma Bispo, Jony Henrique Riberio de Brito, Natalia Siqueira Tenório, Vytory Huggo Souza dos Santos, Jonas Miguel Priebe, Sandra Mariotto.

Instituição: IFMT – Campus Cuiabá Bela Vista.

XXIV Maratona de Química

Voltada para alunos de ensino médio, a Maratona teve selecionados 34 redações versando sob o tema do CBQ. Destes 28 se fizeram presentes a Belém para participar da segunda etapa do evento.

A Comissão preparou experimentos que foram apresentados aos alunos no Laboratório de Química do IFPA.

Em seguida tiveram que responder por escrito a uma prova sobre os experimentos que haviam presenciado. Essas questões foram avaliadas por uma Comissão coordenada por Marcio de Souza Farias, do IFPA; e com a participação de: Edson Cavalcanti da Silva Filho, da UFPI; Fabio Cardoso Borges, do IFPA; Johny da S. Oliveira, do IFPA; José Milton E. Matos, da UFPI; Luis Carlos de Abreu Gomes, do CPEI-RJ; Marcus Eduardo Ribeiro, do IFSul (que será o coordenador em Gramado em 2017); Renato Candido da Silva, da UFG; Solange M. Correa, do IFPA.

Foram classificados os cinco primeiros colocados. Os três primeiros receberam prêmios em dinheiro: 1º colocado, R\$ 600,00; 2º colocado, R\$ 300,00; 3º colocado, R\$ 150,00.

Os premiados foram:

1º) **José Tiago Costa Mendonça** do IFPA.

2º) **Matheus Gonçalves Bezerra** do IFPA.

3º) **Nathalia Izidoro dos Santos** do Colégio Objetivo Arujá – São Paulo.

O 56º CBQ mostrou, mais uma vez, que se consegue realizar um evento de porte nacional apesar de todas as dificuldades. Apesar destas, as agências de fomento continuaram a apoiar o CBQ como um evento relevante de nível nacional. Os que vieram ao CBQ de Belém participaram ativamente de suas atividades, favorecidas pelo arranjo e qualidade das instalações do Hangar Centro de Convenções e Feiras da Amazônia, tornando o CBQ um importante elo de integração entre participantes de todas as regiões brasileiras e de quase todos os estados da federação. Um importante estímulo para enfrentar as dificuldades que se avistam no horizonte para os anos vindouros.

Cabe ainda lamentar a dificuldade de financiamento por parte de suas instituições de origem, relatada por muitos estudantes e professores da rede pública, alguns inclusive com trabalhos aceitos e inscrições efetuadas, decorrente do corte, ou restrição, de verbas destinadas participação em eventos, mesmo sendo de caráter científico e de alta relevância na formação dos mesmos.

Pela dimensão que o 56º CBQ teve em relação a outros eventos de química neste ano, a ABQ e seus Dirigentes têm consciência de sua responsabilidade ainda maior de fazer os eventos dos próximos com a mesma qualidade científica, atestada pelas respostas as pesquisas junto aos participantes.

O próximo CBQ será na cidade de Gramado, de 23 a 27 de outubro de 2017, mais precisamente no Centro de Eventos e Espaço Cultura de Gramado, um muito bem montado local para a realização de eventos. Gramado é a famosa cidade do Estado do Rio Grande do Sul pelo seu festival de cinema, pelas festas de fim de ano, e suas fábricas de chocolate e de calçados. O tema central será: **“Megatendências: desafios e oportunidades para o futuro da Química”**.

Em 2018 o CBQ irá para São Luís do Maranhão, retornando às terras maranhenses depois de sete anos.

Aconteceu em Belém no Século Passado...

No número 701 desta revista (julho a setembro de 1995), o Gerente de Eventos da ABQ, Celso Augusto C. Fernandes, descreve a vinda do Professor Roald Hoffmann (1937-), prêmio Nobel de Química em 1981 em conjunto com o pesquisador japonês Kenichi Fukui (1918-1998) "por suas teorias, desenvolvidas de forma independente, a respeito do andamento de reações químicas", à cidade de Belém do Pará. Ele desejava realizar um antigo sonho: conhecer a biodiversidade amazônica de perto. A viagem do Prof. Hoffmann a Belém foi uma realização conjunta da ABQ com a ABQ-PA, por intermédio de seu então Presidente, Prof. Harry Serruya, que obteve junto à



FOTO: Celso Fernandes (1992)

Prefeitura que o visitante fosse declarado convidado oficial da cidade, sendo recebido no Palácio do Governo do Estado.

Em visita à Universidade Federal do Pará, ele teve a oportunidade de conhecer os vários departamentos de Pesquisas, bem como ver alguns dos trabalhos que estão sendo desenvolvidos. Em seguida, ao ser recebido pelo Reitor, Prof. Marcos Ximenes, colocou-se à disposição para desenvolver contatos para futuros intercâmbios de pesquisadores da UFPA com a Universidade de Cornell. Em almoço com Diretores e Chefes de Departamentos da Universidade, ouviu do Prof. Harry Serruya um breve relato das dificuldades financeiras encontradas para o desenvolvimento de pesquisas de ponta.

O Prêmio Nobel esteve, a convite da Secretaria de Educação, em visita à Escola Bosque, o primeiro centro de aprendizado ambiental da região. Lá foi convidado a plantar uma muda de seringueira (foto ao lado). Seu último compromisso foi em Carajás, em visita à Companhia Vale do Rio Doce. A viagem além de lhe mostrar a planta de extração de minérios, proporcionou algo muito interessante, que foi a visualização de longo trecho da floresta, o que mais uma vez deixou o Prof. Hoffmann extasiado.

Esta visita está intimamente relacionada ao tema do evento *Global Innovation Initiative*, realizado em conjunto entre a ACS e a ABQ, e que precedeu o 56° CBQ, tendo ocorrido entre os dias 4 a 6 de novembro, também em Belém.



CADERNO DE QUÍMICA VERDE

Ano 1 - Nº 3 - 4º trimestre de 2016

Editorial

A Química Verde e a Indústria do Petróleo são incompatíveis? A resposta depende de seu ponto de vista sobre o assunto. Em termos estratégicos, a economia mundial ainda dependerá do petróleo por muito tempo e uma das expectativas mais promissoras para que o nosso país consiga vencer esta fase difícil é justamente a exploração de nossas significativas reservas do Pré-Sal. Acima de tudo, a posição da Petrobras na inovação tecnológica, apoio a empresas nacionais, criação de empregos qualificados, incentivo à educação de qualidade e exemplo para futuras gerações da nossa competência e capacidade de realizar trabalhos de alto nível são críticos para qualquer esperança de melhorar a qualidade de vida dos brasileiros.

De fato, desde o início das atividades da Química Verde no Brasil, o apoio da Petrobrás ao desenvolvimento da sustentabilidade em processos químicos tem sido fundamental. Tanto através de sua própria atividade de pesquisa e desenvolvimento de combustíveis e aditivos para melhorar o seu desempenho quanto na orientação e apoio financeiro a grupos em universidades e empresas que executam projetos de conversão de biomassa. A própria empresa emprega métodos avançados para esverdear seus procedimentos e compartilha seus conhecimentos no assunto com seus colegas em outras empresas e órgãos de governo. O Depoimento de um dos profissionais egressos da empresa que teve um destacado papel na implantação da Química Verde no Brasil abre esta edição.

O uso de matérias primas renováveis é uma das principais prioridades do país e o petróleo representa o seu maior concorrente em termos de tecnologia e custos. Entretanto ainda há muito a esverdear na área de processos e produtos empregados na área de petróleo, particularmente na área de Exploração e Produção (E&P) vital para aproveitamento, da forma mais eficiente e rentável, de nossas reservas. As consequências do mais recente acidente numa plataforma marítima ainda não foram completamente avaliadas, mas já resultaram em um impacto significativo sobre a legislação sobre o assunto. Várias regiões do mundo adotam medidas rigorosas sobre a descarga de qualquer produto no meio ambiente e a química verde pode apontar os caminhos para enfrentar este desafio.

Peter Seidl
Editor

Neste Caderno

10-2



As idéias e opiniões de Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar sobre a Química Verde

10-5

QUÍMICA VERDE nas Empresas

Notícias da Petrobrás, BASF, Genomatica e Radix

10-6



Química Verde na Indústria de Exploração e Produção (E&P) de Petróleo

10-15

QUÍMICA VERDE em Cápsulas

Etanol, matéria prima verde. Metano, vilão do efeito estufa.

10-15

QUÍMICA VERDE Eventos

2016 Global Innovation Imperative Demonstrações de Química Verde para Locais Remotos

Depoimento de Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

Adriana Goulart

Escola de Química-UFRJ - Caderno de Química Verde

O Caderno entrevistou o professor da Escola de Química da UFRJ, que foi Consultor Senior do CENPES/PETROBRAS e é um dos pioneiros da Química Verde no Brasil. Veja suas opiniões na entrevista que segue.

Adriana: Uma das propostas da Química Verde é alinhar o desenvolvimento econômico com a preservação do ambiente e da saúde humana. Você acredita que isto é possível? Quais ações são necessárias para chegar a este resultado?

Eduardo: Sim, é possível. Mas temos que respeitar a sustentabilidade, ou seja, o modelo do “triple bottom line”. Portanto, além do social e ambiental, há que se incluir, em qualquer modelo de Química Verde, o aspecto econômico. Sem esse, não se é sustentável e, portanto, não se é Verde. É importante dizer que Química Verde é uma filosofia, um processo. Não se pode dizer “sou Verde”, e sim “sou mais Verde”. Química Verde se confunde com Ética, a Ética pregada por Nietzsche, que em seus escritos opunha Ética à Moral. Ser ético é ser capaz de atuar em processos que possam se desenvolver à eternidade. Portanto, em termos filosóficos, as ações que devem ser tomadas passam por uma conscientização ética. Em termos práticos, as ações pragmáticas são muitas. Não há espaço para descrever todas. Mas, basicamente, faz-se necessária uma mudança de cultura, entendendo cultura como o “conjunto de soluções praticadas por um determinado segmento da população que são suficientemente válidas para serem perpassadas para gerações futuras”.

Adriana: Qual a importância da Química Verde para o Brasil? Quais conceitos já estão estabelecidos no país e quais são promissores para impulsionar nossa economia?

Eduardo: Indubitavelmente, dos 12 Princípios da Química Verde, o mais característico para o Brasil é o que diz respeito às matérias-primas renováveis. O Brasil é o país da Biomassa. Portanto, o alto grau de desenvolvimento tanto da Agroindústria quanto do Agronegócio em nosso país representa uma grande oportunidade no que tange à Química Verde. Eu costumo dizer que, no Brasil, deveríamos ter uma “Química Verde...e Amarela!”. Outro princípio (uso de catalisadores) encontra no Brasil alto nível de conhecimento. A área de Catálise é muito desenvolvida no país, um dos poucos a ter uma fábrica de catalisadores de grande porte.

Adriana: No Acordo de Paris, um número recorde de 195 países comprometeram-se em reduzir as emissões de gases do efeito estufa e, assim, limitar a 1,5°C o aumento da temperatura no planeta. O governo Trump é uma ameaça para esses acordos de cooperação? Como isso afeta o Brasil? Tendo em vista que o presidente Obama havia afirmado que o país é um líder-chave no G-20 e um parceiro global indispensável para implementar medidas públicas e desenvolver tecnologias de contenção das mudanças climáticas.

Eduardo: O governo Trump é uma incógnita e, sem qualquer dúvida, pode representar uma ameaça às políticas climáticas. Mas Química Verde é sustentável e, por conseguinte, menos vulnerável. Temos que buscar rotas de transformação a partir de biomassa que impliquem Economia Atômica.

« E ser Verde é pensar adiante »

Eduardo Falabella



Tais rotas serão mais baratas e mais competitivas. Mas nada resistirá a uma política protecionista americana.

Se de fato Trump se colocar como vem pregando, o que acho difícil, novas rotas químicas não encontrarão espaço. Trump é um populista de direita, como foram populistas os últimos governos supostamente de esquerda no Brasil. O Populismo é uma corrente extremamente danosa para qualquer visão tecnológica inovadora que atenda aos anseios ambientais. Igualmente, o Populismo é contrário, por definição, à Sustentabilidade, na medida em que somente enxerga um ramo do modelo “triple bottom line”. O Populismo de direita abraça o capitalismo desenfreado, o de esquerda o socialismo inconsequente. Ambos são igualmente nocivos à Química Verde em sua visão míope do mundo e de seu futuro, pois são imediatistas.

E ser Verde é pensar adiante.

Adriana: A proposta política para controlar a segurança dos produtos químicos consumidos pela cadeia produtiva nacional, semelhante ao REACH Europeu, estimulará ou prejudicará a

indústria química brasileira?

Eduardo: O regulamento REACH obriga as empresas a se responsabilizar:

- a) Pela gestão dos riscos que as substâncias químicas podem constituir para a saúde e o ambiente;
- b) Pela transmissão de informações adequadas sobre segurança aos utilizadores da cadeia de abastecimento.

Nesse sentido, acho tal regulação muito boa para o Brasil.

Permitirá separar o trigo do joio, dando força as rotas realmente mais verdes.

Contudo, é fundamental que haja fiscalização igualitária. No Brasil corrupto como vimos assistindo nos meios de comunicação, uma proposta do tipo REACH pode matar qualquer indústria inovadora que esteja nascendo.

Adriana: As tecnologias verdes são complementares ou concorrentes das petroquímicas? Você acredita que as matérias-primas renováveis serão capazes de substituir o petróleo na produção de energia e insumos químicos?



oxidação mais alto. Esse é o futuro da Química Verde. Usar da sofisticação molecular que a Natureza nos provê para reduzir o número de etapas dos processos.

Adriana: Como a produção de biodiesel e de etanol de cana-de-açúcar está sendo afetada pela queda de preços do barril de petróleo? Quais entraves tecnológicos precisam ser sanados para torná-los mais competitivos? E em relação à políticas públicas?

Eduardo: Toda e qualquer produção de combustíveis alternativos está sendo afetada pela queda do preço do barril de petróleo. O próprio petróleo brasileiro do pré-sal pode se tornar completamente inviável se os preços caírem abaixo dos 40 dólares por barril (ainda que haja correntes que digam abaixo dos 35 dólares).

Com respeito às melhorias tecnológicas, com relação ao etanol, podemos citar:

- a) Aumentar a eficiência energética do processo;
- b) Desenvolver rotas alternativas de agregação de valor aos resíduos tais como bagaço e palha (conceito de biorrefinaria integrada).

Os mesmos conceitos valem para o biodiesel, embora esse seja um ponto mais delicado. A rota FAME é, por definição, menos competitiva.

Temos, ainda, o problema da glicerina como subproduto. Eu, particularmente, acredito mais na rota HBIO, desenvolvida pela Petrobras, na qual o óleo vegetal é diretamente misturado na corrente de gásóleo da refinaria que será hidrotratada.

Quanto às políticas públicas, é fundamental evitar que ações populistas se sobreponham à visão dos especialistas, como vinha acontecendo.

A palavra do técnico deve fundamentar as decisões.

Eduardo: As matérias primas renováveis são definitivamente complementares ao petróleo. Não se pode imaginar uma sociedade sem petróleo ainda por muitos anos.

Há que se mencionar o problema dos alimentos, ou seja, é preciso que se foque na biomassa de segunda geração, mais precisamente nos resíduos. Acredito, contudo, que algumas rotas, sobretudo de produção de petroquímicos alternativos, poderão vir totalmente de biomassa. Mantendo-se o conceito de Economia Atômica, que é um dos Princípios da Química Verde, é mais negócio fazer ácido acético de etanol que de eteno, na medida em que etanol já parte de um nível de

QUÍMICA VERDE

nas Empresas

Avaliação do impacto ecotoxicológico do fragmento de rocha produzido no processo de perfuração com fluido base óleo

***Cristiano Pamphili e Leonardo Marinho,
Petrobras***

Durante as operações de perfuração de poços marítimos, a indústria, usualmente, descarta no mar o cascalho (fragmento de rocha) resultante da perfuração e estes sólidos atingem o sedimento marinho. Quando os fluidos de base não aquosa são utilizados, é necessário que se faça uma avaliação subjetiva do impacto causado pelo fluido aderido ao cascalho descartado.

Como o fluido de base não aquosa apresenta uma base orgânica e sua composição, mesmo depois do processo de secagem de cascalho, um residual desta base orgânica ainda estará presente no cascalho descartado.

