

ENGENHARIA QUÍMICA:

CONCEITOS FUNDAMENTAIS
E APLICAÇÕES PRÁTICAS

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA
ORGANIZADOR

 **Atena**
Editora
Ano 2024



ENGENHARIA QUÍMICA:

CONCEITOS FUNDAMENTAIS
E APLICAÇÕES PRÁTICAS

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA
ORGANIZADOR

 **Atena**
Editora
Ano 2024

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Ellen Andressa Kubisty

Luiza Alves Batista

Nataly Evilin Gayde

Thamires Camili Gayde

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2024 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2024 Os autores

Copyright da edição © 2024 Atena

Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará

Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande

Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora

Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Profª Dr Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Engenharia química: conceitos fundamentais e aplicações práticas

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Andria Norman
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)	
E57	<p>Engenharia química: conceitos fundamentais e aplicações práticas / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2024.</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-258-2257-0 DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.570242901</p> <p>1. Engenharia química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 660</p>
Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166	

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

O e-book: “Engenharia química: conceitos fundamentais e aplicações práticas” é composto por sete capítulos de livros que apresentam trabalhos voltados para desenvolvimento e aperfeiçoamento de processos de produção/tecnológicos e o emprego de técnicas/tecnologias para a remediação ambiental de poluentes de preocupação emergentes em recursos hídricos para fins potáveis ou não potáveis.

O primeiro capítulo se propôs a realizar uma revisão da literatura em relação a prospecção tecnológica e registro de patentes em relação ao desenvolvimento de biossurfactantes obtidos por intermédio, principalmente, de bactérias do gênero *Bacillus*, sendo a China responsável por mais de 50% dos registros de patentes em todo o mundo. No capítulo 2, fungos da espécie *Aspergillus oryzae* vêm sendo cada vez mais empregados na indústria de laticínios voltada para a produção da enzima lactase (β -galactosidase) utilizando o substrato a partir do soro de leite, sendo obtidos resultados satisfatórios para a produção da enzima. O terceiro capítulo investigou o desenvolvimento de uma coluna monolítica supermacroporosa a partir de um criogel a base de acrilamida e *bis*-acrilamida funcionalizada com o aminoácido L-Ácido aspártico de caráter catiônico. Os resultados apontaram que a coluna desenvolvida apresenta características físicas e morfológicas adequadas para ser utilizada como coluna cromatográfica, com capacidade de adsorção de 0,264 mg/mL para a enzima lisozima comercial.

O capítulo 4 apresentou uma proposta de customização e automatização de uma estação de tratamento de água, com o intuito de aumentar a capacidade de fornecimento de água potável no município de Patrocínio/MG. O quinto capítulo se propôs a desenvolver um sistema de tratamento biológico, a partir do emprego de uma macrófita da espécie *Eichhornia crassipes* (baronesa), a fim de reduzir a eutrofização e, conseqüentemente, aumentar a oxigenação do efluente. Os resultados apontaram que após 45 dias possibilitaram a redução da concentração de nitrogênio (99,81%) e remoção da turbidez de até 90,81%. O capítulo 6, apresentou uma revisão da literatura em relação a remoção de contaminantes de interesse emergente (CIEs) em águas residuais, a partir da adsorção de Argilas organofílicas, sendo apontado que tais argilas podem ser utilizadas como adsorventes na remediação de CIEs em águas contaminadas. Por fim, o sétimo capítulo investigou a remoção do fármaco Metamizol (dipirona) em solução aquosa a partir da capacidade de adsorção do carvão ativado comercializado. Os ensaios demonstraram que o adsorvente apresenta uma capacidade de 75% de remoção do CIE em um tempo de 180 min em uma solução com pH de 7,11 e capacidade máxima de adsorção de 334 mg/g.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando de forma a estimular

e incentivar cada vez mais pesquisadores do Brasil e de outros países, a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros, capítulos de livros e artigos científicos.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

CAPÍTULO 1 1**PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES DE BIOSURFACTANTES NO CONTEXTO DE SUAS FORMAS DE PRODUÇÃO**

Djan Santos Pereira

Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

Denilson de Jesus Assis

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5702429011>**CAPÍTULO 2 13****AVALIAÇÃO DA ETAPA DE CENTRIFUGAÇÃO NA PRODUÇÃO DE β -GALACTOSIDADE POR *Aspergillus oryzae* EM SORO DE QUEIJO**

Werlisson Santos Souza

Priscila Reis dos Santos Gonçalves

Graziella do Nascimento Silva

Raiane Vieira Chaves

Sandy Poderoso da Rocha

Roberto Rodrigues de Souza

Jacqueline Rêgo da Silva Rodrigues

Keilla Santos Cerqueira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5702429012>**CAPÍTULO 323****DESENVOLVIMENTO DE UM LEITO MONOLÍTICO FUNCIONALIZADO COM L-ÁCIDO ASPÁRTICO PARA ADSORÇÃO DE LISOZIMA**

Ivonéa Soares do Nascimento

Débora Lemos da Silva

Lorena Kamila de Melo Souza

Charline Soares dos Santos Rolim

Jonathan Barbosa Santos

Rafael da Costa Ilhéu Fontan

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5702429013>**CAPÍTULO 4 31****PROPOSTA DE CUSTOMIZAÇÃO E AUTOMATIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA AUMENTAR A CAPACIDADE DE ÁGUA POTÁVEL NA CIDADE DE PATROCÍNIO/MG**

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5702429014>**CAPÍTULO 544****A UTILIZAÇÃO DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS VISANDO A MELHORIA DO TRATAMENTO DO ESGOTO OPERANDO COM SISTEMA DO TIPO *WETLAND* COM FOCO NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO**

Deysiane Mayara da Silva França

Larissa Camilly Bezerra Melo

Lucicleitor Oliveira Santos

Shirlei de Vasconcelos Torres

Evandro de Souza Queiroz

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5702429015>

CAPÍTULO 656

UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA SORÇÃO DE FÁRMACOS EM ÁGUAS CONTAMINADAS: UMA PERSPECTIVA TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA

Rayanne Macêdo Aranha Viegas

Gabriela Paupitz Mendes

Lélia Cristina da Rocha Soares

Edson Cavalcanti da Silva Filho

Josy Antevéli Osajima Furtini

Oswaldo Chiavone Filho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5702429016>

CAPÍTULO 773

REMOÇÃO DE METAMIZOL DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Karoline Maragno Benedet

Maria Alice P. Cechinel

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5702429017>

SOBRE O ORGANIZADOR93

ÍNDICE REMISSIVO94

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES DE BIOSSURFACTANTES NO CONTEXTO DE SUAS FORMAS DE PRODUÇÃO

Data de aceite: 26/01/2024

Djan Santos Pereira

Universidade Federal da Bahia – UFBA –
Salvador/BA – Brasil

Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

Universidade Federal da Bahia – UFBA –
Salvador/BA – Brasil
UNIFACS – Universidade Salvador –
Salvador/BA – Brasil

Denilson de Jesus Assis

Universidade Federal da Bahia – UFBA –
Salvador/BA – Brasil
UNIFACS – Universidade Salvador –
Salvador/BA – Brasil

RESUMO: Os biossurfactantes são tensoativos compostos de moléculas complexas, produzidos principalmente através do cultivo de microrganismos, que apresentam variadas aplicações, como processamento de alimentos, produtos farmacêuticos, proteção ambiental e recuperação de resíduos oleosos. Tendo em vista a importância desse bioproduto como alternativa a produtos derivados fósseis, o objetivo deste trabalho foi analisar as diversas formas de produção do biossurfactante a partir dos dados colhidos através da busca de documentos

de patentes que dizem respeito a produção de biossurfactante. A pesquisa foi realizada por meio de palavras-chave e com códigos da Classificação Internacional de Patentes na base de dados do Escritório Europeu, Espacenet. A primeira patente identificada datou de 1979, sendo originária do Canadá. O país com maior número de patentes depositadas relacionadas a produção de biossurfactantes foi a China, com mais da metade dos documentos encontrados, porém a empresa com maior número de depósitos é a norte-americana Locus IP CO. A forma de produção mais observada foi através do cultivo de bactérias, principalmente as do gênero *Bacillus*.

PALAVRAS-CHAVE: Prospecção, patentes, biossurfactante.

TECHNOLOGICAL PROSPECTION OF PATENTS OF BIOSURFACTANTS IN THE PRODUCTION FORMS CONTEXT

ABSTRACT: Biosurfactants are surfactants composed of complex molecules, produced mainly through the cultivation of microorganisms, which have various applications, such as food processing, pharmaceuticals, environmental protection

and recovery of oily residues. Considering the importance of this bioproduct as an alternative to fossil-derived products, the objective of this work was to analyze the various forms of biosurfactant production from the data collected through the search for patent documents that concern the production of biosurfactant. The search was carried out using keywords and codes from the International Patent Classification in the European Office's database, Espacenet. The first patent identified dates back to 1979, originating in Canada. The country with the highest number of patents filed related to the production of biosurfactants was China, with more than half of the documents found, but the company with the highest number of filings is the North American Locus IP CO. The most observed form of production was through the cultivation of bacteria, mainly those of the genus *Bacillus*.

KEYWORDS: Prospecting, patent, biosurfactant.

1 | INTRODUÇÃO

Os biossurfactantes são agentes ativos de superfície que alteram a tensão superficial de um líquido. São produzidos extracelularmente ou como parte da membrana celular de microrganismos, como bactérias, leveduras e fungos, e compostos por moléculas complexas, abrangendo uma ampla variedade de estruturas químicas, como glicolipídios, lipoproteínas, e fosfolipídios, tendo como vantagem serem biodegradáveis e possuírem grande especificidade. (Kamal et al., 2017; Mota et al.; 2020)

O interesse em biossurfactantes vem crescendo devido à sua diversidade e potencial aplicação em variadas áreas, como processamento de alimentos, produtos farmacêuticos, proteção ambiental e recuperação de resíduos oleosos. Essa gama de aplicações deve-se a características desses compostos, a destacar sua baixa toxicidade, eficácia no aprimoramento da solubilização de compostos de baixa solubilidade, além da biodegradabilidade já mencionada. (Mota et al.; 2020)

Com o crescente esforço para utilização de sistemas biológicos como alternativas a produtos derivados fósseis, os biossurfactantes acabam por receber maior atenção científica devido às suas características ecológicas em relação aos surfactantes químicos. Atualmente, a produção industrial de biossurfactantes ainda é iniciante e os desafios apresentados a esse respeito estão relacionados ao alto custo envolvido em cultivo microbiano para recuperação de biossurfactante (cultivo, produção, purificação e recuperação). (Varjani e Upasani, 2019; Schultz e Rosado, 2020)

Um grande número de microrganismos foi relatado como produtores de biossurfactantes, porém tem sido difícil generalizar as propriedades bioquímicas, genes envolvidos ou seu papel na fisiologia microbiana. (Mishra et al., 2020) Houve revisões mencionando os vários aspectos das funções dos biossurfactantes e potenciais aplicações. Além disso, patentes em biossurfactantes aumentaram exponencialmente desde então, de cerca de 250 em 2006 para mais de 850 em 2019 (Markande, et al., 2021; EPO, 2021).

No presente artigo, a produção de biossurfactantes será estudada através do mapeamento tecnológico de documentos de patentes depositados acerca desse assunto.

2 | METODOLOGIA

Para a pesquisa de documentos de patentes referente à produção de biossurfactantes, foi desenvolvida uma estratégia de busca combinando os códigos da Classificação Internacional de Patentes, nas quais os documentos estariam classificados, com um conjunto de palavras-chave que correspondem aos possíveis meios de obtenção de biossurfactantes. Com base nesse método, foi feita a pesquisa nas bases de dados *on line* do escritório europeu Espacenet (EP), uma vez que este abrange patentes depositadas e publicadas em mais de 80 países, contendo pedidos de patentes depositadas no Brasil (Instituto Nacional de Propriedade Industrial - INPI), nos Estados Unidos (*United States Patent and Trademark Office* - USPTO) e via *Patent Cooperation Treaty* (PCT). (Machado et al., 2012)

A prospecção foi realizada mediante coleta, tratamento e análise das informações extraídas dos documentos de patentes encontrados, destacando aquelas que descrevem a invenção, para gerar gráficos que apresentem os resultados de quais países e empresas são detentoras desta tecnologia, bem como, a evolução anual dos depósitos e formas de produção desses biossurfactantes.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Pesquisa dos documentos de Patentes

A busca dos registros de documentos de patentes foi executada mediante combinação das palavras-chave, associadas a produção de biossurfactantes e seus meios de obtenção, e os códigos da Classificação Internacional de Patentes. Assim, foram escolhidas como palavras-chave “biosurfactant* product*”, “bactéria*”, “fung*”, “yeast*” e “microalgae*” e os códigos C12N1/20, referente a bioprocessos envolvendo cultivo de bactérias, C12N1/12, relativo a bioprocessos envolvendo cultivo de algas unicelulares, e C12N1/38, que se relaciona a estimulação de crescimento por adição ou remoção de um composto químico. Como resultado da pesquisa, encontrou-se um total de 396 registros disponíveis.

Na Tabela 1 é apresentado o número de documentos de patentes depositadas na base de dados europeia, Espacenet (EP) a partir da pesquisa com diferentes palavras-chave e códigos da Classificação Internacional de Patentes.

Palavras-chave e/ou códigos	Número de patentes depositadas
Biosurfactant* product*	259
Biosurfactant* product* and bactéria*	54
Biosurfactant* product* and fung*	10
Biosurfactant* product* and yeast*	16
Biosurfactant* product* and microalgae*	0
Biosurfactant* product* and C12N1/20	54
Biosurfactant* product* and C12N1/12	2
Biosurfactant* product* and C12N1/38	1

Tabela 1 – Resultado da pesquisa de patentes usando associação de palavras-chave e códigos da Classificação Internacional de Patentes na base de dados Espacenet – EP.

Fonte: Aatoria Própria (2022)

A partir desses dados, vale ressaltar que este número total de 396 registros acaba sendo reduzido devido a mesma patente poder ser depositada em mais de um país ou aparecer em diferentes dessas buscas realizadas, além de poder não ter relação com o objetivo da pesquisa. Dessa forma, após exclusão das patentes repetidas e daquelas que não abordam a produção de biossurfactantes, restou 142 documentos a serem analisados, os quais são analisados a partir de então.

3.2 Códigos mais relevantes

Uma patente pode estar inserida em mais de um código de classificação, desse modo, os resultados da busca apresentam outros códigos referentes as inovações na produção de biossurfactante. Observa-se que, entre os códigos de classificação das patentes mais relevantes obtidos pela pesquisa, além do mais encontrado, 51 registro de C12N1/20, o qual fez parte da estratégia de busca, encontram-se os código C12P19/44, C12P19/45, C12P19/46, C12P19/47, C12P19/48, C12P19/49, C12P19/50, C12P19/51 e C12P19/52, os quais referem-se a processos de fermentação ou processos que utilizem enzimas para sintetizar compostos contendo radicais sacarídeos, todos com 10 ou mais aparições entre os registro da busca.

Os códigos de classificação das patentes mais relevantes obtidos pela pesquisa estão representados na Figura 1.

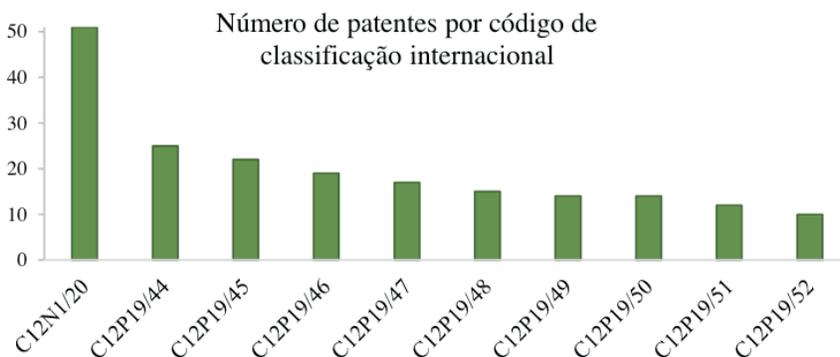


Figura 1 – Distribuição das patentes relacionadas a produção de biossurfactantes por códigos da classificação internacional mais relevantes obtidos na busca.

Fonte: Autoria Própria (2022)

3.3 Origem da Tecnologia

O primeiro registro de patente acerca da produção de biossurfactantes data de 1979, do Canadá, pelos pesquisadores James E. Zajic, Donald F. Gerson, Richard K. Gerson e Chandra Panchal. A invenção (CA1125683A) refere-se à produção microbiológica de novos materiais tensoativos (biossurfactantes) e a microrganismos capazes de produzir tais materiais. Nas décadas de 1980 e 1990, essa área de estudo apresentou poucos depósitos, contando apenas com pesquisas com produção por *Bacillus subtilis* por centros de pesquisa canadenses, por *Arthrobacter* pela empresa japonesa Nikko Bio Technica e por *Pseudomonas* nas universidades do Arizona, nos Estados Unidos, e Simon Bolivar, na Venezuela, além de um estudo sobre a produção em sistema contínuo de um centro de pesquisa francês.

Somente a partir da década de 2000, os depósitos ano a ano passaram a ser frequentes, fato associado a maior preocupação nos últimos anos em buscar alternativas de produtos de fontes renováveis que não agridam o meio ambiente, características dos biossurfactantes. Nesse contexto, pode-se observar a grande quantidade de estudos na área, e consequente depósito de patentes, aplicados principalmente pelo Canadá, Estados Unidos, Japão, República da Coreia e, em destaque, a China, país responsável por mais da metade dos depósitos nessa área.

Com o crescimento no número de depósitos de patentes ano a ano, o pico foi observado em 2019, com 18 patentes. Apesar da redução para 10 depósitos em 2020 e apenas 3 em 2021, isso ainda não pode ser interpretado como uma diminuição no interesse nessa área nem como impacto da pandemia de COVID-19 nas pesquisas, uma vez que o período de sigilo é de 18 meses após o depósito para que os documentos sejam publicados, podendo aumentar futuramente o número real de patentes nos últimos 2 anos.

Na Figura 2 é apresentada a evolução anual no depósito de patentes relacionados a produção de biossurfactantes de 1979 até 2021, já na Figura 3 é apresentada a evolução cumulativa destes depósitos no mesmo intervalo de tempo. Além disso a Figura 4 apresenta a distribuição dos depósitos de patentes por país de origem dos depositantes.

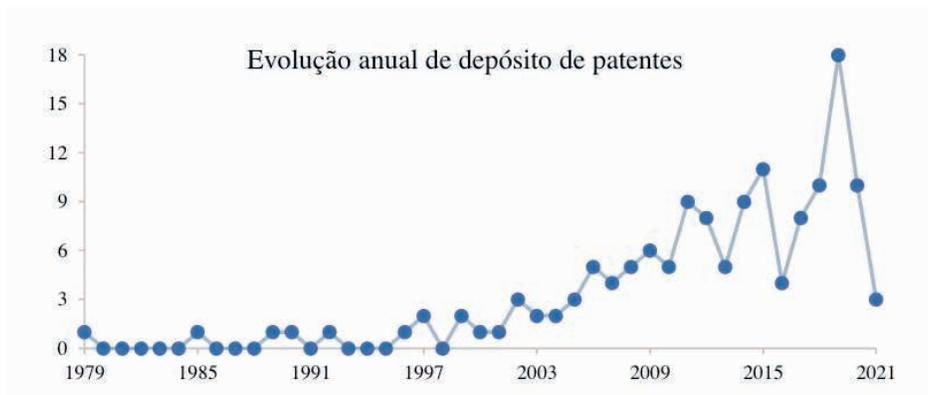


Figura 2 – Evolução anual de depósitos de patentes sobre produção de biossurfactantes entre os anos de 1979 e 2021.