Recorre-se, portanto, a um ensaio ecotoxicológico que utiliza um organismo de sedimento marinho para esta avaliação. Neste contexto, no Brasil foi adaptada uma metodologia internacional de referência, substituindo o organismo exótico indicado no método de referência pela espécie nativa *Grandidierella Bonnieroides*, o que agrega representatividade para a avaliação de impactos sobre ecossistemas nacionais.

Os bio-plásticos estão avançando

Uma nova unidade comercial de 1,4-butanodiol (BDO) a partir de renováveis está sendo inaugurada na Itália.

Já no ano passado, a BASF e a Genomatica expandiram o seu acordo de licenciamento para produção do BDO a partir do processo baseado

numa patente da Genomatica que inclui a fermentação, em uma etapa, de dextrose ou sacarose.

A empresa já produz o BDO renovável de qualidade comparável ao petroquímico em volumes comerciais que podem ser fornecidas aos seus clientes para testes. O monômero é usado na produção de plásticos, solventes, produtos químicos de grau eletrônico e fibras elásticas para as indústrias automobilísticas, têxteis, de embalagens, artigos esportivos e lazer, entre outros.

Software simula de forma integrada o escoamento poço-reservatório de petróleo

***Lucas Dias,
Radix Engenharia e Software***

A Radix desenvolve software para projetos de engenharia em que simula em uma única ferramenta as informações de poço e reservatório e calcula a produção do poço considerando o âmbito subsuperfície.

O programa tem auxiliado de maneira inovadora a elaboração de projetos mais precisos de perfuração.

As informações de poço e reservatório reunidas de forma integrada, em uma mesma plataforma, permitem prever o quanto o poço irá produzir em um determinado tipo de reservatório a ser explorado, impedindo, assim, a realização de perfurações desnecessárias.

Em consequência, o cliente ganha em custo e assertividade, além de otimizar os processos, aumentar a produtividade, minimizar o uso de materiais e energia, a geração de poluentes e demais impactos ambientais associados à exploração de um novo poço.

Química Verde na Indústria E&P

Adriana Goulart¹, Ana Karolina Muniz Figueiredo¹, Fernanda Lago¹, Flávia Rocha Drummond¹,
Isabela Fernandes Soares¹, Maurício Maturan¹, Peter Rudolf Seidl¹, Rodolfo Balthazar Vadinal²

¹UFRJ e ²Petrobras

Introdução

O Brasil possui a 15ª maior reserva mundial de petróleo (16,2 bilhões de barris), cerca de 1% das reservas totais já provadas em todo o mundo. A produção diária nacional também é significativa, tanto que as marcas recordes de 2,624 milhões de barris de óleo e 108,5 milhões de metros cúbicos de gás foram atingidas em outubro de 2016, um crescimento de 9,0% e 11,2%, respectivamente, em relação ao mesmo período no ano anterior. Estes resultados estão relacionados ao aumento da demanda global de energia e foram impulsionados pela exploração de novos campos, notadamente em bacias marinhas, algumas delas em águas profundas e ultraprofundas, devido a maturação das reservas de petróleo em terra.

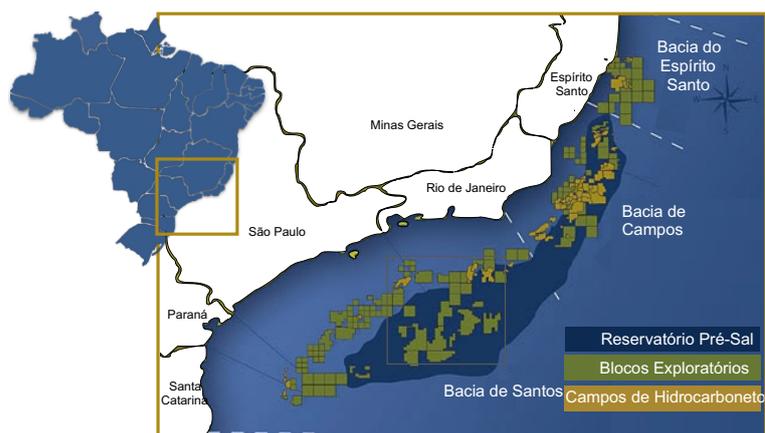
O Pré-sal, região representada na Figura 1, foi delimitado por lei com cerca de 150 mil quilômetros quadrados e possui caráter estratégico devido ao baixo risco exploratório e elevado potencial de produção de petróleo e gás natural. Além da extensa lâmina d'água, a camada de sal pode chegar a mais de 2 mil metros de profundidade, o que torna as condições operacionais altamente complexas e os custos de produção elevados nestes campos. A série de desafios tecnológicos na exploração *Offshore* (jargão do setor para águas

profundas), principalmente no Pré-sal, tem levado as empresas a formar consórcios entre elas e com universidades e centros de pesquisa.

A exploração e produção (E&P) é uma das primeiras e mais importantes fases da cadeia de produção do óleo, gás e seus derivados. Por isso, o maior foco de investimento das empresas petrolíferas no país está voltado para a inovação das seguintes tecnologias: exploração dos reservatórios usando geoprocessamento e interpretação sísmica; instrumentos, equipamentos e dutos usados das unidades de perfuração; cimentação, completação e estimulação do reservatório; métodos de intervenção à distância e controle remoto; logística de tratamento, transporte e armazenamento da produção do petróleo e gás; e problemas de natureza química referentes a:

- Formação de substâncias que podem ficar em suspensão, precipitar ou depositar. Entre os mais comuns estão parafinas, asfaltenos, incrustações, hidratos, naftenatos e produtos de corrosão ou da ação de microorganismos;
- Mudanças nas propriedades físicas dos fluidos. Incluem o aumento de viscosidade ou formação de espumas e emulsões assim como a mudanças no volume de gases contidos nas correntes;
- Ameaças à integridade estrutural de instalações, equipamentos, tubulações e amarras, principalmente as relacionadas ao desgaste ou corrosão;
- Presença de gases que podem sofrer mudanças de estado físico ou volume, como hidrocarbonetos e óxidos, ou serem venenosos ou corrosivos como os derivados de enxofre.

A maioria destes itens também pode ser resolvida pelo uso de solventes, filtros, isolamento



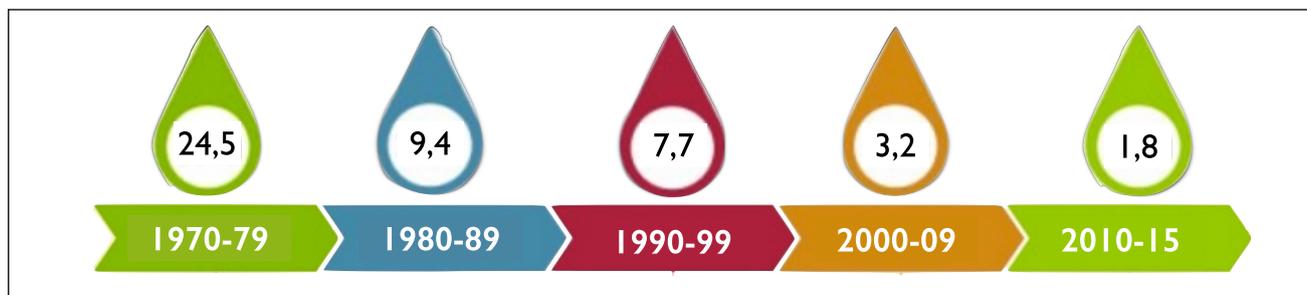


Figura 2 - Número médio de derramamentos de óleo por navios petroleiros (Adaptado de ITOPI, 2015)

térmico, aquecimento, separadores magnéticos, desobstrução por raspagem ou passagem de “pigs”, etc. Entretanto a viabilidade do emprego destas técnicas diminui com a profundidade dos depósitos e a distância a ser percorrida pelos fluidos.

Os combustíveis fósseis e os produtos petroquímicos são fundamentais para a manutenção da vida no planeta, porém sua alta toxicidade e a poluição gerada na fase E&P ameaçam a vida humana e animal. Na exploração marítima, por exemplo, cerca de 600.000 toneladas/ano de petróleo bruto são derramadas em acidentes ou descargas ilegais. Deste total, 98% são considerados de pequena proporção (< 7 toneladas). As principais causas dos vazamentos de óleo são: falhas estruturais de equipamentos, falhas humanas, a ruptura de oleodutos de distribuição e o surgimento de fissuras no reservatório.

Porém, nas últimas décadas houve uma queda significativa dos índices de derramamento de óleo no oceano por navios petroleiros (Figura 2) devido aos avanços tecnológicos e normatizações discutidas em convenções internacionais sobre segurança e proteção do ambiente marinho. Alguns eventos assinados pelo Brasil foram: Prevenção da Poluição do Mar por Óleo (Londres - 1954), Intervenção em Alto Mar no Caso de Incidentes que Cause ou Possa Causar Poluição por hidrocarbonetos (Bruxelas - 1969) e Convenção sobre responsabilidade Civil por Danos Causados a Poluição do Mar por Óleo (Bruxelas - 1969).

Por isso, faz-se necessário buscar tecnologias inovadoras cada vez mais limpas e seguras para produzir petróleo, além de soluções mais eficientes para tratar tanto os resíduos tóxicos inevitavelmente produzidos, quanto as grandes manchas de óleo lançadas no oceano

por acidente. As iniciativas da Química Verde podem contribuir para solucionar os problemas da Indústria E&P, por exemplo: desenvolver insumos químicos não danosos ao meio ambiente e à saúde humana, buscar a eficiência energética, desenvolver processos intrinsecamente mais seguros, adotar ações de monitoramento e controle da poluição, evitar a utilização de auxiliares químicos e dar a destinação adequada aos rejeitos gerados.

As vezes é difícil encontrar soluções mais verdes que apresentam o mesmo desempenho que os produtos tradicionais, mas a prevenção da descarga de poluentes químicos no meio ambiente é uma preocupação constante das empresas que fabricam, manuseiam e empregam tais produtos. Por isso, é crescente o interesse por projetos de pesquisa e desenvolvimento em Química Verde. Nesta edição serão apresentadas, portanto, tecnologias mais verdes com potencial aplicação nos processos E&P, como: produtos e aditivos químicos biodegradáveis e atóxicos, nano-desemulsificantes de base biológica para a limpeza do óleo derramado no mar e o monitoramento ecotoxicológico dos fluidos de perfuração.

Químicos biodegradáveis e/ou atóxicos aplicados na E&P

O aumento do consumo de petróleo e derivados tem estimulado o mercado de químicos inseridos nos processos de perfuração, completação e cimentação dos poços e de separação, transporte e tratamento do petróleo e do gás. De acordo com a Figura 3, a demanda nacional por aditivos químicos da indústria E&P cresceu de 0,2 para 1,4 bilhão de dólares nos últimos dez anos. Estima-se que este valor irá dobrar nos próximos 5 anos.

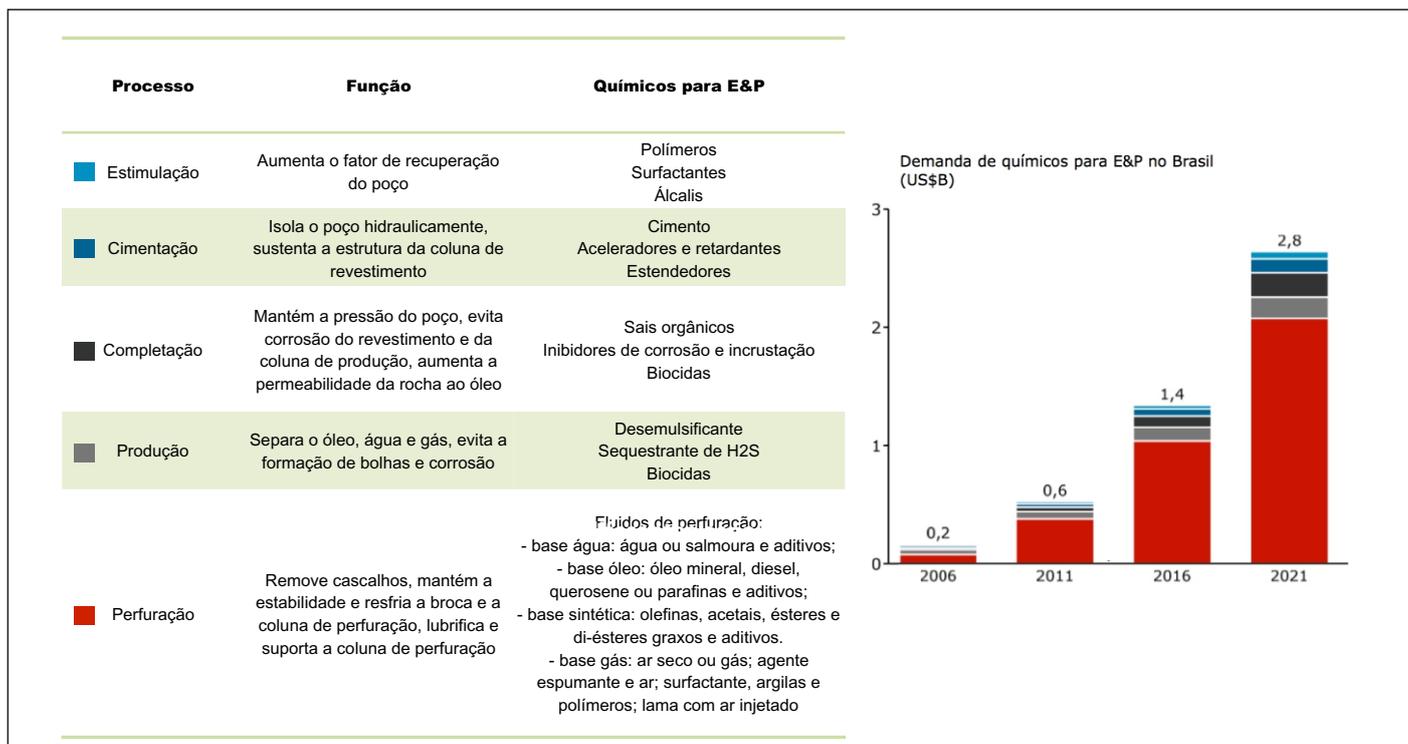


Figura 3 - Demanda nacional de químicos usados nos processos de E&P (Adaptado de Bain & Company; Gas Energy; BNDES, 2014)

Os fluidos empregados durante a perfuração dos poços de petróleo possuem as funções de: manter o controle da pressão da formação, carregar os cascalhos até a superfície, manter a estabilidade mecânica do poço, resfriar a broca, transmitir força hidráulica até a broca, etc. Eles empregam 70% dos químicos demandados pela E&P e são responsáveis por 54,3% do total de resíduos perigosos produzidos no processo. Portanto, optar por fluidos de perfuração biodegradáveis, com baixos teores de enxofre, nitrogênio e aromáticos é primordial para uma fase de E&P mais limpa.

A base é o componente principal do fluido de perfuração e representa 60 a 90% de seu volume físico. Pode ser constituída por água, óleo, gases ou químicos sintéticos. Os fluidos de perfuração formados por bases mais verdes podem ser divididos de acordo com a Tabela 1.

Os fluidos sintéticos de perfuração são substitutos biodegradáveis dos base óleo, pois são aplicáveis nos mesmos tipos de formação, como mostrado na Tabela 1. Porém, são compostos por ésteres graxos, poliglicóis ou olefinas LAO (alfa-olefinas-lineares), IO (olefinas internas) ou PAO (poli-alfa-olefinas) de origem renovável.