Fonte: Autoria Própria (2022)

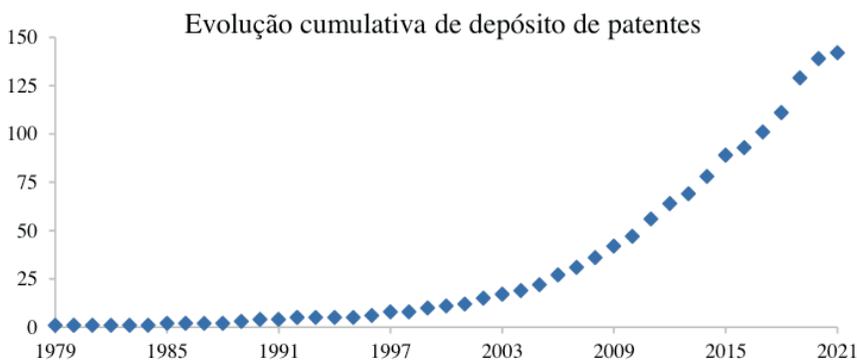


Figura 3 – Evolução anual cumulativa de depósitos de patentes sobre produção de biossurfactantes entre os anos de 1979 e 2021.

Fonte: Autoria Própria (2022)

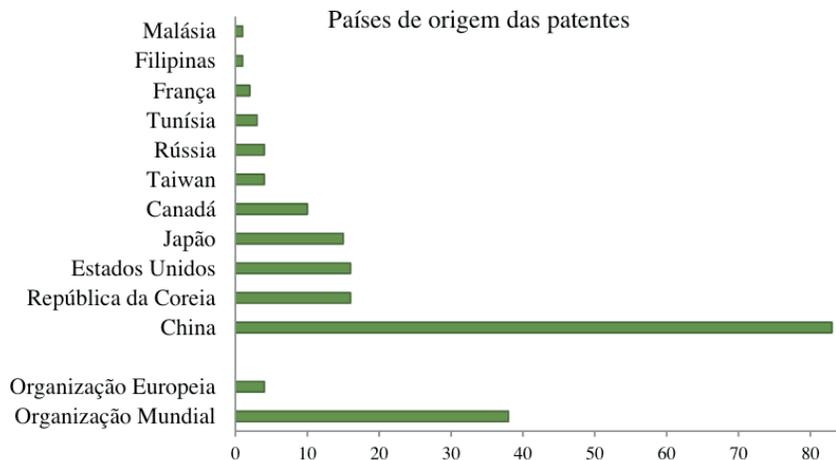


Figura 4 – Distribuição de depósitos de patentes relacionadas a produção de biossurfactantes por país de origem dos depositantes entre os anos de 1979 a 2021.

Fonte: Autoria Própria (2022)

Apesar do Brasil não figurar entre os países depositantes, a empresa Petróleo Brasileiro SA tem registrado um pedido internacional publicado sob tratado de cooperação, sendo assim incluso entre as patentes referentes a Organização Mundial. A patente da Petrobras (WO2012079138A1) trata de um sistema para obtenção de bioprodutos em larga escala, onde um biorreator é integrado a diferentes processos com finalidade de separar e fornecer oxigênio para células microbianas, esterilizar o meio, reduzir formação de espuma e concentrar produtos de interesse, dentre eles os biossurfactantes.

3.4 Detentoras da tecnologia

A análise dos documentos de patente propiciou a elaboração de um perfil dos setores da sociedade responsáveis pelos depósitos. Observou-se que universidades e empresas são os setores sociais que mais depositam patentes sobre a produção de biossurfactantes, com 58 e 53 depósitos, respectivamente, o que correspondem percentualmente a 34% e 32% do total de patentes analisadas.

Na sequência aparecem os centros de pesquisa, com 29 depósitos, e pesquisadores, com 25 depósitos, sendo respectivamente 17% e 15% do total das patentes. Além destas, ainda aparecem 3 patentes que foram depositadas pelos governos do país de origem, representando apenas 2% dos documentos analisados. Esse perfil de depositantes é apresentado na Figura 5.

Setores da sociedade desenvolvedores das patentes

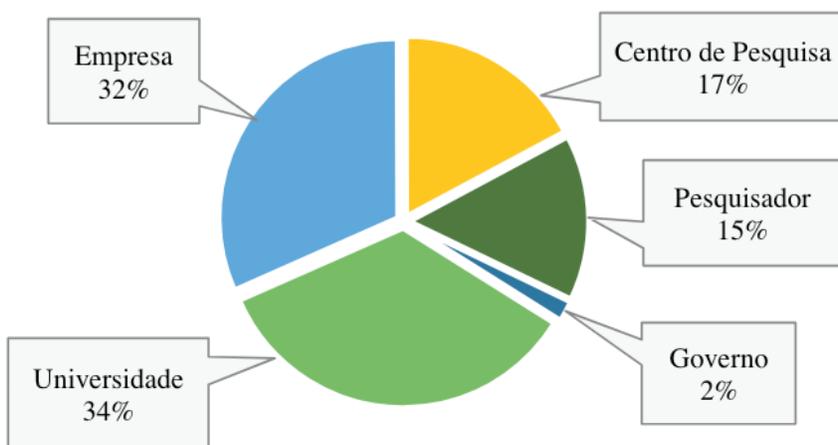


Figura 5 – Perfil dos setores da sociedade responsáveis pelos depósitos de patentes sobre a produção de biossurfactantes entre os anos de 1979 a 2021.

Fonte: Autoria Própria (2022)

Quando é observado o resultado da análise dos detentores da tecnologia em relação ao número de depósito dos aplicantes, observa-se que a empresa norte-americana Locus IP CO se destaca com 13 depósitos. A Locus IP CO é uma empresa que trabalha com microrganismos e seus metabólitos, nas áreas de agricultura, óleos, processos fermentativos e soluções alternativas, tendo tecnologia de fermentação patenteada e amplo conhecimento de aplicações de biossurfactantes. A seguir, aparece o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Industrial Avançada (AIST), do Japão, centro de pesquisa responsável por 9 depósitos.

Sendo a China o país com maior número de depósitos, era previsto que empresas e universidades chinesas aparecessem como grandes depositantes. Dentre os depositantes com 3 ou mais depósitos é observado 4 instituições chinesas, as empresas Toyo Boseki e Daqing CO LTD e as universidades de Nanjing e a de Ciência e Tecnologia do Leste da China. Depositantes com 3 ou mais patentes aplicadas estão explicitados na Figura 6.

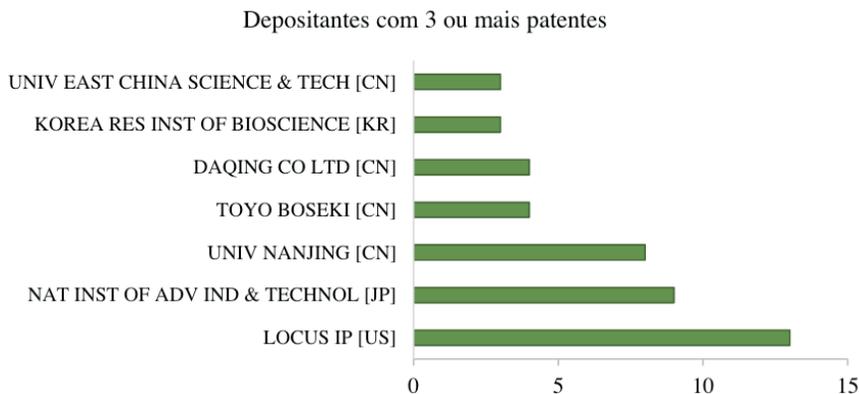


Figura 6 – Instituições com 3 ou mais depósitos de patentes relacionados a produção de biossurfactantes entre os anos de 1979 a 2021.

Fonte: Autoria Própria (2022)

3.5 Meios de obtenção do biossurfactante

Com os documentos de patente selecionados, também foi possível fazer uma análise sobre as diferentes maneiras como são produzidos os biossurfactantes nessas patentes. Em 95% das patentes analisadas, os microrganismos são os responsáveis pela produção.

Dentre os microrganismos, destaca-se a utilização de bactérias, correspondendo a 64% dos documentos, ou 96 dos 151 registros. Vale ainda ressaltar que em mais da metade destes, 57 depósitos, a bactéria utilizada foi do gênero *Bacillus*, em especial a *Bacillus subtilis*, e em outras 29 dessas patentes a bactérias era do gênero *Pseudomonas*. Outro tipo de microrganismo utilizado que foi explicitado pelos depósitos foram os fungos. Em 31 patentes, eles foram os responsáveis pela produção do biossurfactante, sendo as dos gêneros *Candida* e *Pseudozyma* as mais encontradas.

Ainda em relação aos microrganismos utilizados, pode-se constatar que em algumas patentes não era especificado o grupo ao qual eles pertenciam ou era apenas era mencionado um consórcio de microrganismos sem a identificação dos grupos ou mesmo os gêneros e as espécies encontrados. A Figura 7 apresenta os grupos de microrganismos utilizados enquanto a Figura 8 apresenta a especificação destes.

Foi possível classificar também os depósitos em relação ao processo utilizado na obtenção dos biossurfactantes. A grande maioria, 57% das patentes, utilizou-se do processo fermentativo padronizado, enquanto em outros 24% o processo fermentativo teve um substrato alternativo, como nos métodos de degradação de óleos, petróleo e graxas, purificação de águas poluídas e tratamento de lodo ativado. Ainda foram observados processos com uso de hidrólise, de tecnologia recombinante (com mutações no DNA ou RNA dos microrganismos utilizados) e por ação de pesticidas. A Figura 9 apresenta as formas de obtenção dos biossurfactantes.

Grupos dos microrganismos utilizados

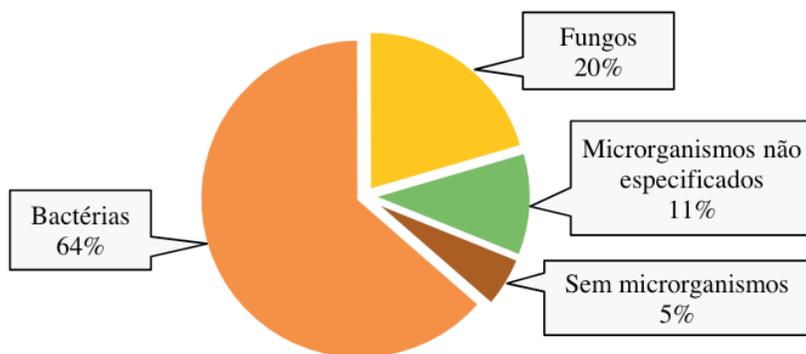


Figura 7 – Grupos de microrganismos utilizados para produção de biossurfactantes nas patentes depositadas entre os anos de 1979 e 2021.

Fonte: Autoria Própria (2022)

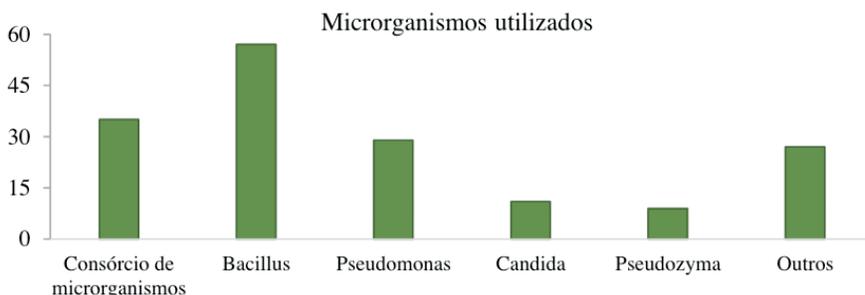


Figura 8 – Especificação dos gêneros de microrganismos utilizados para produção de biossurfactantes nas patentes depositadas entre os anos de 1979 e 2021.

Fonte: Autoria Própria (2022)

Forma de obtenção do biossurfactante

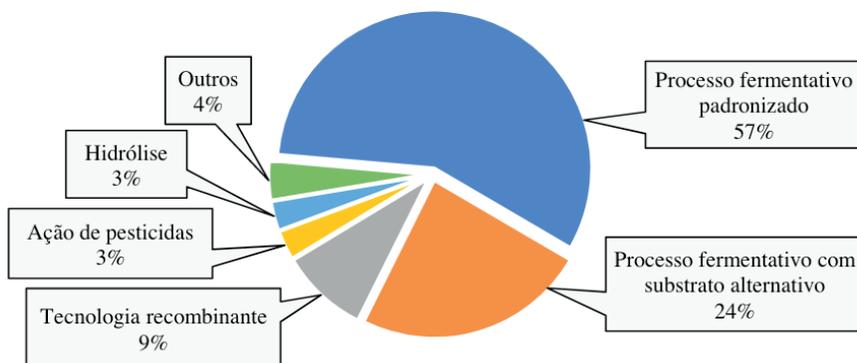


Figura 9 – Formas de obtenção dos biossurfactantes nas patentes depositadas entre os anos de 1979 e 2021.

Fonte: Autoria Própria (2022)

3.6 Tipo de biossurfactante obtido

Apesar de o tipo de biossurfactante obtido não ser explicitado em todas as patentes ou ser referido apenas como a fração lipídica do meio, foi possível destacar algumas estruturas que foram bastante encontradas nos processos de produção descritos pelas patentes. Em 37 dos documentos analisados, o biossurfactante lipopeptídico foi o obtido. Tal obtenção está relacionada a ser o tipo predominante produzido pelas bactérias do gênero *Bacillus*, a mais utilizada pelas patentes estudadas.

Outro biossurfactante bastante obtido foi o do tipo ramnolipídico, em 30 dos depósitos, relacionado principalmente aos processos que utilizaram as *Pseudomonas*. Além desta, a obtenção dos glicolipídicos também foi um destaque, em 23 das patentes, muitas das vezes sendo obtido juntamente com outro tipo de biossurfactante. A figura 10 apresenta os principais tipos de biossurfactante obtidos.

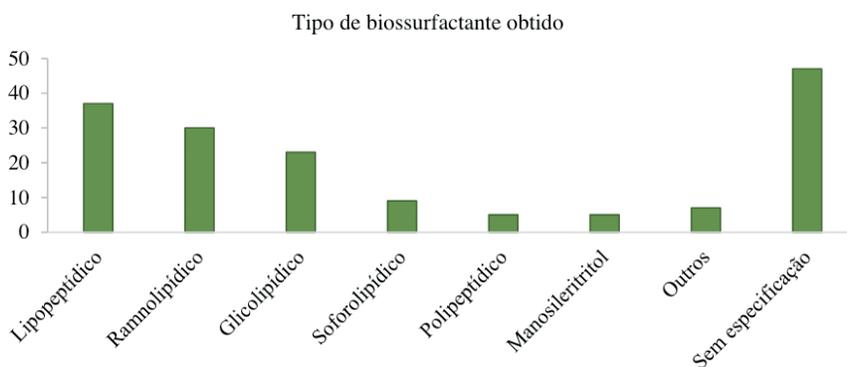


Figura 10 – Tipos de biossurfactantes obtidos nas patentes depositadas entre os anos de 1979 e 2021.

Fonte: Autoria Própria (2022)

4 | CONCLUSÕES

Novos métodos para produção de biossurfactantes vem sendo cada vez mais estudados, além da descoberta da produção do mesmo como coproduto de outros processos, como foi confirmado pela pesquisa de patentes e pelo número cada vez maior de depósitos nos últimos anos. O processo fermentativo é a forma de obtenção mais utilizada, seja ele padronizado ou com uso de substrato alternativo, mas ainda se destaca a obtenção através de métodos como a tecnologia recombinante, hidrólise e ação de pesticidas.

Os biossurfactantes tem como sua principal forma de produção a utilização de microrganismo, 95% das patentes, em destaque o uso de bactérias que corresponde a mais da metade das patentes depositadas entre 1979 e 2021. Destas, a utilização de *Bacillus* e *Pseudomonas* foi bastante relevante, relacionando-se a também expressiva quantidade de patentes com produção de biossurfactante do tipo lipopeptídico e ramnolipídico.

A China aparece com o maior número de depósitos de documentos relacionados a produção de biossurfactantes, 83 entre os analisados, mostrando-se ser a maior interessada na proteção da tecnologia pesquisada. A China também é o único país com mais de 1 instituição com número de patentes igual ou superior a 3, apesar da empresa com mais depósitos ser a norte-americana Locus IP CO com 13 patentes. Empresas, inclusive, ao lado de universidades são os setores da sociedade que mais depositam patentes acerca da produção de biossurfactantes. Juntas representam mais de 66% dos documentos.

A empresa Petróleo Brasileiro SA aparece entre os aplicantes pelo depósito de uma patente acerca de um sistema de obtenção de bioprodutos em larga escala, entre eles os biossurfactantes. O Brasil, porém, não conta entre os países depositantes uma vez que o registro dessa patente foi realizado como tratado de cooperação internacional.

Essa pesquisa ainda mostrou a possibilidade de novos estudos pra especificação dos microrganismos utilizados nos processos, bem como dos tipos de biossurfactante obtidos.

REFERÊNCIAS

EPO, 2019. European Patent Office: Espacenet Patent Search Platform. Munich, The Hague, Berlin, Vienna, Brussels [WWW Document]. URL <http://worldwide.espacenet.com/?locale=enEP>

Kamal, M.S.; Hussein, I.A.; Sultan, A.S. Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications. *Energy Fuels*, v. 31, n. 8, p. 7701-7720, 2017.

Machado, B.A.S., Reis, J.H.O., Figueiredo, T.V.B., Druzian, J.I. Mapeamento tecnológico da goma xantana sob enfoque em pedidos de patentes depositados no mundo entre 1970 a 2009. *Revista GEINTEC – ISSN: 2237-0722. São Cristovão/SE – 2012. Vol. 2/n. 2/p. 154-165.*

Markande, A.R., Patel, D., Varjani, S. A review on biosurfactants: properties, application and current developments. *Bioresource Technology* 330 (2021) 124963. <https://doi.org/10.1177/0958305X19896781>

Mishra, B., Varjani, S., Agarwal, D.C., Mandal, S.K., Ngo, H.H., Taherzadeh, M.J., Chang, J.S., You, S., Guo, W., 2002b. Engineering biocatalytic material for the remediation of pollutants: A comprehensive review. *Environ. Technol. Innovation* 20, 101063.

Mota, R.; Vidal, R.; Pandeirada, C.; Flores, C.; Adessi, A.; Philippis, R.; Nunes, C.; Coimbra, M.A.; Tamagnini, P. Cyanoflan: A cyanobacterial sulfated carbohydrate Polymer with emulsifying properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 229, 115525, 2020.

Schultz, J., Rosado, A.S., 2020. Extreme environments: a source of biosurfactants for biotechnological applications. *Extremophiles* 24, 189–206. <https://doi.org/10.1007/s00792-019-01151-2>

Varjani, S.J., Upasani, V.N., 2019. Evaluation of rhamnolipid production by a halotolerant novel strain of *Pseudomonas aeruginosa*. *Bioresour. Technol.* 288, 121577 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121577>

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA ETAPA DE CENTRIFUGAÇÃO NA PRODUÇÃO DE β -GALACTOSIDADE POR *Aspergillus oryzae* EM SORO DE QUEIJO

Data de submissão: 08/12/2023

Data de aceite: 26/01/2024

Werlisson Santos Souza

Universidade Federal de Sergipe
Programa de pós-graduação em
Engenharia Química
São Cristóvão - SE
<http://lattes.cnpq.br/1967291372351934>

Priscila Reis dos Santos Gonçalves

Universidade Federal de Sergipe
Programa de pós-graduação em
Engenharia Química
São Cristóvão - SE
<http://lattes.cnpq.br/8507936097847577>

Graziella do Nascimento Silva

Universidade Federal de Sergipe
Programa de pós-graduação em
Engenharia Química
São Cristóvão - SE
<https://lattes.cnpq.br/2146151656408667>

Raiane Vieira Chaves

Universidade Federal de Sergipe
Rede Nordeste de Biotecnologia
São Cristóvão - SE
<http://lattes.cnpq.br/9096559129747858>

Sandy Poderoso da Rocha

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Engenharia Química
São Cristóvão - SE
<https://lattes.cnpq.br/5428211901747643>

Roberto Rodrigues de Souza

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Engenharia Química
São Cristóvão - SE
<http://lattes.cnpq.br/0292200610294281>

Jacqueline Rêgo da Silva Rodrigues

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Engenharia Química
São Cristóvão - SE
<http://lattes.cnpq.br/5402578453593374>

Keilla Santos Cerqueira

Universidade Federal da Bahia
Programa de pós-graduação em
Engenharia Química
Salvador - BA
<https://orcid.org/0000-0002-1308-0754>

RESUMO: A indústria de laticínios produz grandes quantidades de soro de leite como subproduto, o que tem levado a consideráveis problemas ambientais devido ao seu alto teor de matéria orgânica. Nas últimas décadas, têm sido estudadas possibilidades de utilização mais eficiente do ponto de vista ambiental e econômico, principalmente para converter produtos finais indesejados numa matéria-prima para a produção biotecnológica de produtos com

maior valor agregado, como a β -galactosidase, enzima utilizada para hidrolisar a lactose. Essa enzima pode ser produzida pelo fungo *Aspergillus oryzae*, bastante utilizado em aplicações industriais, por tanto, o trabalho teve como objetivo produzir a lactase de *Aspergillus oryzae*, utilizando o soro do queijo como substrato e concentrar a enzima utilizando centrifugação, para isto testou planejamento fatorial 2^2 , utilizando rotações de 500 a 880 rpm, com tempo de 20 a 40 minutos, além disto foi realizado o acompanhamento da fermentação em soro de queijo e dos carboidratos totais. O soro do leite apresentou resultados satisfatórios como substrato na produção da enzima, bem como houve um aumento na produção da lactase de acordo com o aumento da concentração de glicose. Por fim, observou-se que a centrifugação é essencial antes das etapas convencionais de purificação, pois permitiu um aumento de 26,06 % na atividade enzimática do caldo bruto.