Base	Vantagem	Aplicação
Água	Menor custo e dispersão fácil na coluna d'água	Formações submetidas a baixas ou moderadas pressões e baixa permeabilidade ou sensibilidade à água
Gás ou gás-líquido	Prolongam a vida útil das brocas e aumentam a taxa de penetração	Zonas com grandes perdas de circulação e formações com pressão muito baixa e estruturalmente frágeis
Parafina verde	Produzidos pelo hidrotreamento de óleos vegetais	Formações salinas, hidratáveis e com altas temperaturas e pressões
Sintéticos	São pouco ou não tóxicos e possuem a mesma eficiência dos fluidos base óleo em condições severas de perfuração	Formações salinas, hidratáveis e com altas temperaturas e pressões

Tabela 1 - Fluidos de perfuração ambientalmente menos nocivos

Aditivos Químicos	Função
	Fluidos de Perfuração
Argilas: Bentonita; Atapulgita; Hectorita organofílica	- Viscosificante: Auxiliam o transporte de cascalhos para a superfície e mantém a suspensão de agentes adesantes. - Redutor de filtrado: Formam um filme nas paredes do poço, restringindo perdas do fluido de perfuração por infiltração nas formações geológicas.
Amido; Hidroxietilcelulose (HEC); Carboximetilcelulose (CMC); Carboximetilamido (CMS); Goma Xantana (produzida por <i>Xanthomonas campestris</i>); Goma guar; Hidroxipropilgaur (HPG); Scleroglucan (produzido por <i>Sclerotium</i>); Goma Diutan (produto da <i>Sphingomonas genus</i>); Schizophyllan (gerado por <i>Schizophyllum commune</i>)	- Viscosificante e Redutor de filtrado. - Substitutos/Estabilizantes das argilas. - Gelificante: Formam géis quando o bombeio é interrompido, mantendo cascalhos e sólidos suspensos ao invés de decantarem sobre a broca enquanto o fluido está sob condições de repouso.
Lignosulfatos; Polifosfatos; Lignitos; Taninos	- Dispersantes químicos: Auxiliam a dispersão de sólidos no fluido de perfuração, evitando a acumulação. - Inibidor físico/Defloculante: Evitam a aglomeração de um alto teor de sólidos no fluido de perfuração, problemas de filtração e má circulação do fluido, elevação da pressão de bombeio, redução da taxa penetração e remoção dos sólidos.
Poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA); Poliácridato de sódio (SPA). Cloreto ou sais de cálcio ou potássio também são adicionados para controlar a presença de ions cálcio [Ca ⁺] ou potássio [K ⁺] no meio.	- Viscosificante e Controle da floculação: Estimulam/não o agrupamento dos sólidos a depender do polímero. - Inibidor de hidratação de argila: Evitam o inchamento das argilas na presença de água e a obstrução dos poros da formação.
Minerais pesados (Barita (BaSO ₄), Galena e/ou hematita); óxidos de ferro	Adesante: Mantém a pressão hidrostática do poço superior à dos poros da formação, impedindo o fluxo indesejado de fluidos da formação para o poço. Garantem a estabilidade mecânica do poço, impedindo seu fechamento.
Sais quaternários de amônio; Sulfato de tetrakis hidroximetil fosfônico (THPS); Cloreto de dodecil dimetil amônio (DDAC); Cloreto de alquil benzil amônio (Dodigen); Policloreto de dialildimetilamônio (PDADMAC); SAFE-CIDE (EMEC); TOLCIDE PS A-SERIES (Rhodia); AQUCA (DOW); M-I CIDE (Schlumberger)	Bactericida/Biocida: Inibem processos fermentativos do fluido de perfuração devido à ação de microorganismos.
Éster Graxo de Glicol Etoilado; Poliglicerol; Polietilenoglicol (PEG), óleos vegetais; Ésteres de ácidos graxos e dibásicos com poli(glicol etilênico); Silicone; Ésteres de ácidos graxos e álcoois neopentílicos; Ésteres de ácidos dicarboxílicos e polímeros	Lubrificantes: Reduzem o atrito entre a broca de perfuração e a formação e entre a coluna de perfuração e as paredes do poço.
Poliamida hidrofobizada com triglicéride de ácido graxo; Alquil poliglicosídeo (APG)	Emulsificantes: Reduzem a tensão interfacial entre água/óleo. Aumentam a recuperação de óleo do poço.
Amida; Amina; Bissulfito de amônia ou sódio; Polissulfonato de vinila; Ésteres de ácido fosfórico; Copolímeros de ácido acrílico; Penta-fosfonatos; óxido de zinco; Hematita; Sal de amônio quaternário; Álcoois Graxos	Inibidores de incrustação e corrosão em brocas. Neutralizam gases ácidos (oxigênio, gás carbônico, ou ácido sulfídrico). Soda cáustica, cal hidratada e hidróxido de cálcio podem ser adicionadas para minimizar a corrosão ao alcalinizar o meio.
	Fluidos de Completação
Sais; Emulsificantes; Anticorrosivos; Biopolímeros biodegradáveis, como: Goma xantana; CMC; HEC; HPG; Poliácridamida; Zantlon (produzido por <i>Erwinia tathica</i>)	Manutenção da hidrostática, inibição da formação de hidratos, inibidor de inchamento das argilas, preventor de emulsão, inibidor de corrosão, agentes viscosificantes, sequestrantes de oxigênio.
	Produção de Petróleo
Desemulsificantes: Ésteres e éteres de poliglicol; óleos e ésteres polimerizados; Produtos de condensação da alcanolamina; Resinas, Fenóis, Poliaminas ou Poliglicóis oxialquilados; Copolímeros de óxido de etileno e propileno	Separaram os componentes da emulsão água e óleo, impedindo problemas com o controle de nível dos separadores trifásicos, o tempo de retenção efetivo e a queda de rendimento do processo. Também são usados nos tanques de lavagem e de tratamento eletrostático do óleo.
	Pasta de Cimento
Bentonita; Goma welan; HEC; carboximetilhidroxietilcelulose (CMHEC)	Adequam as propriedades químicas e físicas da pasta de cimento (quantidade de água, carga aniônica, viscosidade intrínseca e comportamento hidrocoloidal), facilitando seu deslocamento através do anular poço x cimento.
	Dutos, Risers e Separadores Trifásicos
Anticorrosivos; Dispersantes; Polímeros: Etanol; Copolímeros de etileno e Acetato de vinila (EVA) modificados com radicais alquilados; Copolímeros de etileno-butadieno (PEB); Polímeros e copolímeros de acrilatos e metacrilatos	Inibem o acúmulo de hidratos, a deposição de ceras, a incidência de corrosão em dutos, tubos e separadores, e a queda da pressão ao longo do deslocamento do óleo. Nas linhas de gás natural, o método de prevenção adotado é a desidratação do gás usando absorventes como o monoetilenoglicol, trietilenoglicol, metanol ou etanol.
	Recuperação de óleo do Poço
Polímeros como: Goma guar ou HPG, Tensoativos; Agentes oxidantes	Direcionam os fluidos injetados para regiões de baixa permeabilidade. Aumentam o varrimento e o tempo de vida do poço

Tabela 2 - Aditivos químicos da Indústria E&P

Os fluidos sintéticos de perfuração são substitutos biodegradáveis dos base óleo, pois são aplicáveis nos mesmos tipos de formação, como mostrado na Tabela 1. Porém, são compostos por ésteres graxos, poliglicóis ou olefinas LAO (alfa-olefinas-lineares), IO (olefinas internas) ou PAO (poli-alfa-olefinas) de origem renovável.

As olefinas LAO e IO podem ser produzidas: pelo processo PACOL de desidrogenação catalítica de n-parafinas verdes desenvolvido pela UOP; pela reação de Fisher-Tropsch a partir de biomassas vegetais da Sasol; e pela reação de polimerização do eteno verde (oriundo do bioetanol de cana-de-açúcar, bagaço ou milho), cujos processos foram desenvolvidos pelas empresas: Ineos, Chevron Phillips Chemical Company (CPChem), Shell, Lummus, SABIC-Linde α -Sablín, Axens e Institut Francais du Petrole (IFP). As olefinas PAO são produzidas pela polimerização das LAO e PAO. Já os ésteres graxos ou poliglicóis são formados pela reação de esterificação entre um ácido graxo de origem animal ou vegetal (óleo

de soja, palma, canola, oliva, rícino) e um álcool (C4 ou maior).

A Tabela 2 contém alguns exemplos e funções de biopolímeros, compostos inorgânicos e minerais usados como aditivos químicos nos processos E&P, principalmente nos fluidos de perfuração, uma vez que correspondem a cerca de 10-40% da sua composição. O ajuste das características dos fluidos para cada condição da formação é essencial para prevenir erupções, o baixo rendimento da perfuração, o desmoronamento das paredes, o alagamento e a redução do diâmetro do poço, entre outros problemas que podem levar à sua perda.

As questões relacionadas ao fluxo dos hidrocarbonetos extraídos do poço até a plataforma ou linhas de produção estão incluídas no conceito de "garantia de escoamento", expressão utilizada pela primeira vez pela própria Petrobras nos anos 1990. Seu alvo principal é evitar a formação de depósitos em operações com maiores profundidades e é baseada em

duas abordagens: o uso de dispersantes ou inibidores.

Os dispersantes não evitam a formação dos depósitos mas servem para dispersá-los nas correntes. Os inibidores controlam a formação de sólidos nas longas linhas de fluxo que estão sujeitas às mudanças de temperatura, pressão ou concentração.

Outra alternativa verde consiste no uso de enzimas para produzir químicos *in situ* (como ácidos orgânicos, géis, resinas ou a goma curdlana (produzida pela espécie *Alcaligenes fecalis*)) capazes de modificar a permeabilidade dos reservatórios, aumentando a vazão do óleo e o tempo de vida dos campos de produção. Adicionalmente, os microorganismos podem degradar os géis biopoliméricos usados no fraturamento hidráulico, ou os biopolímeros formadores dos bolos de filtração na perfuração do poço, reduzindo a poluição ambiental após estas etapas.

Tratamentos verdes para a remoção de óleo derramado no mar

Nos acidentes em plataformas ou navios de produção são derramadas expressivas quantidades de petróleo em extensas faixas marítimas.

O impacto à fauna e flora é muito agressivo (Figura 4) e, em muitos casos, é também irreversível.

Por isso, há diversos métodos para limpar o óleo derramado na água. Entretanto, a literatura

reporta acidentes onde as estratégias de tratamento não foram tão eficientes do ponto de vista ecológico, pois mesmo removendo o óleo, certos componentes usados também agrediram direta ou indiretamente o meio ambiente.

Sendo assim, a escolha acertada da tecnologia de remoção do óleo deve considerar: as características e a sensibilidade do ecossistema impactado; o tipo de óleo derramado; fatores técnicos, tais como acesso, equipamento e custos da operação; e o uso de componentes ou processos não agressivos ao meio ambiente e à saúde humana.

A Tabela 3 apresenta uma comparação entre diferentes métodos de remoção de óleo, que podem auxiliar a decisão final.

Potenciais alternativas ecologicamente corretas para remover o óleo do mar estão sendo desenvolvidas, como o uso de barreiras físicas para conter o alastre de óleo por uma área extensa do oceano, seguido pela biorremediação com microorganismos que existem naturalmente na região do vazamento e que degradam petróleo.

Outra tecnologia está relacionada à criação de desemulsificantes com o uso de nanotecnologia.

Esses materiais são capazes de absorver petróleo em acidentes na água e em terra, funcionando como esponjas hidrofóbicas.



Figura 4 - Impacto ambiental dos vazamentos de óleo no mar

Técnicas / Propriedades analisadas	Custo	Eficácia da limpeza do óleo	Toxicidade da técnica para a fauna	Facilidade de emprego da técnica	Geração de resíduos no mar
Barreiras de contenção e skimmers	Alto	Baixa 10-15%	Baixa	Elevado grau de dificuldade	Só retira o petróleo, não o degrada
Dispersantes químicos	Alto	Baixa - só ajuda a dispersar	Alta	Necessidade de aeronaves ou embarcações	Não remove o óleo, auxilia na dispersão
Queima in-situ	-	Muito alta 95-98%	Alta	Necessidade de condições específicas para emprego e controle do fogo	Geração de CO ₂ e resíduos tóxicos
Bioremediação	Baixo	Longos períodos para alcançar altas resoluções	Baixa	Condições muito específicas de aplicação	Não gera resíduos tóxicos
Absorventes vegetais (algodão)	Baixo	Alta	Baixa	Retirada do absorvente, transporte e processamento do co-produto	Reutilizáveis e/ou Biodegradáveis
Nanoesponja hidrofóbica	Baixo	Eficiente	Atóxica	Retirada da nanoesponja, transporte e processamento do co-produto	Acúmulo em células vivas
Nanopartículas de quitosana	Baixo	Eficiente	Atóxica	-	Acúmulo em células vivas

Tabela 3 - Métodos de tratamento do óleo vazado no oceano

Os nano-deseulsificantes desenvolvidos à partir de biomassa vegetal, por exemplo, são sustentáveis, atóxicos, biodegradáveis e economicamente viáveis. O material, desenvolvido na Universidade do Texas, é cerca de cem vezes mais fino do que um fio de cabelo, captura uma quantia de óleo do mar 10 vezes superior ao seu próprio peso e é facilmente

removido por atração magnética.

No Brasil, a UFMG criou um nano-emulsificante (Figura 5) composto por uma argila mineral abundante em solo brasileiro (a vermiculita), glicerina, gás natural e etanol. Nanopartículas provenientes de biomassa animal (quitosana) também são promissoras para absorver o óleo do mar.



Figura 5 - Absorvente industrial orgânico feito a partir de biomassa vegetal - Supersorb-BR

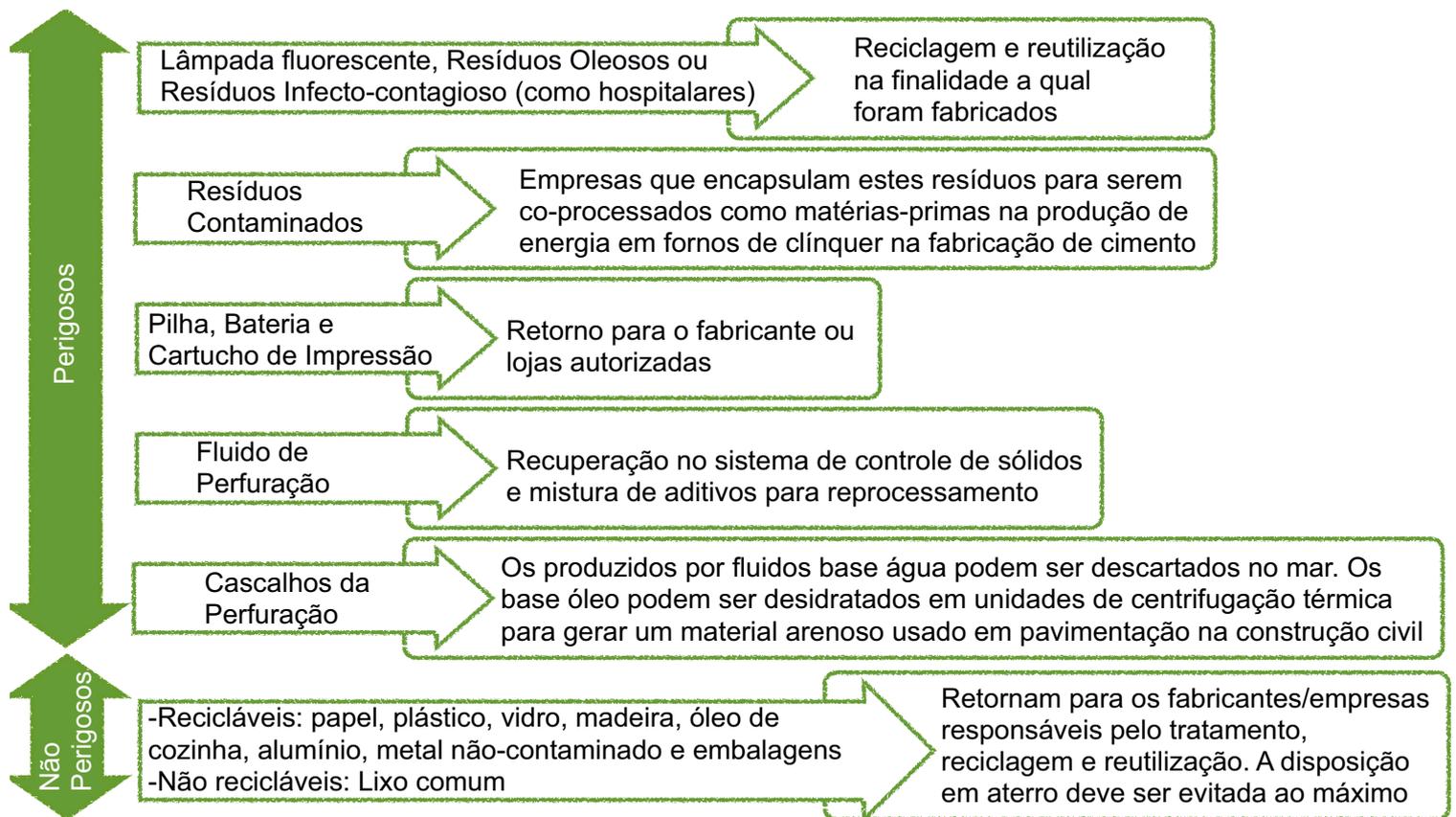


Figura 6 - Métodos de controle de resíduos gerados na indústria de E&P

Monitoramento ecotoxicológico de fluidos de perfuração

Diferentes tipos de resíduos são gerados na fase de E&P como mostrado na Figura 6. Tais materiais devem receber uma destinação adequada para garantir o menor impacto possível ao meio ambiente.