PALAVRAS-CHAVE: Soro; centrifugação; *Aspergillus*; lactase.

EVALUATION OF THE CENTRIFUGATION STEP IN THE PRODUCTION OF β -GALACTOSIDASE BY *Aspergillus oryzae* IN CHEESE WHEY

ABSTRACT: The dairy industry produces large amounts of whey as a by-product, which has led to considerable environmental problems due to its high organic matter content. In recent decades, possibilities for more efficient use from an environmental and economic point of view have been studied, mainly to convert unwanted end products into raw material for biotechnological production of products with higher added value, such as β -galactosidase, an enzyme used to hydrolyze lactose. This enzyme can be produced by the fungus *Aspergillus oryzae*, which is widely used in industrial applications. Therefore, the work aimed to produce lactase using *Aspergillus oryzae* and cheese whey as substrates, followed by the centrifugation step to concentrate the enzyme and evaluate its influence before purification. A factorial design of 2^2 was tested using rotations (500 to 880 rpm) and time (20 to 40 min) as independent variables and enzymatic activity as response. The serum presented satisfactory results as substrate in the production of enzymes, as well as an increase in lactase production according to the increase in glucose concentration. Finally, it was observed that centrifugation is essential before the conventional purification steps, as it allowed an increase of 26.06% in the enzymatic activity of the raw broth.

KEYWORDS: Whey; centrifuge; *Aspergillus*, lactase.

1 | INTRODUÇÃO

Com o crescimento da indústria de laticínios e o alto consumo de leite e derivados, grandes quantidades de subprodutos são produzidas, principalmente soro de leite, um subproduto do processo de fabricação de queijos. O soro de queijo é um forte efluente orgânico que pode apresentar um risco ao meio ambiente devido a sua alta demanda química de oxigênio (DQO) (50 a 80 g/L) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (40 a 60 g/L) (CHATZIPASCHALI; STAMATIS, 2012). Na ausência de práticas sustentáveis, o soro de leite é considerado o poluente ambiental mais importante da indústria de laticínios porque uma grande quantidade de soro de leite é descartada como águas residuais e

está associada a sérios riscos ambientais (MACWAN *et al.*, 2016). O descarte do soro também representa uma perda significativa de potenciais nutrientes e energia, portanto, para aproveitar o valor nutricional do soro e ao mesmo tempo diminuir os efeitos nocivos do descarte no meio ambiente, é importante direcionar a gestão do soro de leite para uma forma de utilização econômica e sustentável e, ao mesmo tempo, direcioná-la para a produção de novos produtos de valor agregado.

Dentre a gama de produtos, podemos citar as enzimas, que são utilizadas em várias ramificações da indústria, dentre elas, a alimentícia e farmacêutica. Elas podem ser produzidas a partir de animais, plantas e microrganismos (bactérias, fungos, leveduras e actomicetos). As enzimas microbianas apresentam alto rendimento, além de serem mais ativas e estáveis quando comparadas as enzimas vegetais e animais (SUTAY *et al.* 2022).

β -galactosidase, também conhecida como lactase, é uma das enzimas mais utilizadas em produtos lácteos, tendo como função hidrolisar a lactose (principal carboidrato no leite dos mamíferos) em glicose e galactose (CATANZARO *et al.* 2021).

Utilizada em produtos com baixo teor de lactose e sem lactose para consumidores intolerantes à lactose. A lactase geralmente é produzida a partir de microrganismos como levedura, bactérias e fungos, como o *Aspergillus* (SUTAY *et al.* 2022).

O gênero *Aspergillus* possui várias espécies, mas para aplicação industrial o mais utilizado é o *Aspergillus oryzae*. Isso se deve a sua capacidade em secretar diversas enzimas hidrolíticas, como a xilanase, celulase e a β -galactosidase (VIANA, 2017).

Há duas metodologias para a hidrólise da lactose, o ácido e o enzimático. No ácido, a reação ocorre de forma rápida, com temperatura alta. No método enzimático, tem como vantagem a proteção das propriedades dos alimentos, utilizando uma temperatura equilibrada (MIRSALAMI; ALIHOSSEINI, 2021). Na produção enzimática é aplicado o processo fermentativo, sendo elas, a fermentação em estado sólido (FES) e a fermentação submersa (FS). A FS utiliza substratos líquidos, tendo como vantagens o controle dos parâmetros do processo (MEINI *et al.*, 2021; ORLANDELLI *et al.*, 2012).

Em seguida a fermentação, têm as etapas *downstream*, composta pela recuperação e purificação, conferindo maior pureza no produto final (HASMANN *et al.*, 2008). A centrifugação é uma operação unitária usada nos protocolos de purificação, onde recupera a enzima presente no caldo fermentado (AGUIAR; SILVA; EL-DEIR, 2019). Diante disso, este trabalho teve como objetivo analisar a capacidade do *Aspergillus oryzae* em produzir a enzima β -Galactosidase e concentrá-la por centrifugação, utilizando o soro do queijo como substrato.

2 | METODOLOGIA

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LABAM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). O preparo do inóculo e os processos

fermentativos foram conduzidos com base na metodologia descrita por Martarello (2016) e Viana (2017).

2.1 Produção da β -galactosidase de *Aspergillus oryzae* em fermentação submersa

O fungo filamentosso *Aspergillus oryzae* foi o microrganismo utilizado nesse trabalho. As culturas foram mantidas em meio PDA (Potato, Dextrose, Ágar - (Sigma-Aldrich)), esterilizado a 120 °C, 1,2 bar e 30 minutos em autoclave. Em seguida, a suspensão de esporos foi adicionada em uma solução salina 0,85 % contendo o reagente Tween 80, que foi armazenada a 4 °C e serviu de inóculo para as fermentações submersas.

O soro de queijo, obtido de um laticínio em Sergipe, foi o substrato utilizado. Ele passou por um processo de esterilização a 120 °C e 1,2 bar para eliminação de microrganismos indesejados e facilitar a etapa seguinte de filtração a vácuo que serviu para reter lipídeos do soro. Por fim, ele foi novamente esterilizado e após resfriamento, inoculado com o *Aspergillus*.

A fermentação em estado submerso foi realizada em um Erlenmeyer durante cinco dias de cultivo. Nele foi adicionado 1 L de soro de queijo e 10 % do inóculo (100 mL). O meio estava sob as condições de 30 °C, pH 4,5 e agitado em 120 rpm em Shaker CERTOMAT BS-1 B. Braun Biotech International.

2.2 Métodos analíticos: atividade enzimática e carboidratos totais

A quantificação da atividade da β -galactosidase (lactase) foi realizada com o substrato ONPG (Sigma-Aldrich), ou O-nitrofenil- β -D-galactopiranosídeo, conforme procedimento similar ao de Mortoza (2012). As leituras das amostras foram realizadas em espectrofotômetro, no comprimento de luz de 410 nm.

Para a determinação da concentração de carboidratos ou açúcares totais empregou-se a metodologia do Fenol-Sulfúrico descrita por Dubois *et al.* (1956). Nela, a concentração de açúcares totais é quantificada comparando com a curva de calibração construída a partir do padrão de glicose. As leituras das amostras foram realizadas em espectrofotômetro, no comprimento de luz de 490 nm.

2.3 Concentração enzimática por centrifugação

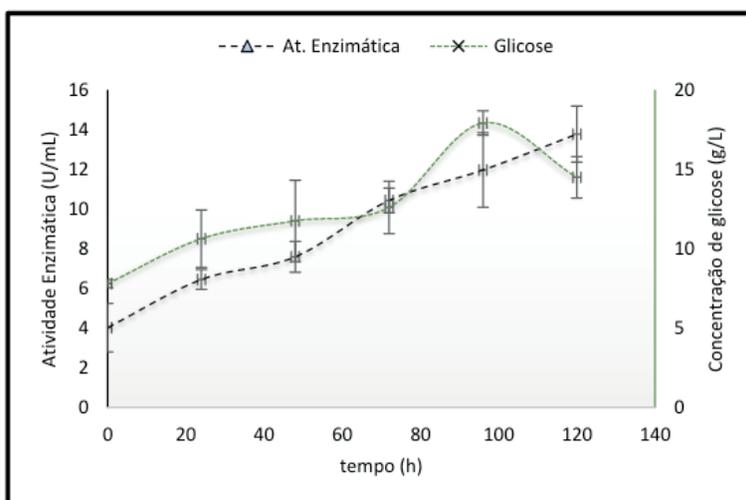
O caldo bruto obtido após os 5 dias de fermentação foi utilizado na etapa de centrifugação. Para verificar a influência da centrifugação na atividade enzimática, optou-se por variar a velocidade (500 a 880 rpm) e o tempo de rotação (20 a 40 minutos) na separação do sobrenadante presente no caldo fermentado. Para a condução dos

experimentos foi realizado um planejamento experimental do tipo Box, Hunter e Hunter, sendo um fatorial completo com 2^2 experimentos e com três repetições no ponto central. O software Statistica 10.0 foi utilizado para análise estatística dos parâmetros. Empregou-se a Análise de Variância (ANOVA) e a Metodologia de Superfície de Resposta para verificar a significância do modelo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Produção β -galactosidase de *Aspergillus oryzae* em soro de queijo

A atividade enzimática e a concentração de glicose foram avaliadas diariamente durante 5 dias em fermentação submersa e a cinética de crescimento do microrganismo representa esses parâmetros, como mostra a Figura 1.



Os resultados são representados como média \pm desvio padrão (n=2).

Figura 1 – Cinética da atividade enzimática e do teor de glicose em soro de queijo.

Com base na Figura 1 o soro de queijo pode ser considerado uma interessante alternativa de substrato na produção da enzima lactase durante cinco dias de fermentação, uma vez que foi constatado o crescimento do micro-organismo *Aspergillus oryzae* nesse período. O cultivo que foi realizado a 30 °C apresentou resultados significativos de atividade enzimática, sendo que no quinto dia atingiu um valor de 13,79 U/mL.

Os dados obtidos são semelhantes ao da literatura, pois Bosso *et al.* (2020) em uma das suas análises obtiveram uma atividade enzimática de 20,80 U/mL utilizando diferentes fontes de carbono no meio fermentativo, incluindo soro de queijo em pó reconstituído (16 g/L), sacarose (16 g/L), extrato de levedura (8 g/L) a 30 °C em 72h. De acordo com o

autor a produção da β -galactosidase pode ser aumentada se for utilizada ferramentas de otimização, como planejamento experimental e superfície de resposta, podendo atingir uma atividade enzimática de 54,68 U/mL, utilizando soro de queijo como uma das fontes de carbono.

Ademais, foi verificado a capacidade da lactase hidrolisar uma molécula de lactose em uma de glicose e galactose. Isso foi possível através da análise de açúcares totais, onde um aumento representa essa capacidade da enzima converter uma molécula em duas. Como esperado, observou-se um aumento na produção da lactase tendo em vista o aumento da concentração de glicose. Assim, com base nos dados vale destacar que o uso de um fungo filamentosos como o *Aspergillus oryzae* é viável na obtenção de enzimas e o soro de queijo é um substrato interessante no crescimento desse fungo. Diante disso, esse subproduto da indústria de laticínios pode ser reaproveitado em processos fermentativos, evitando que ele seja descartado no ambiente de forma incorreta e contribuindo para uma sociedade mais sustentável (LÓPEZ-GÓMEZ *et al.*, 2019). Nesse contexto, a Figura 1 mostra que ao final de 5 dias de cultivo, o meio apresentava lactase suficiente para realizar a etapa seguinte, a centrifugação, reafirmando os pontos levantados.

3.2 Concentração da enzima via centrifugação

Para analisar a capacidade em concentrar a amostra contendo a enzima, empregou-se a centrifugação, que nada mais é do que um método para acelerar o processo de decantação. A Tabela 1 mostra a matriz do planejamento fatorial completo do tipo 2² com 3 repetições no ponto central, onde a atividade enzimática foi a variável de resposta das variáveis tempo (X1) e rotação (X2) da centrifugação.

Experimento	Variáveis (valor real)		Variável Resposta
	Tempo (min) (X1)	Rotação (rpm) (X2)	Atividade enzimática (U/mL)
1	20 (-1)	500 (-1)	10,15
2	20 (-1)	880 (+1)	15,64
3	40 (+1)	500 (-1)	17,15
4	40 (+1)	880 (+1)	18,65
5	30 (0)	690 (0)	14,69
6	30 (0)	690 (0)	15,25
7	30 (0)	690 (0)	13,94

Tabela 1 – Planejamento experimental para a centrifugação do caldo fermentado com a atividade enzimática como resposta.

De acordo com as condições empregadas na centrifugação, as atividades da β -galactosidase variaram de 10,15 a 18,65 U/mL. A máxima atividade foi obtida quando

o tempo de centrifugação e a rotação estavam em 40 minutos e 880 rpm (18,65 U/mL). Percebe-se, assim, que a centrifugação foi capaz de concentrar a enzima do caldo fermentativo, pois houve um aumento de 26,06% na atividade da β -galactosidase quando comparada com a máxima atividade do extrato bruto (13,79 U/mL).

A partir da Análise de variância (ANOVA) expressa na Tabela 2, é possível constatar que a variável tempo e rotação foram considerados significativos, tendo em vista que os valores de p^* para essas fontes estavam abaixo de 0,05, considerando um nível de significância de 95%. A interação das duas variáveis não foi significativa. Além disso, o modelo proposto pode ser considerado significativo, uma vez que o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,98, indicando que 98% da variabilidade dos experimentos foi explicada pelo modelo Box, Hunter e Hunter.

Fonte de variação	SS	DF	MS	F	p valor*
X1	12,21502	1	12,21502	19,46444	0,021607*
X2	25,05002	1	25,05002	39,91680	0,008015*
X1X2	3,98003	1	3,98003	6,34210	0,086301
Erro	1,88267	3	0,62756		
Total de SS	43,12774	6			

X1: tempo; X2: rotação. Significância: * $p < 0,05$. R-quadrado: 0,95635; R-quadrado ajustado: 0,91269; DF, graus de liberdade; SS, Soma dos quadrados.

Tabela 2 – ANOVA para a atividade de β -galactosidase obtida após centrifugação.

Com base no modelo obtido foi possível construir a superfície de resposta para determinar os níveis ótimos das variáveis independentes capazes de fornecer a máxima atividade de β -galactosidase de *Aspergillus oryzae*. As curvas de contorno para as regiões de interesse estão apresentadas na Figura 2.

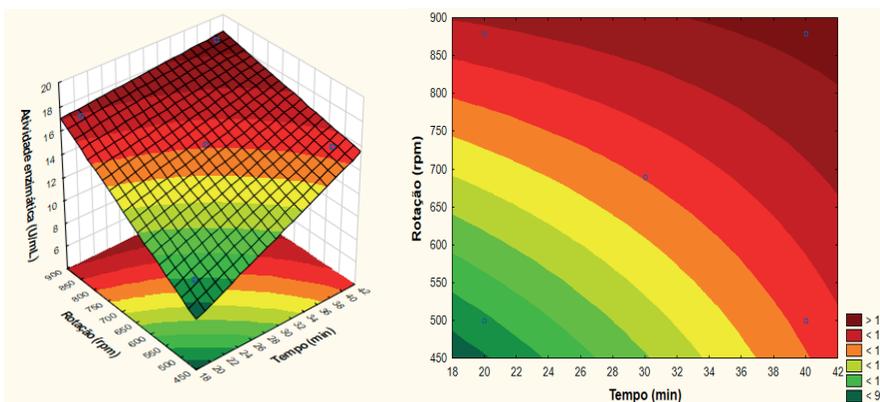


Figura 2 – Curvas de contorno da atividade enzimática vs velocidade; tempo via centrifugação.

As maiores atividades foram alcançadas quando o tempo e a rotação estavam no seu nível máximo. Ao adotar tempos curtos de centrifugação, é preciso elevar a velocidade de rotação. Além disso, ao analisar os coeficientes de regressão e o efeito estimado, constata-se que as duas variáveis exerceram efeitos lineares positivos, ou seja, o uso de valores mais elevados de qualquer uma das variáveis vai fornecer uma atividade enzimática maior. Dessa forma, o planejamento Boxx, Hunter e Hunter e a metodologia de superfície de resposta foram consideradas ótimas ferramentas para analisar a centrifugação, uma vez que foi possível otimizar a atividade enzimática.

Nos processos *Downstream*, a etapa de purificação é uma das etapas mais caras. Diante disso, a busca por métodos mais eficientes que maximizem a produção e reduzam os gastos é interessante do ponto de vista comercial (AMARAL *et al.*, 2020). Por isso, utilizar a centrifugação é essencial antes da realização da purificação de lactase, uma vez que ela ajuda a recuperar e concentrar a enzima do caldo fermentado, reduzindo o volume do extrato bruto e aumentando a concentração enzimática, levando a um aumento em sua atividade. Além disso, um volume menor de solução é mais fácil de manusear em etapas de purificação ao empregar, por exemplo, técnicas de precipitação ou cromatografias que necessitam de pequenos volumes.

4 | CONCLUSÃO

O uso do soro de queijo é uma interessante alternativa como substrato em processos fermentativos quando se deseja produzir a enzima β -galactosidase de *Aspergillus oryzae*. Além disso, a centrifugação mostrou-se essencial na etapa *Downstream* do processo, tendo em vista que aumentou a atividade enzimática em 26,06 %. Logo, antes de realizar a purificação da lactase é recomendável reduzir o extrato bruto por centrifugação. Dessa forma, as etapas posteriores serão facilitadas e a produção da enzima será maximizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFS, CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro para execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, A. C.; SILVA, K. A.; EL-DEIR, S. G. **Resíduos sólidos: Impactos ambientais e inovações tecnológicas**. 1 ed. Recife: UFRPE. p. 557. 2019.

AMARAL, Y. M. S.; SILVA, O. S.; OLIVEIRA, R. L.; PORTO, T. S. **Production, extraction, and thermodynamics protease partitioning from *Aspergillus tamarii* Kita UCP1279 using PEG/sodium citrate aqueous two-phase systems**. Preparative biochemistry & biotechnology. v. 50, p. 619-626, 2020.

BOSSO, A.; TOMAL, A. A. B.; MIRANDA, L. C.; SILVA, J. B.; SUGUIMOTO, H. H.; CASTRO-GÓMEZ, R. J. H. **Lactase production by *Saccharomyces fragilis* IZ 275 using different carbon sources.** Ambiente & água. v. 15, n. 3, 2020.

CHATZIPASCHALI, A. A.; STAMATIS, A. G. **Biotechnological utilization with a focus on anaerobic treatment of cheese whey: Current status and prospects.** Energies. v. 9, p. 3492-3525, 2012.

CATANZARO, R.; SCIUTO, M.; MAROTTA, F. **Lactose intolerance: An update on its pathogenesis, diagnosis, and treatment.** Nutrition Research, v. 89, p. 23–34, 2021.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. **Colorimetric method for determination of sugars and related substances.** Analytical chemistry, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

HASMANN, F. A.; MAZZOLADE, P. G.; MAGALHÃES, P. O.; PENNA, T. C.V. PESSOA, J. A. **Purificação de biomoléculas intracelulares produzidas por microrganismo.** Microbiologia in foco, v. 6, p. 8, 2008.