Os principais resíduos perigosos dessa indústria são provenientes do processo de perfuração, tais como fluidos de perfuração base óleo e cascalhos. O lançamento desses resíduos no mar pode gerar diversos efeitos biológicos que variam com a forma em que estão disponíveis, a persistência no ambiente, o estágio de vida e o metabolismo do organismo contaminado.

A toxicologia aquática estuda os efeitos adversos de substâncias químicas em organismos que habitam oceanos, mares, rios e lagos. Tais efeitos incluem: letalidade a curto e longo prazo e alterações comportamentais, reprodutivas, de crescimento e de alimentação. A ecotoxicologia é uma área especializada da toxicologia ambiental. Ela estuda de forma qualitativa as consequências dos agentes químicos e

físicos sobre a dinâmica das populações e comunidades, considerando suas inter-relações no ecossistema além da atuação nos organismos.

A ecotoxicologia é importante na determinação dos níveis de poluentes no ambiente, na estimativa do grau de risco dos contaminantes para os organismos vivos, na determinação dos padrões de lançamentos dos poluentes permitidos, no diagnóstico dos efeitos dos contaminantes no ambiente, nas medidas de remediação que são tomadas no controle da emissão de efluentes e na avaliação dos riscos ecológicos.

O estudo do impacto dos poluentes no ecossistema é extremamente complexo e, por vezes, inviável devido a fatores como: custos, disponibilidade de tempo, extensão das áreas afetadas e diversidade das espécies envolvidas. Entretanto, testes ecotoxicológicos para monitorar a qualidade da água têm sido usados para complementar as análises químicas que diagnosticam os danos ambientais ocasionados por contaminantes.

Os fluidos de perfuração são responsáveis pela

maior parte das descargas acidentais na fase de E&P. A primeira geração dos fluidos de perfuração de base óleo, que utiliza óleo diesel, apresenta uma toxicidade significativa devido a presença de aromáticos e poliaromáticos solúveis em água.

Fluidos mais recentes de base mineral de baixa toxicidade possuem consideravelmente menos hidrocarbonetos aromáticos.

Por isso, o IBAMA está estudando a implementação obrigatória do monitoramento físico-químico e ecotoxicológico dos fluidos e cascalhos descartados no mar após a perfuração dos poços nas atividades petrolíferas.

Em resposta a estas iniciativas, desde 2014 está sendo proposta uma nota técnica contendo diretrizes para restringir o uso e o descarte de fluidos de perfuração e cascalhos, fluidos de completção e pastas de cimento remanescentes da E&P de petróleo.

Os testes analíticos cuja obrigatoriedade de uso está sendo levantada incluem: teor de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), iridicência estática (teor de óleo

livre no fluido), RPE (indica se o cascalho está contaminado com óleo de formação), biodegradabilidade, bioacumulação (coeficiente de partição entre o octanol e a água), toxicidade aguda (CL50 96h), ecotoxicidade aguda e no sedimento.

Esses testes já são normatizados e aplicados em outros países. Por isso, é uma questão de tempo até que o monitoramento dos fluidos de perfuração e cascalhos sejam exigidos pelo IBAMA e que as empresas de E&P tenham que se adequar a este cenário.

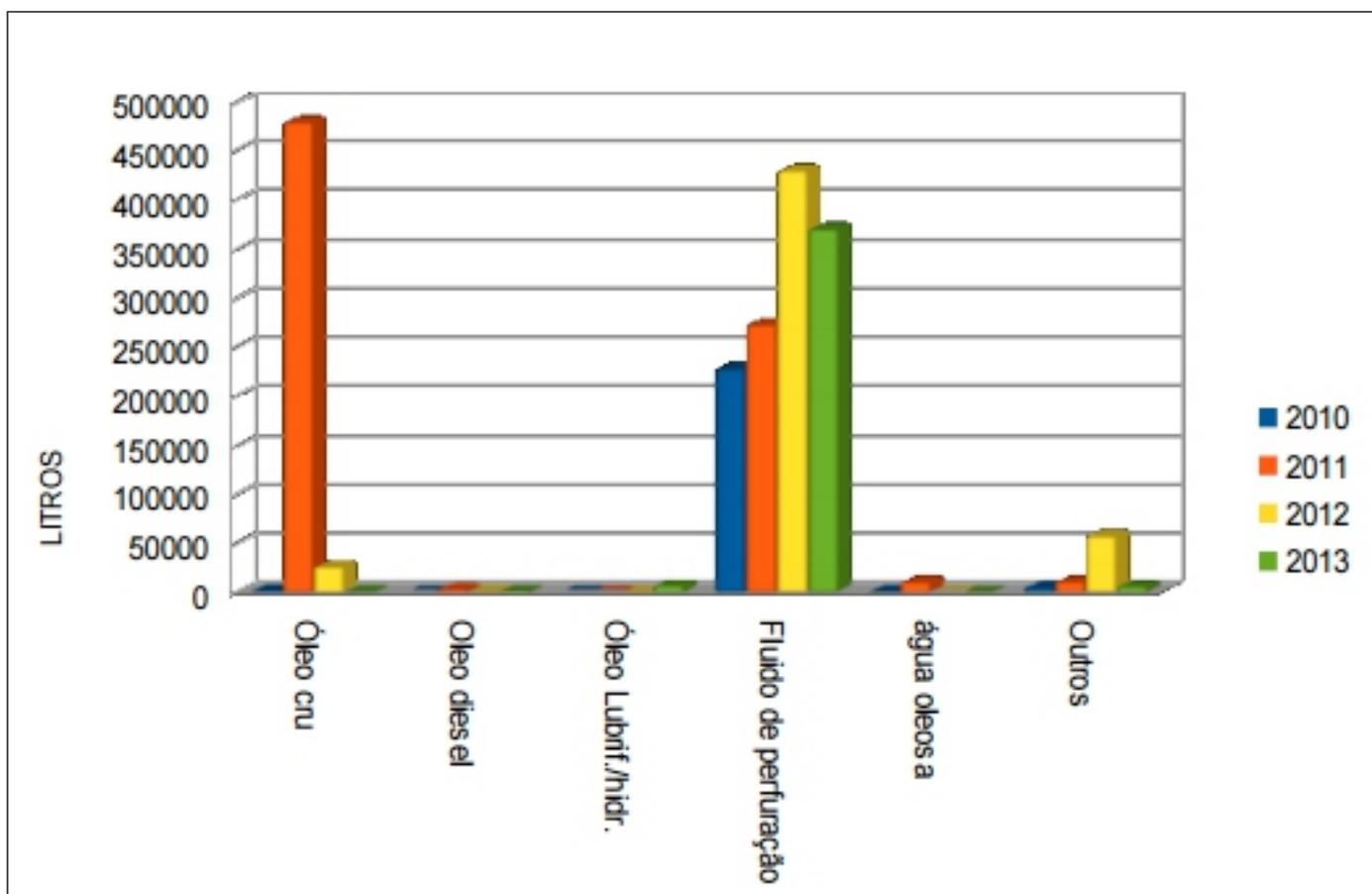
Agradecimento

Aos colaboradores desta edição:

Cristiano Pamphili, Leonardo Marinho e Rodolfo Balthazar Vadina da Petrobras;

Amanda Marques, Lucas Dias, Luiz Eduardo Rubião, Rebecca Ratto e Tatiana Helich Lopes da Radix;

Ao Professor Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar pela concessão da entrevista.



Descargas acidentais no mar

Bibliografia

- > Anjos, A. P. A. Novo modelo de gestão do uso e descarte de fluido de perfuração e cascalho no licenciamento ambiental das atividades marítimas de perfuração de poços de petróleo e gás. Apresentação 2º Congresso Brasileiro de Avaliação de Impacto, Ouro Preto, 2014.
- > Bain & Company; Gas Energy; BNDES (2014). Potencial de diversificação da indústria química brasileira: relatório 3: Químicos para E&P. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_para_EP.pdf> Acessado em: 17/11/2016.
- > Boletim da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp/2395-boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>> Acessado em: 01/12/2016.
- > Campos, L. F. Solução para o volume residual gerado durante a lavagem de unidades de preparo de pasta de cimento para operação de cimentação de poços de óleo e gás. Dissertação de mestrado, Instituto Federal Fluminense, Macaé, 2015.
- > Carvalho, A. L. Processamento de lamas de perfuração (lamas a base de água e lamas a base de óleo). Iniciação Científica, Universidade Federal de Itajubá, 2005.
- > Costa, F.H; Pinto, K.L; Ribeiro, L.C.; Souza, M.L. O uso da nanotecnologia na indústria do petróleo. Disponível em: <<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolistaDeValor/article/viewFile/6739/4441>>. Acessado em: 31/10/2016.
- > Ecycle, 2013. Novas nanopartículas absorvem petróleo das profundezas do oceano. Disponível em <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/37-tecnologia-a-favor/1934-novas-nanopartículas-absorvem-petroleo-das-profundezas-do-oceano.html>> Acessado em: 25/10/2016.
- > ITOPIF (2015). Oil Tanker Spill Statistics 2015. Disponível em: <<http://www.itopf.com/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>>. Acessado em 10-14
- 31/11/2016.
- > Kalliola, S., Repo. E., Sillanpaa, M., Arora, J.S., He. J., John, V. T. The stability of green nanoparticles in increased pH and salinity for applications in oil spill-treatment. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. vol. 493, p. 99-107, 2016.
- > Kelland, M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, 2ª Ed. , CRC, Boca Raton, EUA, 2014.
- > Lima, A.J.R, Cunha, G.G, et al. Simulador de Contenção de Vazamento de Petróleo em Mar Aberto. *Journal Virtual Reality*, v.3, n. 1, 2010.
- > Lima, C.A.F. Exploração de petróleo no mar: plano logístico para atendimento ao combate de derramamento de óleo no mar de um campo offshore de produção da petrobras no estado do espírito santo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- > Morais, J.M., Petróleo em Águas Profundas, IPEA/PETROBRAS, Brasília, DF, 2013.
- > One Petro, 2016. Disponível em <<https://www.onepetro.org/>>. Acessado em 20/11/16.
- > Patil, S.S; Shedbalkar, U.U; Truskewycz, A; Chopade, B.A; Ball, A.S. Nanoparticles for environmental clean-up: A review of potential risks and emerging solutions. *Journal of Environmental Technology & Innovation*. vol. 5, p. 10-21, 2016.
- > Petrobras (2009). Um desafio atrás do outro. Disponível em : <<http://www.hotspotspetrobras.com.br/petrobrasmagazine/Edicoes/Edicao56/pt/internas/pre-sal/>>. Acessado em 25/11/2016.
- > Schaffel, S. B. A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- > Vieira, F. C. S. Toxicidade de hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo sobre *Metamysidopsis elongata atlantica* (Crustacea: Mysidacea). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

QUÍMICA VERDE em Cápsulas

O etanol é um dos principais combustíveis, matérias primas e solventes verdes. A sua fabricação a partir da cana de açúcar proporciona ao Brasil significativas vantagens comparativas. Entretanto ainda há um esforço muito grande no sentido de diminuir seus custos partindo de outros subprodutos da agroindústria. A busca de matérias primas alternativas para o etanol acaba de ganhar um importante aliado nas bactérias que se alimentam de monóxido de carbono, um resíduo tóxico de diversas indústrias. Foi

descoberto recentemente que certos tipos de bactéria respondem termodinamicamente em lugar de geneticamente ao controle de reações enzimáticas favoráveis.



O metano é um dos principais vilões do efeito estufa. Entretanto, gerado a partir da biomassa em condições apropriadas, pode substituir com vantagens o seu concorrente fóssil. Estudos recentes de

viabilidade econômica apontam as vantagens do aproveitamento caules da bananeira como fonte de metano para a geração de biogás, desde que certos componentes sejam separados e prensados para reduzir o seu conteúdo de água antes de seu transporte e armazenamento. Bananas são largamente encontradas em regiões mais quentes e úmidas, constituindo uma importante fonte de alimento e renda para populações economicamente menos favorecidas que já fazem bom uso de seus frutos e folhas.

QUÍMICA VERDE Eventos

2016 Global Innovation Imperative Demonstrações de Química Verde para Locais Remotos

A Escola Brasileira de Química Verde tem como objetivo informar a sociedade sobre questões relacionadas à sustentabilidade em processos químicos. Para tanto promove o ensino de Química Verde em todos os níveis. Recentemente, na condução destes trabalhos junto aos professores do ensino médio, foi identificada uma tendência extremamente perigosa – várias escolas estão fechando seus laboratórios e abandonando trabalhos práticos por causa dos custos crescentes e limitações no acesso a instalações apropriadas. Este é um problema muito sério, pois o trabalho experimental representa um componente essencial do ensino de química.

Assim, com o apoio do Brazil International Chapter da American Chemical Society, foi realizado o **2016 Global Innovation Imperative (Gii) Demonstrações de Química Verde para Locais Remotos** que reuniu especialistas em práticas de Química Verde tanto ao nível nacional quanto internacional em Belém, Pará, nos dias 4 a 6 de novembro. O evento tratou da discussão e disseminação de experimentos simples, seguros e de baixo custo capazes de engajar alunos de todos os níveis. Os trabalhos apontaram abordagens para o ensino de química em diferentes níveis e situações, um elenco de práticas que podem ser aplicadas em regiões remotas, com acesso reduzido a materiais e instalações, e o estabelecimento de sites e redes para apoiar tais atividades. Uma descrição detalhada destes trabalhos e as propostas para a sua continuidade serão tratadas na próxima edição do Caderno.

Expediente

O Caderno de Química Verde é uma publicação da Escola Brasileira de Química Verde. Tem por objetivo divulgar fatos, entrevistas, notícias ligadas ao setor.

Editor Responsável:
Peter Rudolf Seidl.

Conselho de Redação:

Adriana Karla Goulart, Evanildo da Silveira, Julio Carlos Afonso, Roberio Fernandes Alves de Oliveira.

Consultor Senior:

Celso Augusto Caldas Fernandes.

Diagramação e arte:

Adriana dos Santos Lopes.

Contato:

quimicaverde@eq.ufrj.br

É permitida a reprodução de matérias desde que citada a fonte.

Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores.

Aonde a tecnologia pode levar você?



Focada em inteligência operacional, melhoria de processos, planejamento e gestão de produção, a Radix desenvolve projetos inovadores voltados para diferentes necessidades da indústria de O&G (exploração, produção, entre outros), com soluções que vão do planejamento ao descomissionamento da planta.

Conheça o que podemos oferecer em Engenharia, Eficiência Operacional, Gestão de Ativos e Integração da Cadeia de Suprimentos, Segurança Operacional. E ainda na sua estratégia digital: IoT, Digital Assets, Cloud Computing and Big Data Analytics, Machine Learning, Cyber Security e muito mais.

Encerramento da Olimpíada Brasileira de Química 2016

Paulo Chagas

IFRJ- São Gonçalo, Coordenador da Olimpíada de Química do Rio de Janeiro



No dia 25 de novembro de 2016, no Teatro da Universidade Federal do Piauí, ocorreu a Cerimônia de Encerramento da Olimpíada Brasileira de Química, com a entrega das premiações aos melhores alunos brasileiros de Química nas diversas competições e níveis. Estiveram presentes o Magnífico Reitor da UFPI, Prof. José Arimateia Dantas Lopes, o Presidente da ABQ, Engenheiro Químico Robério Fernandes Alves de Oliveira, o Coordenador Geral da OBQ, Prof. Sergio Maia Melo, representantes de órgãos estaduais e federais, os Coordenadores das Olimpíadas de Química Estaduais, alunos e seus responsáveis para a festa de conagração e premiação.

A tradicional cerimônia foi aberta com um duo de alunos de graduação de Música da UFPI, que brindou à plateia com uma apresentação de voz e violão. Logo após, o Magnífico Reitor da UFPI declarou aberta a solenidade oficialmente.

A premiação foi dada aos melhores alunos da Olimpíada Brasileira de Química Junior (alunos dos 8º e 9º anos), da Olimpíada Norte Nordeste de Química (alunos das três séries do Ensino Médio) e da Olimpíada Brasileira de Química (alunos das três séries do Ensino Médio de todo Brasil). Salvas de palmas, assovios e gritos festivos eram ouvidos a cada entrega de medalhas.