LÓPEZ-GÓMEZ, J. P.; LATORRE-SÁNCHEZ, M.; UNGERA, P.; SCHNEIDER, R.; LOZANOB, C. C.; VENUSA, J. **Assessing the organic fraction of municipal solid wastes for the production of lactic acid.** Biochemical Engineering Journal, v. 150, p. 107-251, 2019.

MACWAN, S. R.; DABHI, B. K.; PARMAR, S. C.; APARNATHI, K. D. **Whey and its utilization.** International Journal of Current Microbiology and Applied, v. 8. p.134–55, 2016.

MARTARELLO, R. D. **Purificação de uma beta-galactosidase produzida por *Aspergillus foetidus* através de técnicas cromatográficas.** 2016. 112 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde)—Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

MEINI, M. R.; CABEZUDO, I.; GALETTO, C. S.; ROMANINI, D. **Production of grape pomace extracts with enhanced antioxidant and prebiotic activities through solid-state fermentation by *Aspergillus niger* and *Aspergillus oryzae*.** Food Bioscience, v. 42, p. 101168, 2021.

MIRSALAMI, S. M.; ALIHOSSEINI, A. **Selection of the most effective kinetic model of lactase hydrolysis by immobilized *Aspergillus niger* and free β -galactosidase.** Journal of Saudi Chemical Society, v. 25, n. 12, p. 101395, 2021.

MORTOZA, A. R. **Produção e purificação de beta-galactosidase expressa por fungo isolado do bioma cerrado brasileiro visando à aplicação como suplemento digestivo.** 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde)—Universidade Brasília, Brasília, 2012.

ORLANDELLI, R. C.; SPECIAN, V.; FELBER, A. C.; PAMPHILE, J. A. **Enzimas de interesse industrial: produção por fungos e aplicações.** SaBios: Revista de Saúde e Biologia, v. 7, n. 1980–0002, p. 13, 2012.

SUTAY, K. D.; LYNE, J.; USTUNOL, Z. **Hydrolytic enzymes in the dairy industry: Applications, market and future perspectives.** Trends in Food Science & Technology, v. 119, p. 467–475, 2022.

VIANA, C. S. **Produção de beta-galactosidase por *aspergillus oryzae* cultivado em soro de queijo.** 2017. 57 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Leite e Derivados).

DESENVOLVIMENTO DE UM LEITO MONOLÍTICO FUNCIONALIZADO COM L-ÁCIDO ASPÁRTICO PARA ADSORÇÃO DE LIsozIMA

Data de aceite: 26/01/2024

Ivonéa Soares do Nascimento

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos-PPGECAL

Débora Lemos da Silva

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos-PPGECAL

Lorena Kamila de Melo Souza

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos-PPGECAL

Charline Soares dos Santos Rolim

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos-PPGECAL

Jonathan Barbosa Santos

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos-PPGECAL

Rafael da Costa Ilhéu Fontan

Docente/pesquisador, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos-PPGECAL.

RESUMO – O objetivo neste trabalho foi desenvolver uma coluna monolítica supermacroporosa funcionalizada com o aminoácido L-Ácido aspártico de caráter catiônico para uso em processos de adsorção de proteínas, avaliando-se a lisozima comercial como modelo. Foi desenvolvido um criogel a base de acrilamida e bis-acrilamida em condições de congelamento (-12°C) e funcionalizado com L-Ácido aspártico. Após isso os criogéis foram utilizados nos ensaios de adsorção com lisozima utilizando PBS (pH 7,0 e 20mM). A coluna monolítica supermacroporosa ativada com L-Arginina (pAAm-Arginina) de caráter aniônico possui características físicas e morfológicas adequadas para uma coluna de cromatografia e nos ensaios de adsorção conseguiu adsorver 0,264 mg/mL de enzima.

1 | INTRODUÇÃO

Um sistema cromatográfico compreende duas fases, uma fase estacionária fixa e uma fase móvel. O princípio da separação se baseia na existência de interações entre os constituintes da amostra com a fase móvel e a fase estacionária. As moléculas possuem interações diferentes (Cargas iônicas) com a fase estacionária, sendo transportada a velocidades diferentes separando-se assim umas das outras (Fidelis, 2011).

A cromatografia de troca iônica (CTI) envolve um fenômeno físico-químico em que uma solução troca íons com a superfície de um sólido poroso (Guiochon, 2002). A vantagem do uso da CTI para proteínas é que a adsorção pode ser facilmente reversível com a mudança das condições do processo (Fidelis, 2011; Nascimento et al. 2019).

Neste sentido os monólitos supermacroporosos chamados de criogel são utilizados como colunas cromatográficas para purificação de diversas biomoléculas. Este monólito é desenvolvido através da polimerização de monômeros como, por exemplo, acrilamida e bis-acrilamida sobre ação de compostos químicos que agem como aceleradores da reação de polimerização são o persulfato de amônia (APS) e o N, N, N', N'-tetra-metiletilenodiamina (TEMED) em condições de congelamento (-12°C) (Gonçalves, 2016; Nascimento, 2021; Nascimento 2019).

A lisozima é conhecida como muramidase ou N-acetil-murâmico hidrolase, sendo uma proteína amplamente usada como modelo em sistemas de adsorção/purificação (TÜRKMEN; DENIZLI, 2014). Foi descoberta em 1922 por Alexander Fleming em seus estudos onde percebeu a inibição microbiana de um cultivo da mucosa nasal o (FLEMING, 1922). A lisozima é uma enzima com peso molecular de 14, 3 kDa constituída por 129 aminoácidos reticulados por quatro ligações dissulfeto com ponto isoelétrico de 10,7 (MINE; MA; LAURIAU, 2004; MINE, 1995).

Pode ser encontrada em uma variedade de células e secreções de vertebrados, como baço, leite, lágrimas e clara de ovo. Devido às estas características a lisozima passou a ter um valor comercial principalmente na indústria alimentícia podendo ser implementadas em diversas aplicações neste ramo, como por exemplo, na preservação de carnes, queijos, macarrão chinês, na fabricação de vinhos, elaboração de filmes antimicrobianos e em outras áreas, componente de preparações oftalmológicas e como medicamento para o tratamento de úlceras e infecções (Ghosh, Silva e Cui, 2000; HUANG et al., 2012; LIBURDI et al., 2016; CORRADINI et al., 2013; MECITOĞLU et al., 2006).

Devido a estas importantes aplicações a lisozima, principalmente a extraída da clara de ovo de galinha tem sido amplamente estudada. Para isso é necessário a extração e purificação desta enzima para que ela possa exercer tais aplicações. No entanto este processo de obtenção da enzima purificada, ou seja, o mais pura possível possui alto custo, uma vez que, a cromatografia uma técnica bastante utilizada nesse processo é uma técnica onerosa, além do que a enzima extraída da clara do ovo de galinha após este processo

apresenta baixa atividade enzimática.

Deste modo, há necessidade de novos estudos que possa suprimir tais desvantagens, logo, a cromatografia de troca iônica é amplamente utilizada na purificação de biomoléculas através do uso de colunas porosas. Neste sentido tem-se crescido bastante o uso de criogéis com características de trocadores iônicos, pois, é um material mais barato quando comparados com as colunas de cromatografia comercial e que tem apresentados bom resultados.

O objetivo neste trabalho foi desenvolver uma coluna monolítica supermacroporosa funcionalizada com o aminoácido L-Ácido aspártico de caráter catiônico para uso em processos de adsorção utilizando a lisozima comercial.

2 | METODOLOGIA

2.1 Síntese e funcionalização do criogel

Para o desenvolvimento das colunas cromatográficas, adaptou-se as metodologias propostas por Yao et al. (2006). Onde uma solução contendo 7% (m/v) de monômeros acrilamida (AAm 4,4 g), Bis-acrilamida (BAAm 1,2 g) e alil-glicidil éter (AGE 1,4 g) foi preparada usando banho de gelo. Posteriormente adicionou-se 140 μL de APS (0,5g/mL) e 91 μL de TEMED em relação à massa total de monômeros para um volume final de 100 mL. Após a homogeneização da solução, a mesma foi vertida em seringas plásticas e mergulhadas em um banho termostático à temperatura de -12°C , por 24 horas. Para a etapa de descogelamento para que ocorra a formação dos poros as seringas foram deixadas à 4°C por 4 horas. Os criogéis então foram desidratados em estufa a 60°C para a verificação de defeitos no processo de síntese.

Após esta etapa os criogéis foram lavados com água deionizada para a remoção de reagentes não polimerizados e então novamente desidratados. Por fim, os criogéis foram submetidos aos processos de ativação e enxertia do grupo trocador. Os criogéis prontos apresentaram aspecto de um cilindro branco rígido e uniforme quando desidratados, com cerca de 4 cm de altura e 1 cm de diâmetro.

Posteriormente os criogéis foram funcionalizados com o ligante L-Ácido aspártico como trocador catiônico. Para a funcionalização foram adaptadas as metodologias propostas por Gonçalves (2016) e Nascimento (2021) com algumas alterações. Utilizou-se seringas de 20 mL e uma solução de ácido aspártico numa concentração de $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ em PBS (20mM, pH 7,2). Os criogéis foram secos em estufa a 60°C e assim obteve-se uma coluna adsorvente monolítica supermacroporosa de interação catiônica.

2.2 Caracterização do criogel

Para avaliar as características do criogel foram observados alguns parâmetros como: capacidade de inchamento S (kg.kg^{-1}), grau de expansão ED (L.kg^{-1}) e porosidade e suas frações, seguindo a metodologia de Nascimento (2019). A fração de macroporos (ϕM), com tamanho $\geq 1\mu\text{m}$, fração de meso e microporos (ϕm), com tamanho $< 1\mu\text{m}$, fração de água ligada (ϕwb), fração de polímero seco (ϕd) e porosidade total (ϕT) dos criogéis foram calculadas utilizando as Equações 3 a 7, respectivamente, Onde: m_s é a massa do criogel hidratado (kg), m_d é a massa do criogel desidratado (kg), m_e é a massa do criogel espremido (kg) e m_{wb} é a massa do criogel com água de ligação (kg), (Plieva et al. 2004a e 2004b).

$$\phi M = m_s - m_e/m_s \quad (1)$$

$$\phi m = m_e - m_{wb}/m_s \quad (2)$$

$$\phi wb = m_{wb} - m_d/m_s \quad (3)$$

$$\phi d = m_d/m_s \quad (4)$$

$$\phi T = m_s - m_{wb}/m_s = \phi M + \phi m \quad (5)$$

Todas as análises foram conduzidas de maneira aleatorizada, sendo os resultados obtidos submetidos à análise de variância e Teste de Tukey, ambos a 5% de probabilidade.