Mesa de abertura da Cerimônia de Encerramento da OBQ 2016

A descontração reinante foi a partir da alegria desses jovens alunos, que nos fazem pensar como vale a pena investir nesse projeto! Além das Medalhas, foram entregues os troféus para os melhores alunos de cada etapa.

O programa nacional das Olimpíadas é uma realização e promoção da Associação Brasileira de Química–ABQ.

Parabéns àqueles que representam o futuro da Química no Brasil!



Acima: Sergio Melo, Diretor de Assuntos das Olimpíadas da ABQ, fazendo entrega de medalhas

Ao lado e abaixo:
Membros participantes
das Olimpíadas
nacional e estaduais



Sensores Químicos

Um assunto fascinante

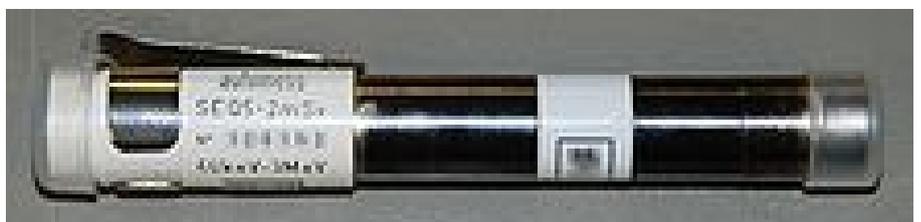
Segundo o Jornal da UNICAMP, em sua edição 262 (agosto de 2004), "Não há muito tempo, a determinação de substâncias químicas presentes em misturas, entre as quais a vitamina C em sucos e remédios, exigia um conjunto de operações trabalhosas e muitas vezes complexas. A identificação e a determinação quantitativa em geral só eram possíveis com o isolamento da substância ou com a eliminação de espécies que poderiam interferir na análise. Nas últimas décadas, porém, foram desenvolvidos sensores químicos que permitem determinar quase que instantaneamente a presença e a quantidade de um universo de substâncias.

Softwares adequados comparam dados padronizados com os que chegam ao computador, através da utilização de um eletrodo imerso na solução. A transformação química que ocorre junto ao eletrodo produz uma corrente elétrica com certa intensidade, numa operação que permite a determinação."

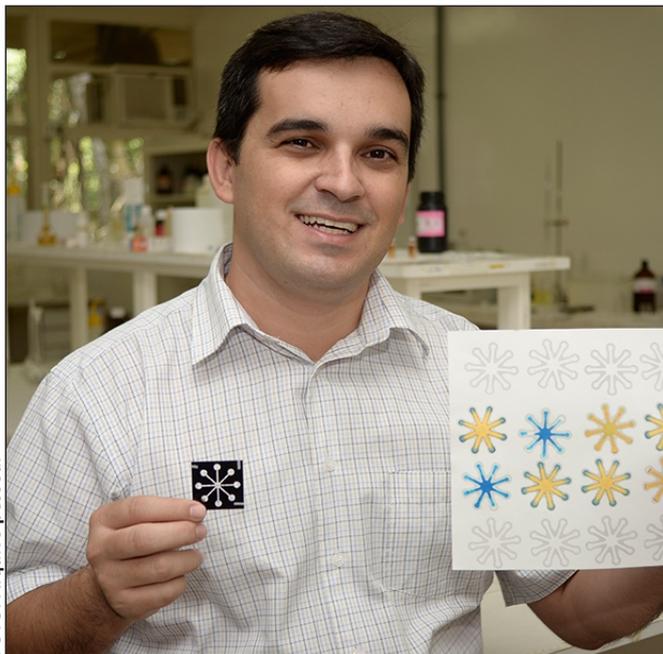
De acordo com o Laboratório de Materiais Eletroativos do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, "Um biossensor consiste em um dispositivo analítico que contém um componente biológico que garante a especificidade e produz uma resposta que é traduzida pelo componente físico em um sinal óptico ou elétrico. Podemos citar como componentes biológicos: antígenos, anticorpos, enzimas, ácidos nucleicos, receptores, células e suas organelas. Todos estes materiais biológicos são capazes de produzir respostas específicas a vários analitos. Os componentes físicos são diversos, como fibras ópticas, dispositivos acústicos, cristais piezoelétricos além de diversos tipos de eletrodos modificados quimicamente. Já os sensores químicos se diferenciam dos biossensores no fato de que os mesmos não utilizam componentes biológicos na transdução do sinal físico emitido. Para tanto, tem-se amplamente desenvolvido compostos que mimetizam as principais características de biocomponentes.

Uma grande vantagem destes sensores reside no fato que os mesmos podem ser produzidos com maior economia, e aplicado em sistemas onde os biocomponentes não têm alcance, como por exemplo, **m o d i f i c a ç õ e s b r u s c a s d e p H e t e m p e r a t u r a**" (<http://www.iq.usp.br/rtorresi/portugues/interesse/Sensores.htm>).

Durante o 55º CBQ de Goiânia, ocorrido em novembro de 2015, uma das palestras nacionais mais concorridas foi exatamente "Sensores Químicos", proferida pelo Prof. Wendell Karlos Tomazelli Coltro, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Face a isso, e sendo assunto inédito em nossa Revista, o Editor convidou o Prof. Wendell para uma pequena entrevista sobre esse apaixonante tema da química.



Tubo dosimétrico, sensor de radiação



Exame desenvolvido pelo pesquisador Wendell Coltro usa uma folha ou até um guardanapo para detectar a dengue ou outras enfermidades em minutos, ao custo de centavos.

Ele foi considerado um dos dez brasileiros mais inovadores pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), nos Estados Unidos – uma das cinco melhores universidades do mundo (de:

<http://betaeq.blogspot.com.br/2014/10/pesquisador-cria-exame-de-sangue-mais.html>, 14 de outubro de 2014).

RQI: O que se entende por sensores químicos? Como eles se classificam?

Wendell: Os sensores são dispositivos que funcionam de modo a indicar algum tipo de alteração em função das propriedades físico-químicas. Eles podem ser classificados, de uma maneira geral, em sensores elétricos, sensores ópticos, sensores colorimétricos, dentre outros.

RQI: Quais são as suas vantagens em relação a outros tipos de sensor?

Wendell: Alguns tipos de sensores químicos permitem a visualização da mudança de resposta a olho nu. É o que acontece, por exemplo, nas fitas que medem pH. Os sensores microfluídicos, cuja área vem avançando muito

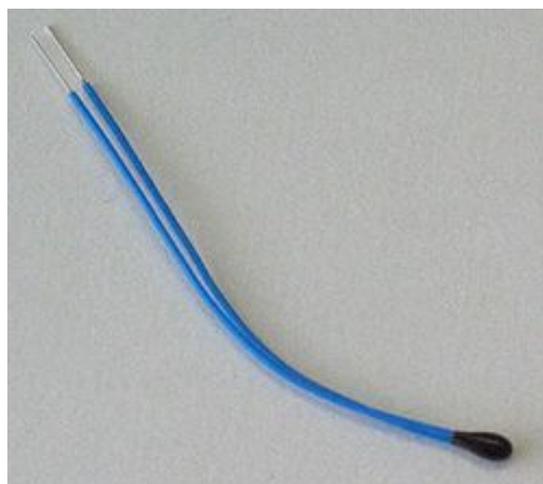
nos últimos anos, tem permitido a construção de múltiplos sensores em uma mesma plataforma. Isso é vantajoso porque com uma única análise você pode obter múltiplas respostas diferentes.

RQI: Como os sensores químicos podem ser produzidos?

Wendell: Os sensores podem ser produzidos em diferentes materiais explorando-se técnicas sofisticadas ou técnicas mais simples. No nosso laboratório, usamos métodos extremamente simplificados como uma impressora a laser, um carimbo metálico, uma impressora 3D, etc. Projetamos a geometria do sensor e fazemos a impressão de modo a criar trilhas, ou caminhos, para transporte da solução.

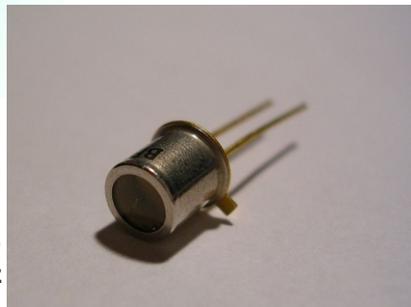


Alguns tipos de sensores mais comuns: termômetro de mercúrio (à esquerda) e termistor, um resistor sensível à temperatura (à direita)





À esquerda,
célula solar
fotovoltaica
de silício



À direita,
sensor de luz



Acima,
contador Geiger

RQI: Que aplicações hoje existem para os sensores químicos?

Wendell: Existem infinitas aplicações comerciais incluindo os testes de gravidez e glicemia que são bem populares. No entanto, podemos incluir os sensores dedicados para testes rápidos para nitrito, nitrato, ureia, ácido úrico, dentre outros. Além destes, os dispositivos para doenças estão aparecendo com maior incidência nos últimos anos. Exemplos para detectar pacientes infectados com dengue, HIV e Alzheimer, bem como dispositivos para detectar marcadores tumorais já são realidade.

RQI: Qual seria a fronteira das pesquisas para o desenvolvimento de novos sensores?

Wendell: A microfluídica é uma ciência multidisciplinar, onde as fronteiras entre a Química e as áreas correlatas como a Física, a Biologia e a Engenharia estão cada vez mais estreitas. Isso é uma tendência na ciência moderna, na qual a inter e a multidisciplinaridade devem caminhar juntas.

RQI: Que mensagem gostaria de deixar para os leitores da RQI?

Wendell: As necessidades da sociedade

passam por um dinamismo incrível.

Por isso, o importante hoje na formação básica é buscar se completar o máximo possível tentando sempre ter um olhar crítico sobre inovação e mercado.

Isso passa necessariamente pela interdisciplinaridade, através das quais surgem as grandes ideias.

Notas do Editor:

⇒ O entrevistado pode ser contatado pelo e-mail: wendellcoltro@gmail.com

⇒ Seu Currículo Lattes pode ser acessado pelo link <http://lattes.cnpq.br/8302650734477213>

⇒ Alguns artigos e trabalhos de pós-graduação que complementam esta entrevista podem ser acessados, gratuitamente, por meio dos seguintes links:

<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n6/28.pdf>

<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n6/47.pdf>

http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol29No6_1318_28-RV05268.pdf

http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol19No1_76_v19_n1_13.pdf

http://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/26905/TESE_versao%20final_Marcia_corrigida_revisora.pdf?sequence=1

Acontecerá em Gramado no ano que vem...

Julio Carlos Afonso
Editor



Prédio do Instituto de Química Industrial, inaugurado em 8 de junho de 1926

O 57º Congresso Brasileiro de Química, que terá lugar em Gramado, estado do Rio Grande do Sul em outubro de 2017, terá, afora a excelência de sua programação científica em curso de estruturação, um lado histórico e afetivo muito especial.

Os primeiros esforços para o estabelecimento de uma seção regional de química no Rio Grande do Sul remontam a 1923 quando a Sociedade Brasileira de Química, base sobre a qual se assenta a nossa ABQ de hoje, estabeleceu seu núcleo sul-rio-grandense de química; algumas reuniões chegaram a ser realizadas, mas a duração desse núcleo foi efêmera.

Nesse mesmo ano ocorreu a formatura dos primeiros químicos industriais em solo gaúcho. O Instituto de Química Industrial, antes instalado no Instituto de Eletrotécnica e mais tarde na Escola de Engenharia de Porto Alegre, veio a ganhar vida própria em março de 1925.

Foi preciso esperar o dia 5 de outubro de 1937 para que um grupo de químicos fundasse a Associação dos Químicos do Rio Grande do Sul, abrigado no prédio do Instituto de Química Industrial. Com a fundação em 18 de janeiro de 1941, da Seção Regional do Rio Grande do Sul da Associação Química

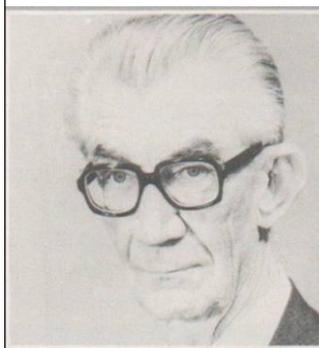
do Brasil (AQB, as raízes mais novas da nossa ABQ), a Associação de Químicos decidiu, dois anos depois, se dissolver, transferindo seu patrimônio e seus associados para a recém-criada seção regional da AQB, dentro do mais completo espírito de união dos químicos gaúchos. Em 1945, havia 52 associados, e 106 em 1948.

Uma das realizações mais marcantes dessa Seção Regional da AQB foi a organização do 5º CBQ, em Porto Alegre, ocorrido de 24 de fevereiro a 2 de março de 1947.

Era o segundo CBQ na região sul do país (Curitiba sediou o CBQ em 1943). Contando com mais de 100 participantes e dezenas de trabalhos apresentados, o 5º CBQ foi terreno fértil para que fosse fundada, logo em seguida, a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

Desse modo, o CBQ de 2017 celebrará datas festivas muito importantes para a comunidade química do Rio Grande do Sul, unindo o passado ao presente, numa conjugação de esforços para fazer deste evento um momento marcante para todos os seus participantes.

Bernardo Geisel (1901-1985), um dos formandos da primeira turma de químicos industriais do RS, um dos fundadores da Associação dos Químicos do Rio Grande do Sul, um dos organizadores do 5º CBQ de Porto Alegre e presidente em exercício da AQB por dois períodos



Aconteceu na RQI ...

Há 75 anos atrás (Ano 10, número 116, dezembro de 1941)

Alguns dados sobre a produção industrial no Brasil

(por Jayme da Nóbrega Santa Rosa, Editor)

O S.E.E.F. do Tesouro Nacional acaba de dar conhecimento ao público uma coletânea de dados estatísticos sobre a produção industrial em nosso país e o nosso comércio exterior.

Vejamos, em primeiro lugar, o aumento do número de fábricas, cujos produtos eram sujeitos ao imposto de consumo, no período de 1912 a 1937. Em 1912, havia 12.571 daqueles estabelecimentos; em 1919, existiam 36.475; em 1932, 50.069; em 1937, 59.771.

Foi o seguinte o valor, em contos de réis, da produção industrial brasileira sujeita ao imposto de consumo: no ano de 1936, 7.409.735; no ano de 1937, 8.274.004; no ano de 1938, 10.454.085. Aqui figura somente o valor da produção tributada. No mesmo período, a produção agrícola no Brasil apresentava os valores, em contos de réis: no ano de 1936, 8.080.787; no ano de 1937, 8.425.972 (dados sujeitos à retificação); no ano de 1938, 8.640.047 (estimativa). (...)

Nova aplicação para o berílio

(do Brazilian Information Bureau - Nova Iorque)

Os cientistas americanos E. Burker Wifford, de Philadelphia, e Hugh S. Cooper, de Cleveland, acabam de descobrir a forma de adaptar o berílio à construção de aviões. Essa descoberta permitirá não só que os aviões atinjam maiores altitudes, comi também que o seu raio de distância seja aumentado e se torne mais fácil o seu manejo.

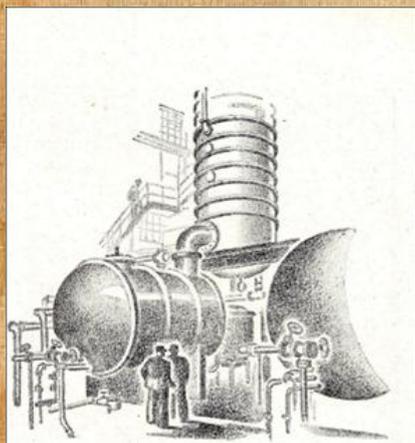
O Sr. Wifford afirmou que a adaptação do berílio numa liga com o alumínio concorre para que o raio de vôo dos aviões bi-motores de bombardeio seja acrescido de 8.000 milhas, podendo subir até 45.000 pés ou, em outras palavras, 5.000 pés acima da altura máxima até agora alcançada.

Acrescentou quer o berílio, sendo quase tão leve como o alumínio (o mais leve de todos os metais de construção), resistirá melhor do que o alumínio (metal mais pesado) à forte pressão que sofrem os pistões e partes de motores do avião.

REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL



Dezembro de 1941
Ano X — Num. 116



Nova fonte de borracha

(do Brazilian Information Bureau - Nova Iorque)

Segundo o que divulgou o Boletim do Farm. Chemurgic Council, o Sr. Peter Heinz, de Brownsville, ex-funcionário do Bureau of Plant Quarantine do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, havendo trabalhado em cooperação com Departamento Mexicano de Agricultura, supõe ter descoberto no México uma planta tropical, da qual poderá ser extraída grande porcentagem de borracha, valiosa sobretudo nesta hora em que o programa da defesa nacional dos Estados Unidos exige quantidades enormes desse produto.

Aconteceu na RQI ...

Há 50 anos atrás (Ano 35, número 416, dezembro de 1966)



O BNDE e a Indústria Química

Como é do conhecimento geral, o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico vem estimulando, do melhor modo que lhe é possível, a expansão da indústria química brasileira. Tem concentrado sua atenção nas atividades que são básicas, fundamentais para o ramo, como as produções de álcalis sódicos, ácido sulfúrico, pigmentos inorgânicos, adubos, celulose e defensivos para a agricultura. (...) No que diz respeito à indústria carbonífera, limitou-se a colaboração do Banco, até agora, à ajuda dispensada ao levantamento, no sul do país, de usinas termo-elétricas consumidoras de carvão nacional. (...) No que concerne à petroquímica, a contribuição do Banco tem sido modesta, visto como somente nos últimos tempos começou entre nós a tomar corpo esse ramo. Mas, a partir de 1965, o BNDE passou a realizar estudos a respeito das condições de funcionamento e das perspectivas do parque petroquímico brasileiro. (...)

Amônia (por Aristóteles Bersou)

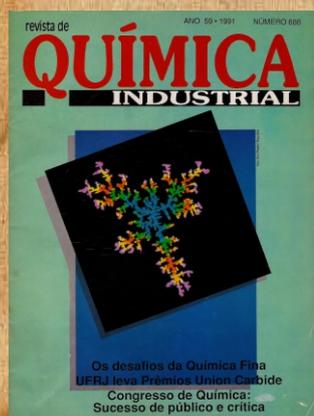
È o gás AMÔNIA, NH_3 , um dos compostos químicos mais importantes, de maior uso e com as mais variadas aplicações, quer em sua forma pura, quer como intermediário, quer como componente de outros produtos químicos. (...) Os usos da amônia estão aumentado muito. Nos Estados Unidos da América, a sua produção já está em primeiro lugar, em dólares, entre os produtos químicos inorgânicos. A produção mundial do ano, terminada em 30 de junho de 1962, foi de 14.280.000 t métricas. (...) Verifica-se a sua grande e invulgar importância na agricultura, na indústria e em aplicações diversas. (...)

Fatos e comentários sobre recursos minerais - O contrabando atômico

(por Sylvio Fróes Abreu, diretor do Instituto Nacional de Tecnologia)

A primeira questão a ser abordada é a que se refere ao tão agitado caso do contrabando de minérios atômicos, assunto que tem recebido importância, a nosso ver, imerecida. (...) Contrabando de cristal, de ouro, de cassiterita ou de qualquer outro produto de alto valor unitário é possível que venha ocorrendo, mas não contrabando de minérios atômicos, porque os que são conhecidos em nosso país não têm tal valor que incite à exportação clandestina. (...) As fontes de urânio já conhecidas em nosso território são os minérios de zircônio do planalto de Poços de Caldas, o pirocloro de Araxá e Tapira, em Minas Gerais, os conglomerados de Jacobina, na Bahia, certos arenitos na região de Tucano, Bahia, o pegmatito uranífero de Perus, e outras ocorrências de menor vulto. (...) Quanto aos minérios contendo tório (areias monazíticas do litoral ou pirocloro torífero de Araxá), o controle exercido pela C.N.E.N. de certo não possibilita uma evasão de vulto propalado. Nestas condições, até que seja provado com fatos e com evidência material a existência de contrabando atômico, devemos considerar a questão em suspenso até que o assunto seja definitivamente esclarecido, provavelmente fora da esfera dos minerais atômicos.

Há 25 anos atrás (Ano 59, número 686, dezembro de 1991)



ABQ cria projeto de Educação Química

A ABQ realizou em 19 de dezembro o encontro prévio de seu projeto de Educação para o Ano de 1992, contando com o apoio da Escola Técnica Federal de Química do Rio de Janeiro, ETFQ-RJ, onde se realizou o evento, e a colaboração da Editora Ática e da Secretaria de Estado de Educação do Rio de Janeiro.

No encontro foi realizado debate sobre *Linguagem e Notação Química*, sob responsabilidade da Comissão de Nomenclatura de Química Orgânica da ABQ. Foram, também, planejados os próximos eventos, com datas a serem agendadas no primeiro semestre de 1992: Debate: "Regras da IUPAC para Nomenclatura de Química Orgânica para o 2º Grau"; Debate: "Unidades e Grandezas para a Ciência Química Contemporânea - Proposta da IUPAC"; Evento de divulgação da Química durante a ECO-92.

Aconteceu na RQI ...

Há 25 anos atrás (Ano 59, número 685, outubro de 1991)

Ciência abraça a Química

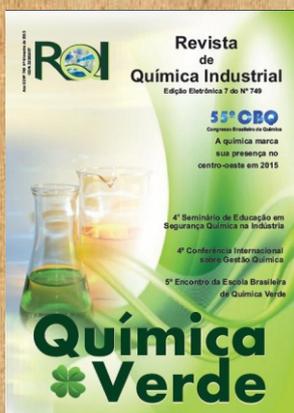
Sua RQI e a Ciência Hoje estreitaram laços. O Jornal Ciência Hoje, que cobre palmo a palmo tudo o que interessa à ciência e tecnologia nesse país, passa a ter mais um canal direto de informações na área química. Os leitores da RQI passam a ser vez por outra premiados com informação científica de belíssimo apuro visual.

RQI e Ciência Hoje têm uma interface comum na comunidade de C & T que transa a Química. Além do mais, estão ambas procurando a pedra filosofal que transforma em ouro o discurso oficial sobre verbas e prioridade à Ciência e Tecnologia no Brasil.



José Monserrat Filho, diretor do "Jornal da Ciência Hoje", visitado por Wilson Milfont Jr., editor da RQI

Há 1 ano atrás (Ano 83, número 749, 4º trimestre de 2015)



Química Verde

(por Lucia Gorenstin Appel, do Instituto Nacional de Tecnologia)

"Atualmente, grande parte da Indústria Química Nacional e também da Acadêmica estão conscientes da importância da QV. Isto ocorre não só com relação às questões ambientais, mais também, pelo fato de que ações neste âmbito são uma grande oportunidade para a inovação em produtos e processos produtivos. Em muitas ocasiões é atualmente possível notar que esta consciência vem se transformando em ações efetivas." No que diz respeito ao papel do poder público para melhorar a inserção dos princípios da Química Verde no Brasil junto à população, "A questão da educação é crucial e está deveria se iniciar ainda no ensino médio."

Segurança Química em Foco: 4ª Conferência Internacional sobre Gestão Química

A Segurança Química é um conceito global, desenvolvido para assegurar a proteção da saúde, da vida e das condições normais do ambiente, frente aos riscos decorrentes das atividades compreendidas no ciclo de vida das substâncias químicas, com base na sua utilização racional e consciente.

O tema tem merecido crescente atenção, levando à realização de numerosos eventos regionais e internacionais. Nesse contexto, a 4ª Conferência Internacional sobre Gestão Química (4th Internactonal Conference on Chemical Management – ICCM4), realizada em Genebra, no período de 28/09 a 02/10/2015, contou com a participação de mais de 800 delegados, incluindo presidentes, ministros, chefes de organizações intergovernamentais e líderes da sociedade civil da maior parte dos países. Durante o evento foi divulgado documento elaborado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e outros organismos internacionais admitindo que, na atualidade, a principal causa de mortalidade no mundo é a poluição química. O Brasil como 5º maior produtor químico mundial e o maior consumidor de agrotóxicos deve dar atenção prioritária à prevenção da exposição da população a produtos químicos.

Segurança Química em Foco: 4º Seminário de Educação em Segurança Química na Indústria

No Brasil, as ações governamentais, da sociedade civil e da indústria vêm sendo desenvolvidas e articuladas pela Comissão Nacional de Segurança Química – CONASQ (...). Neste 4º Seminário foi abordada a educação em Segurança Química na indústria. O evento ocorreu em 2 de dezembro, na Faculdade SENAI Rio - Sede Tijuca do Sistema FIRJAN (Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro). (...) Foram debatidos temas da maior relevância para a indústria química e os profissionais do setor: divulgação da evolução da Segurança Química no cenário internacional (...) enfatizando a importância do desenvolvimento de ações preventivas e corretivas no Brasil; apresentação das expectativas e contribuições dos diversos setores envolvidos, promover o debate e colher subsídios para o fortalecimento da educação corporativa na área de Segurança Química; dar continuidade às diversas iniciativas e articulações interinstitucionais efetivadas a partir dos resultados dos 3 Seminários realizados anteriormente; e ampliação da Rede Brasileira de Educação em Segurança Química. (...). A ABQ se fez presente no evento por meio do Editor da RQI, Prof. Júlio Afonso, do Instituto de Química da UFRJ. A prevenção de acidentes, doenças e poluição ambiental relacionados aos produtos químicos demandam esforços dos órgãos públicos, empresas, organizações não governamentais e outros segmentos da sociedade organizada. Dentre as formas de se alcançar os objetivos da Segurança Química, destacam-se a educação e o treinamento, (...).

AGENDA

Eventos Nacionais

1ª Escola de Modelagem Molecular da Unesp Araraquara
Araraquara, SP, 9 a 13 de janeiro de 2017
Info: facte.com.br/escola-de-modelagem-molecular-da-unesp-araraquara-1a-emunesp/

Seminário de Educação a Distância
Goiânia, GO, 8 a 10 de março de 2017
Info: www.ciar.ufg.br
Trabalhos: 15 de dezembro

10º Simpósio Nacional de Biocombustíveis - BIOCOM
Recife, PE, 24 a 26 de abril de 2017
Info: www.abq.org.br/biocom
Trabalhos: 9 de março

15º Simpósio Brasileiro de Educação Química- SIMPEQUI
Manaus, AM, 7 a 9 de agosto de 2017
Info: www.abq.org.br/simpequi
Trabalhos: 29 de junho

10º Encontro Nacional de Tecnologia Química- ENTEQUI
Goiânia, GO, 4 a 6 de setembro de 2017
Info: www.abq.org.br/entequi
Trabalhos: 3 de agosto

57º Congresso Brasileiro de Química - CBQ
Gramado, RS, 23 a 27 de outubro de 2017
Info: www.abq.org.br/cbq
Trabalhos: 19 de julho

Eventos Internacionais

Workshop Internacional sobre Validação de métodos de ensaio, erros humanos e a incerteza de medição dos resultados
Tel Aviv, Israel, 23 de janeiro de 2017
info: <https://iupac.org/events/>

14ª UNESCO / IUPAC Oficina e Conferência sobre Macromoléculas & Materials
Stellenbosch, África do Sul, 10 a 13 de abril de 2017
info: <http://academic.sun.ac.za/unesco/>

25º Encontro de croatas químicos e engenheiros químicos
Porec, Croácia, 19 a 22 de abril de 2017
info: <http://25hskiki.org/en/homepage/>

12ª Advanced Polymers via Engenharia Macromolecular (APME 2017)
Ghent, Bélgica, 21 a 25 de maio de 2017
info: <http://www.APME2017.org>

9º Simpósio Internacional sobre Molecular Mobilidade e Ordem em sistemas poliméricos
St.Petersburg, Rússia, 19 a 23 de junho de 2017
info: <http://www.mmops2017.com>

Simpósios Internacionais de Química Organometálica dirigida para Síntese Orgânica (OMCOS 19)
Jeju, Coreia do Sul, 25 a 29 de junho de 2017
info: <http://www.omcos19.org>



Associação Brasileira de Química

Utilidade Pública Federal: Decreto nº 33.254 de 08/07/1953
Tel/fax: 21 2224-4480 - e-mail: secretaria@abq.org.br

www.abq.org.br

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.

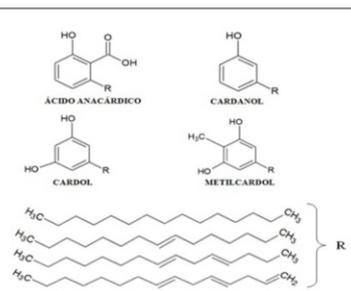
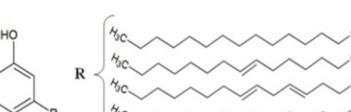
Destilação do LCC

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> <p>R</p>
Cardanol hidrogenado	 <p>R</p>
Cardanol destilado	 <p>R</p>

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.

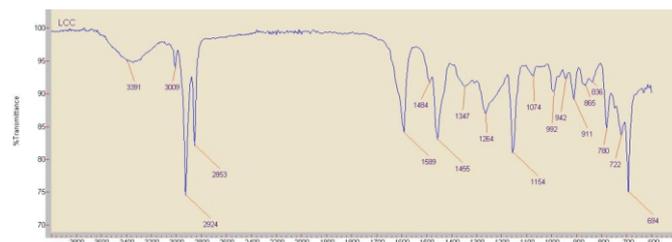


Figura 1: Espectro de FTIR do LCC técnico

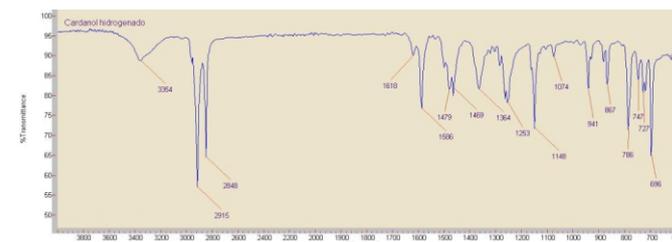


Figura 2: Espectro de FTIR do Cardanol Hidrogenado

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.

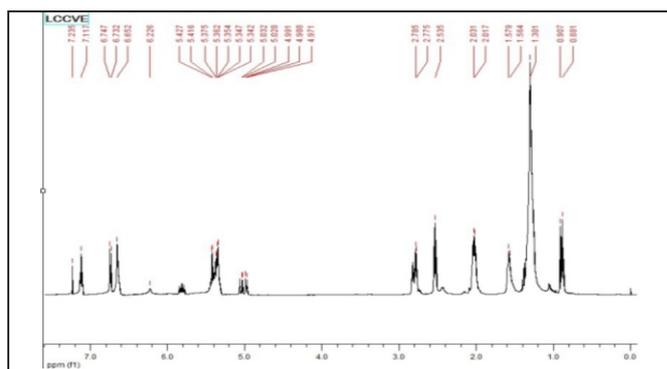


Figura 3: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do LCC técnico

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.

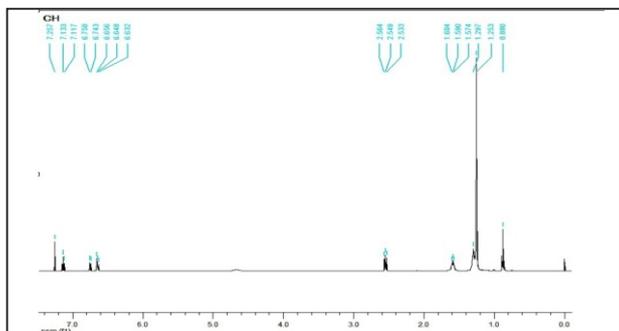


Figura 4: Espectro de ^1H -RMN do cardanol hidrogenado

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.

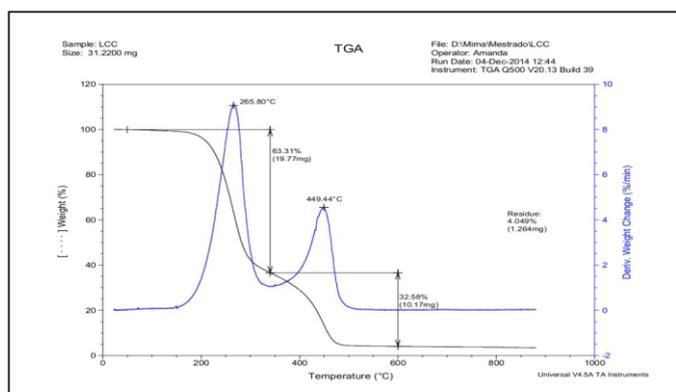


Figura 5: Curvas térmicas de TG do LCC técnico

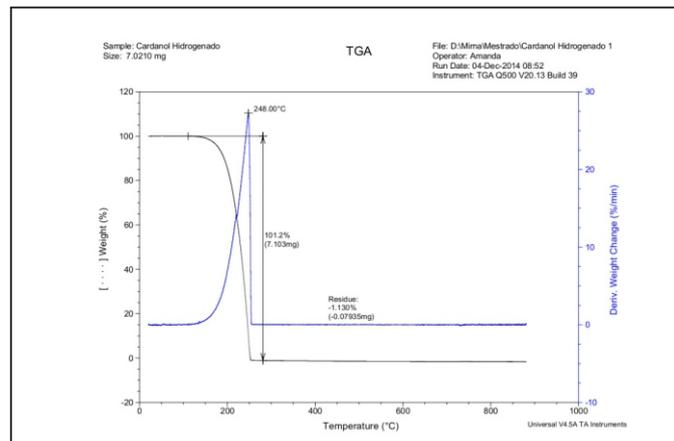


Figura 6: Curvas térmicas de TG do cardanol hidrogenado

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} .

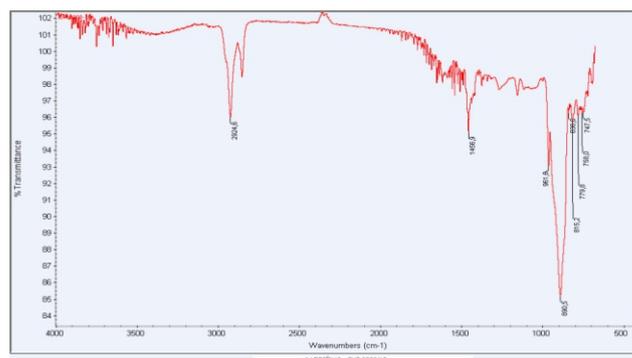


Figura 7: Espectro de FTIR do resíduo da destilação

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.

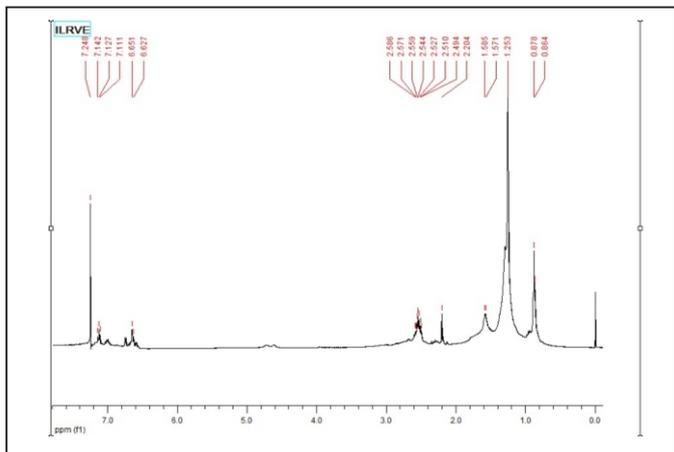


Figura 8: Espectro de ^1H -RMN do resíduo da destilação

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.

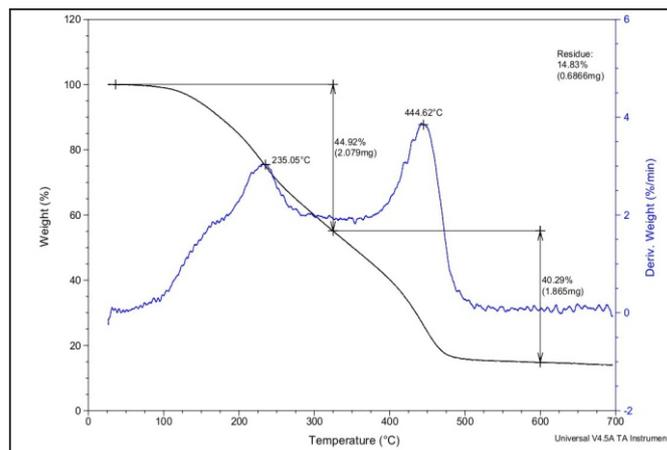


Figura 9: Curvas térmicas de TG do resíduo da destilação

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.

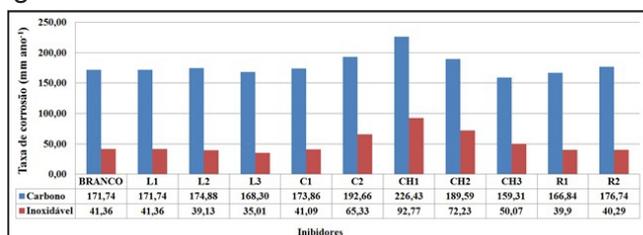


Figura 10: Taxas de corrosão (mm ano⁻¹) em meio orgânico a 60 °C

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.

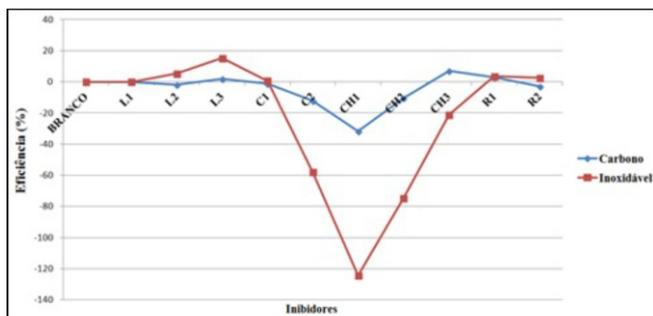


Figura 11: Eficiências das formulações inibidoras em meio orgânico a 60 °C

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.

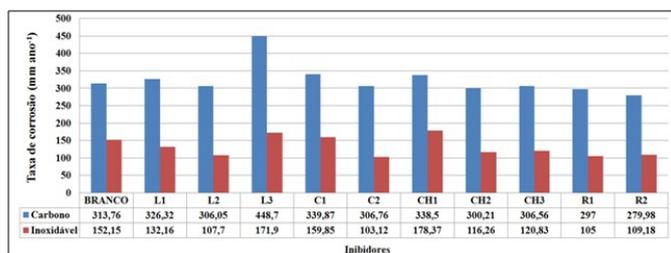


Figura 12: Taxas de corrosão (mm ano⁻¹) em meio orgânico a 80 °C

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).

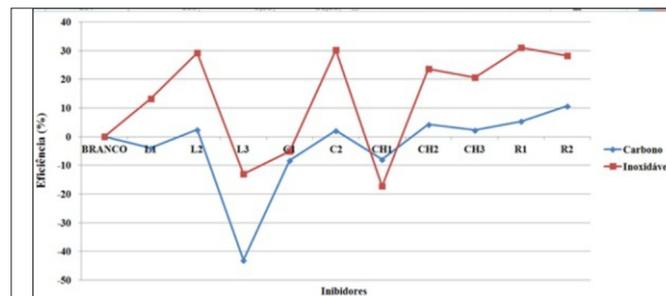


Figura 13: Eficiências das formulações inibidoras em meio orgânico a 80 °C

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.

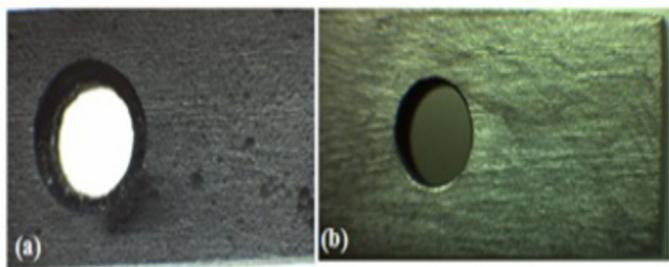


Figura 14: Corpos de prova em ensaios a 60 °C: (a) aço carbono com inibidor CH3; (b) aço inoxidável com inibidor L3

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.

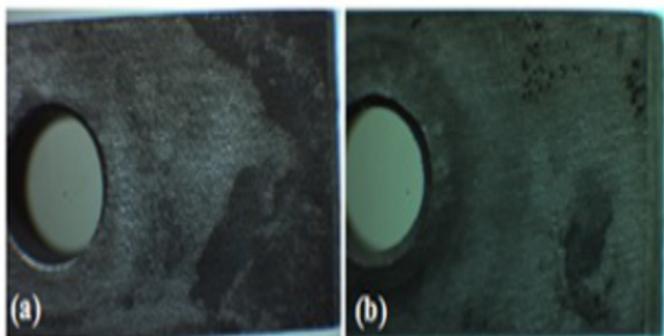


Figura 15: Corpos de prova em ensaios a 80 °C: (a) aço carbono com inibidor R2; (b) aço inoxidável com inibidor R1

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, Letícia 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).

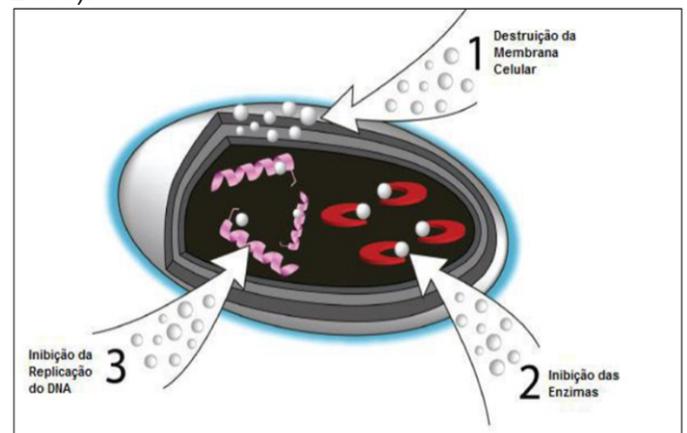


Figura 1: Representação esquemática da atividade antimicrobiana da prata. Fonte: Morones et al, 2005.

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.

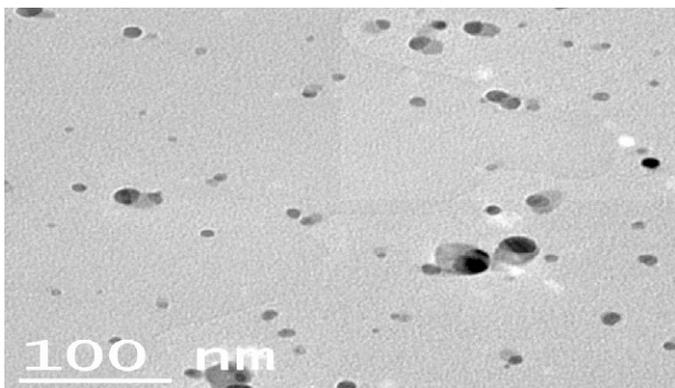


Figura 2: Microscopia Eletrônica de Transmissão das Nanopartículas de Prata. Fonte: Khemia, 2015.

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.

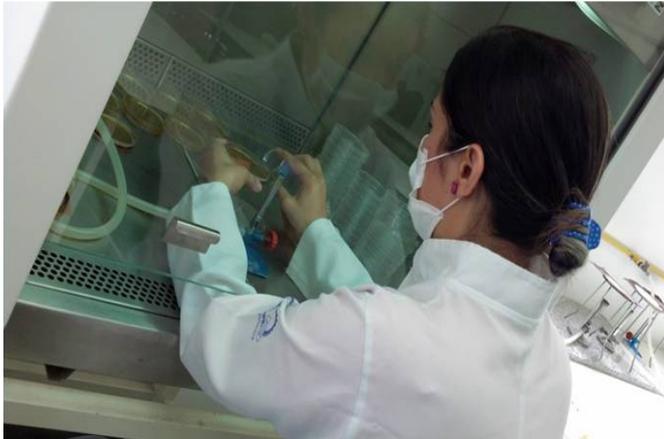


Figura 4: Plaqueamento pelo Método Pour Plate.



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.

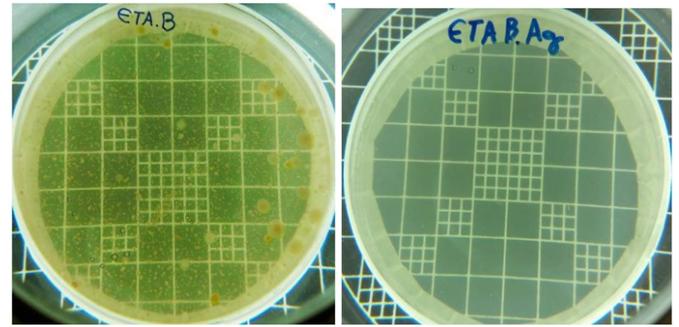


Figura 6: Amostra de Água da ETA Bruta em adição por Superfície (figura à esquerda) após adicionar a solução 60 ppm (figura à direita), redução de 1.110 UFC/mL para 0 UFC/mL.

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.

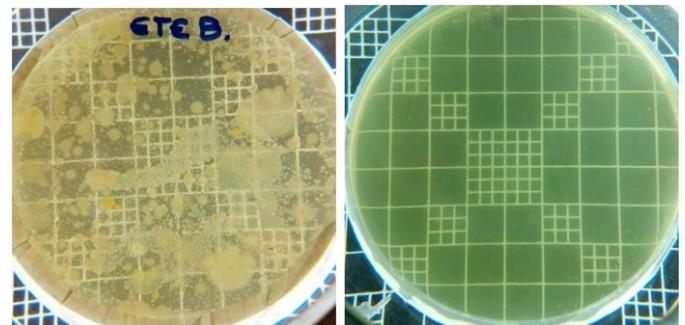


Figura 7: Amostra de Água da ETE Bruta em adição por Superfície (figura à esquerda) após adicionar a solução 60 ppm (figura à direita), redução de 1.200 UFC/mL para 0 UFC/mL.

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.

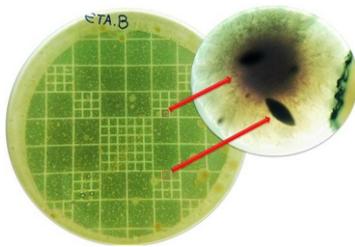


Figura 8: Análise microscópica de Placa de Petri contendo amostra de Água Bruta de ETA.

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 Bromodicholoromethane.**

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.

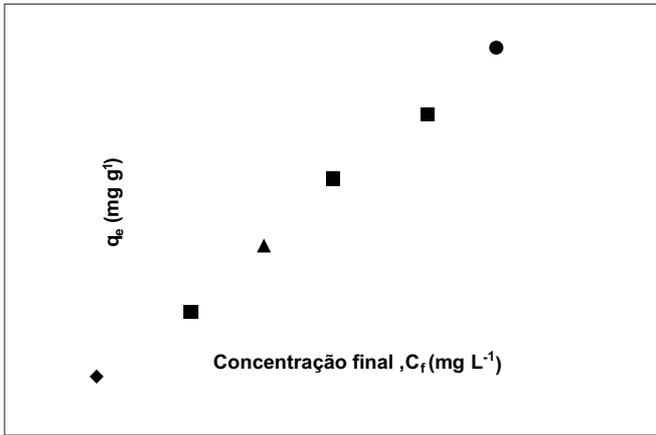


Figura 1. Isoterma de adsorção de cobre para a borra de café. Condições: pH 5 e temperatura de 25°C

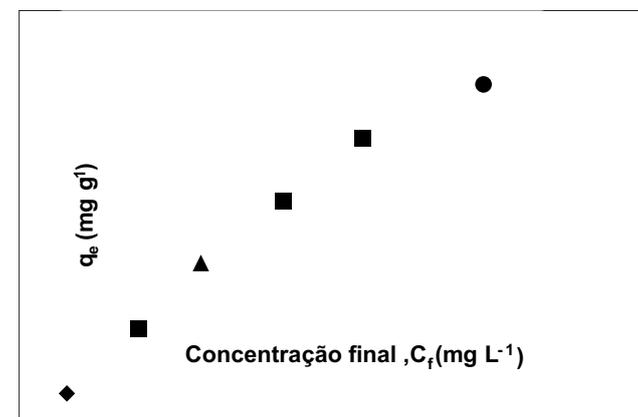


Figura 2. Isoterma de adsorção de zinco para a borra de café. Condições: pH 5 e temperatura de 25°C

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 [$5,2967 \text{ (mg.g}^{-1}) \text{ (L.mg}^{-1/n})$] e o mais baixo para o cobre [$1,2823 \text{ (mg.g}^{-1}) \text{ (L.mg}^{-1/n})$], 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 adsorbente.

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).

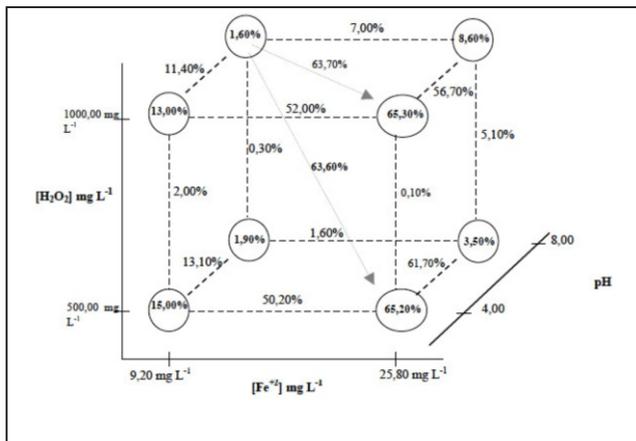


Figura 1 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da DQO para o tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar

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).

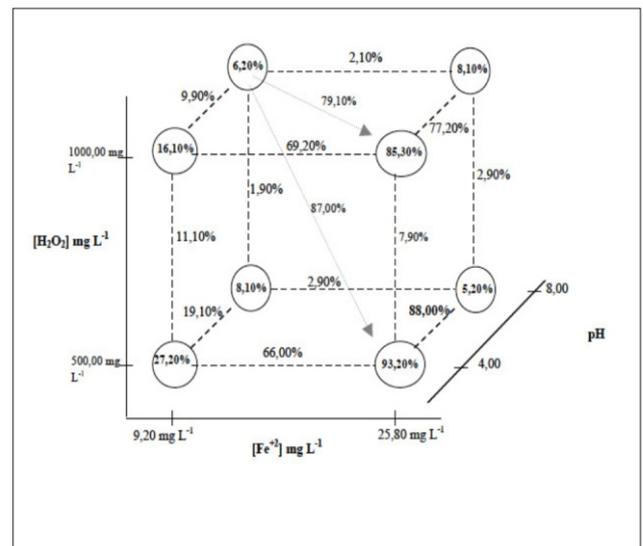


Figura 2 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da turbidez para o tratamento de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar.

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} .

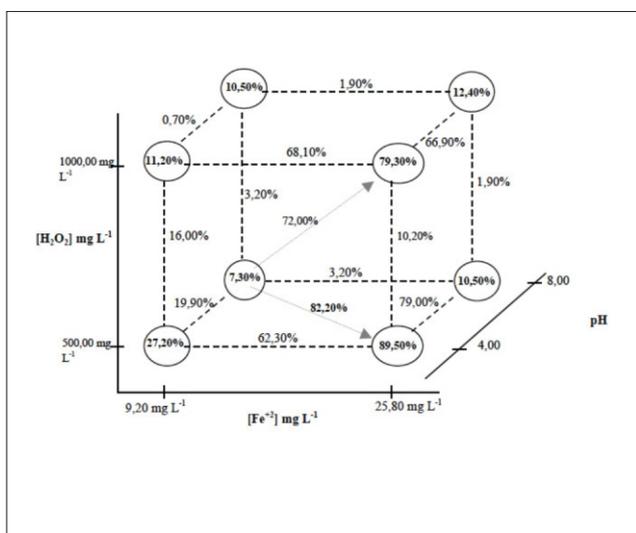


Figura 3 – Diagrama de interpretação geométrica dos efeitos da absorvância para o tratamento do efluente cosmético da linha de produção de filtro solar

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} .

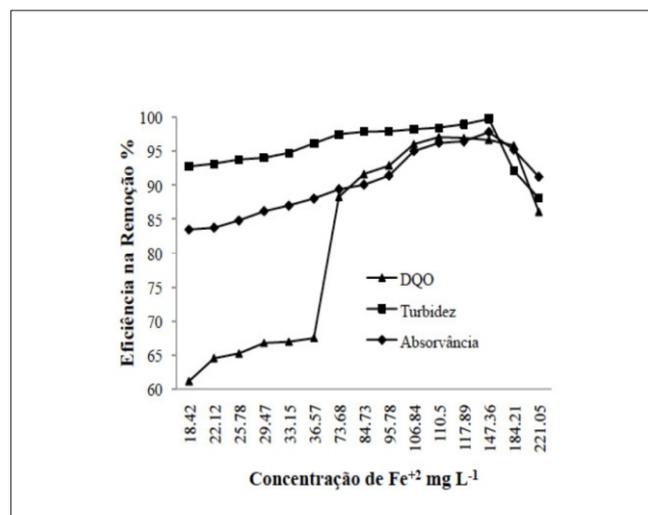
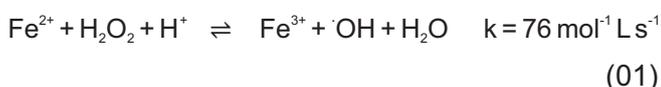


Figura 4 – Estudo da concentração absoluta de Fe^{+2} da reação de Fenton (pH = 4,00, $\text{H}_2\text{O}_2=500,00 \text{ mg L}^{-1}$) em relação a redução de DQO, turbidez e absorvância.

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).

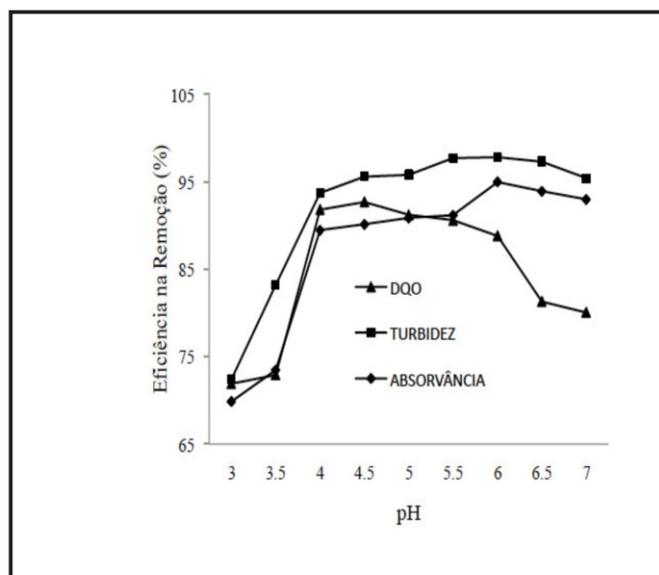


Figura 5 – Estudo do valor de pH “ótimo” para a reação de Fenton em relação a DQO, Absorvância e Turbidez (Fe⁺² = 110,50 mg L⁻¹; H₂O₂ = 500,00 mg L⁻¹)

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 H₂O₂, 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 H₂O₂

A reação direta que ocorre entre o H₂O₂ 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.

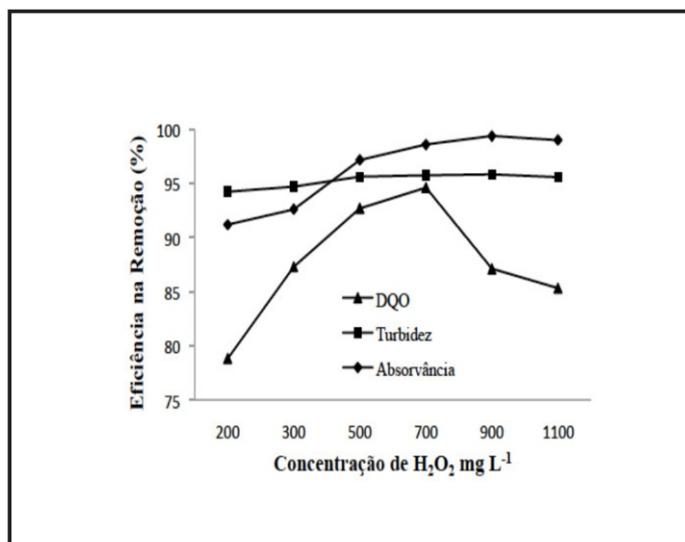
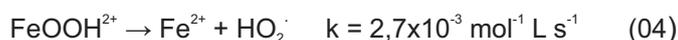
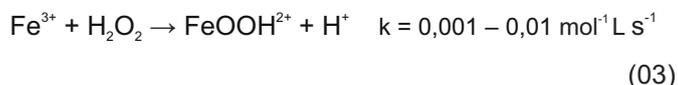


Figura 6 – Estudo da concentração absoluta de H₂O₂ da reação de Fenton (pH = 4,50; Fe^{+2} = 110,50 mg L⁻¹) em relação a redução de DQO, turbidez e absorvância.

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 H₂O₂, 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 H₂O₂, 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 H₂O₂ (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).

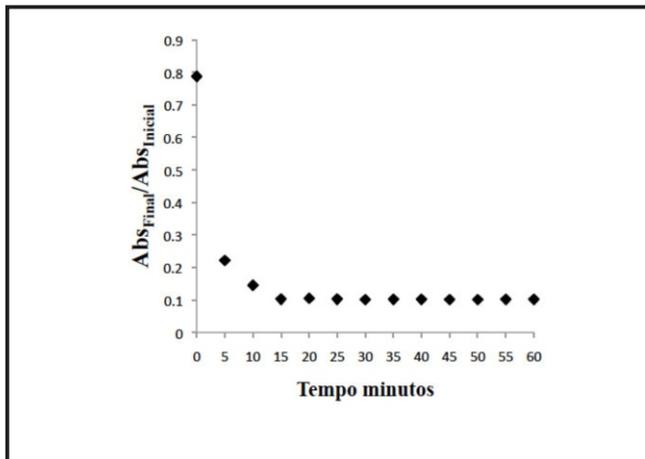


Figura 7 – Relação entre a absorvância do efluente tratado pela absorvância do efluente “bruto”, no intervalo de 5 em 5 minutos.

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).

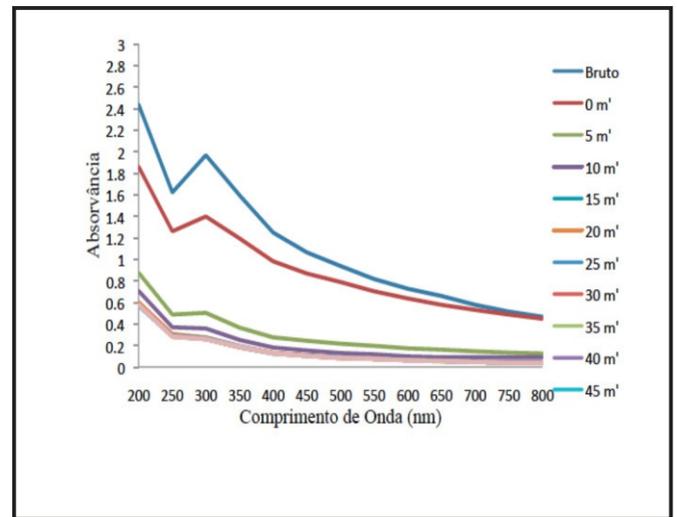


Figura 8 – Estudo da remoção da cor pela análise de absorvância (200-800 nm) no tratamento com reagente de Fenton ($Fe^{+2} = 110,50 \text{ mg L}^{-1}$; pH 4,50; $H_2O_2 = 700,00 \text{ mg L}^{-1}$), de 5 em 5 minutos durante 60 minutos de tratamento.

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

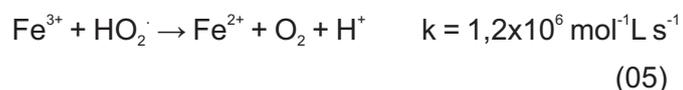
254 nm na região ultravioleta (UV) são picos característicos de estrutura de anéis de naftaleno e benzeno que possuem sistema de transição de elétrons $\pi-\pi^*$.

Estudo do oxigênio dissolvido

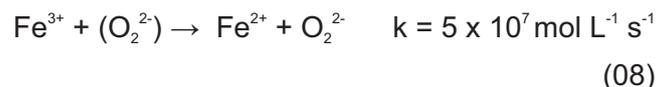
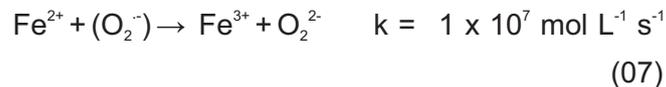
A análise de oxigênio dissolvido (OD) para o efluente real “bruto” revelou uma concentração extremamente baixa (0,92 mg L⁻¹). Após o tratamento, esta concentração teve seu valor medido em 4,02 mg L⁻¹, um aumento de 77,00%.

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).

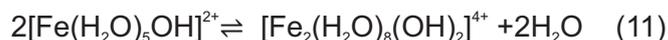
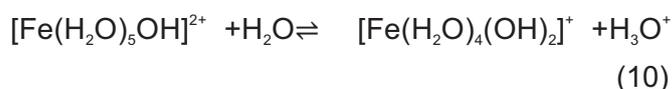
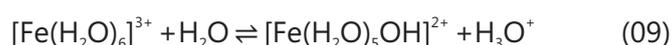
Segundo Wang e colaboradores (2008), a decomposição de óleos e graxas, em grande concentração em um efluente, consome uma grande quantidade de oxigênio dissolvido, o que gera um baixo índice dessa substância no meio aquático, aumentando tanto a DQO quanto a DBO e causando alterações no ecossistema aquático.

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).



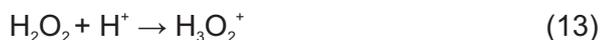
A quantidade de ferro remanescente em um efluente tratado é motivo de preocupação em um procedimento industrial, visto que a resolução Conama 430 de 2011 delimita uma concentração máxima de 15,00 mg L⁻¹ de ferro total para lançamento do efluente em corpos hídricos após o tratamento. De acordo com esta 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.; PINOTTIB, 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 environmental**, Spain, v. 409, p.4141-4166, 2011.
- ÖZBAY, N.; YARGIÇ, A. Ş.; ÖNAL, E.; YARBAY ŞAHIN, 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 Technolgy**, 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. **Quimica 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.; CHENC, 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).

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)

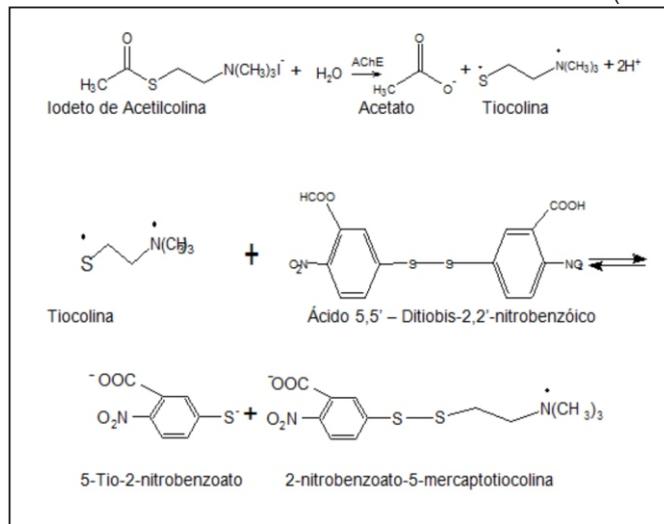


Figura 5: Reação do Teste de Ellman modificado por Rhee

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)

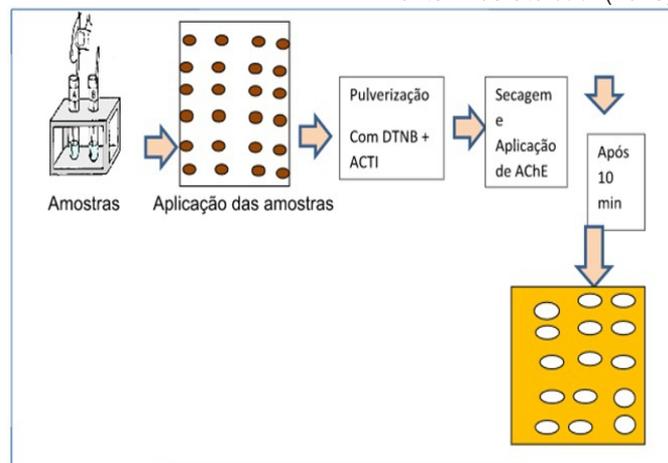


Figura 6. Fluxograma do método de inibição da Enzima acetilcolinesterase

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 România 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 concluiu-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>.



SINDIQUIM/RS

**Conduzindo o desenvolvimento da
Indústria Química do Rio Grande do Sul**

Atualmente nossas indústrias estão comprometidas com a sustentabilidade do planeta através da Química Verde que provém da natureza e de onde surge a química para o nosso cotidiano.



SINDICATO DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
Avenida Assis Brasil, 8787 – Sistema FIERGS/CIERGS
Fone: (51) 3347-8758 – Fax: (51) 3331-5200 – CEP 91140-001 – Porto Alegre – RS
e-mail: sindiquim-rs@sindiquim.org.br – site: www.sindiquim.org.br