2.3 Ensaios adsorptivos

Para testar a capacidade adsorptiva do criogel foi realizado um ensaio de adsorção com lisozima. Os ensaios foram realizados seguindo as metodologias de Gonçalves (2017) e Nascimento (2022) com alterações, em pH 7,2 e em triplicata. O processo se deu em batelada, em tubos Falcon de 50 mL, sendo adicionado cerca de 199 mg de criogel e 20 mL da solução de lisozima pura (1 mg.mL^{-1}) solubilizado em tampão fosfato de sódio (pH 7,2 e concentração de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$).

Os criogéis imersos na solução de lisozima foram deixados em agitação orbital de 20 rpm por 12 horas (*overnight*), à temperatura de 25°C . Posteriormente o sobrenadante foi coletado para a quantificação da concentração de lisozima por leitura da absorbância em espectrofotômetro a 595 nm , seguindo-se a metodologia descrita por Bradford (1976).

Foi construída uma curva de calibração de $0,1$ a 1 mg.mL^{-1} de lisozima pura. A capacidade adsorptiva foi calculada utilizando-se a Equação (6).

$$q = (c_0 - c) \times v/M \quad (6)$$

Sendo, q se refere a quantidade de lisozima adsorvida no criogel (mg.mL^{-1}); c_0 e c

são as concentrações iniciais e finais da solução de lisozima ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$); V é o volume de solução enzimática (mL) utilizada no processo; e M é a massa de criogel seco (g).

Os testes de adsorção foram repetidos por três dias consecutivos para testar a capacidade de reprodutibilidade do criogel.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese e caracterização do criogel

Foi possível desenvolver um criogel a base de acrilamida e bis-acrilamida em condições de congelamento (-12°C) com característica física lisa, esponjoso e de coloração branca funcionalizado com L-Ácido Aspártico, outros autores também encontraram tais características no desenvolvimento de colunas cromatográficas (Arvidsson et al., 2002; Yao et al., 2006a). Na tabela 1 encontra-se os resultados obtidos da caracterização deste criogel quanto aos parâmetros físicos e morfológicos.

Parâmetros	Criogel Puro	L-Ácido Aspártico
S (kg/kg)	14,870	9,22
ED (L/kg)	9,503	11,13
ϕ_d	0,063	0,102
ϕ_{wb}	0,044	0,056
ϕ_M	0,637	0,464
ϕ_m	0,259	0,350
ϕ_T	0,896	0,82

Capacidade de inchamento (S), grau de expansão (ED), Fração de macroporos (ϕ_M), fração de meso e microporos (ϕ_m), fração de água ligada (ϕ_{wb}), fração de polímero seco (ϕ_d) e porosidade total (ϕ_T).

Tabela 1: Parâmetros físicos e morfológicos dos criogéis puros e funcionalizados com L-Ácido Aspártico.

De acordo com a tabela 1 o criogel apresentou uma capacidade de inchamento de 9,22 kg/kg, grau de expansão de 11,13 L/kg e uma porosidade de 82%, sendo 46% de macroporos, fato este muito importante quando se pretende ter uma coluna de cromatografia uma vez que estes poros permitem à adsorção de moléculas grandes e pequenas e que permite um bom escoamento do leito móvel sendo o extrato de biomoléculas ou até mesmo os tampões de eluição utilizados no processo, além de não entupir a coluna devido a impurezas nas amostras utilizadas.

Estes resultados corroboram com outros achados por outros autores que desenvolveram criogéis com outras formulações e obtiveram criogel com uma elevada porosidade por volta de 90% ((Arvidsson et al., 2002; Yao et al., 2006a).

3.2 Ensaios adsortivos

Para os ensaios foi utilizada uma solução de lisozima comercial numa concentração inicial de 0,991mg/mL. Após a adsorção foi observado que o valor de lisozima adsorvida no criogel aumentou proporcionalmente durante os testes. No primeiro dia 0,905mg/mL, segundo dia 0,806mg/mL e terceiro dia 0,726mg/mL. Logo, na tabela 2 nota-se que a capacidade adsortiva (q) nesse ensaio foi aumentando gradativamente durante os dias 1, 2 e 3.

Dia	L-Ácido aspártico/ q (mg/g)
1	8,55
2	18,53
3	26,51

Tabela 2: Capacidade adsortiva- q (mg/g).

Por se tratar de uma coluna monolítica de caráter catiônico, ou seja, apresenta em sua estrutura cargas negativas onde pode se ligar nessa coluna algum composto com cargas positivas. As proteínas ou enzimas apresentam em sua superfície cargas positivas e negativas, o pH determina como estas cargas se comportam em uma solução, logo, o pH é um fator importante no processo de adsorção.

Sendo assim é comum observar o ponto isoelétrico (pI) destas moléculas ao se estudar processos adsortivos. A lisozima da clara de ovo apresenta aproximadamente 11 (Katiyar et al., 2005; Bhattacharyya et al., 2010). Deste modo, buscou-se utilizar um tampão com pH que não interfira nas forças eletrostáticas entre o adsorvente e adsorvato, logo, usou o tampão fosfato de sódio (PBS) com pH 7,2 a 20mM.

Em outros estudos de purificação de lisozima da clara de ovo de galinha notou-se a influencia do pH, onde em pH na faixa de 7,0 promoveu uma maior interação entre a molécula e suporte cromatográfico. No estudo realizado por Zhang et al., (2011) e Quan et al., (2008) usaram suportes ativados com Tris e obtiveram uma maior purificação desta enzima em pH 7,0.

Assim como no estudo realizado por Paganoto (2014) que também conseguiu um maior rendimento na purificação usando um pH de 7,0. No estudo realizado por Kubiak-Ossowska (2015) enfatiza que no pH7 a principal força motriz de adsorção é a eletrostática, complementada por forças hidrofóbicas mais fracas, sendo o melhor pH para a adsorção da lisozima.

De acordo com os dados da tabela 2 é possível observar que o criogel pAAm-Ácido aspártico possui uma capacidade adsortiva de 26,51mg/g, com 0,264mg/mL de lisozima adsorvida. Isso qualifica esta coluna como uma boa matriz para adsorção de lisozima da clara de ovo de galinha.

4 | CONCLUSÃO

A coluna monolítica supermacroporosa ativada com L-Arginina (pAAm-Arginina) de caráter aniônico possui características físicas e morfológicas adequadas para uma coluna de cromatografia. Nos ensaios de adsorção foi possível adsorver 0,265 mg/mL de enzima usando um tampão fosfato de sódio (20mM, pH 7,0).

REFERÊNCIAS

ARVIDSSON, P.; PLIEVA, F. M.; SAVINA, I. N.; LOZINSKY, V. I.; FEXBY, S.; BÜLOW, L.; GALAEV, I. Y.; MATTIASSON, B. (2002). *Journal of Chromatography A*, v.977, 27-38.

BHATTACHARYYA, M. S. et al. Lysozyme adsorption and release from ordered mesoporous materials. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 47, p. 19928–19934, 2010.

BRADFORD M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal Biochem*. 72, 248-254, 1976.

GONÇALVES G. R. F., GANDOLFI O. R. R., SANTOS C. M. S., BONOMO R. C. F., VELOSO C. M., FONTAN R. C. I. (2016). Development of supermacroporous monolithic adsorbents for purifying lectins by affinity with sugars. *Journal of Chromatography B* 1033-1034, 406-412.

GONÇALVES G.R.F., GANDOLFI O.R.R., SANTOS L.S., BONOMO R.C.F., VELOSO C.M., VERÍSSIMO L.A.A., FONTAN R.D.C.I. Immobilization of sugars in supermacroporous cryogels for the purification of lectins by affinity chromatography. *Journal Chromatogr B*. 2017 Nov 15;1068-1069:71-77.

HANG, G.; CAO, Q.; LI, N.; LI, K.; LIU, F. Tris(hydroxymethyl)aminomethanemodified magnetic microspheres for rapid affinity purification of lysozyme. *Talanta*, v. 83, n. 5, p. 1515-1520, 2011. ISSN 0039-9140.

KATIYAR, A. et al. Adsorption of Bovine Serum Albumin and lysozyme on siliceous MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 80, n. 1–3, p. 311–320, 2005.

KUBIAK-OSSOWSKA K, CWIEKA M, KACZYNSKA A, JACHIMSKA B, MULHERAN PA. Adsorção de lisozima em superfície de sílica utilizando simulação e experimento: efeitos do pH na estrutura da camada proteica. *Phys Chem Chem Phys*. 2015 Outubro 7;17(37):24070-7.

NASCIMENTO I. S., SILVA D. L., PEREIRA T. B., GONCALVES G. R. F., VERÍSSIMO L. A. A., VELOSO C. M., ... & FONTAN R. C. I. (2019). Capture of lectins from jackfruit (*Artocarpus integrifolia*) seeds in a single step using a supermacroporous ion exchange cryogel. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 18(1), 313-324.

NASCIMENTO R.G., PORFÍRIO M.C.P., NASCIMENTO P.A. et al. A novel hydrophobic matrix grafted with aniline for protein capture and thermodynamic study of BSA adsorption. *Journal of Polymers and the Environment* 30, 3230–3238 (2022).

PAGANOTO, FS (2014). *Adsorção de lisozima por interação específica em um criogel supermacroporoso*. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

QUAN, L.; WEI, D.; JIANG, X.; LIU, Y.; LI, Z.; LI, N.; LI, K.; LIU, F.; LAI, L. Resurveying the Tris buffer solution: The specific interaction between tris(hydroxymethyl)aminomethane and lysozyme. *Analytical Biochemistry*, v. 378, n. 2, p. 144-150, 2008. ISSN 0003-2697.

YAO K., SHEN S., YUN J., WANG L., HE X., YU X. (2006). In-situ graft-polymerization preparation of cation-exchange supermacroporous cryogel with sulfo groups in glass columns. *Chemical Engineering Science*, v.61, 6701-6708.

PROPOSTA DE CUSTOMIZAÇÃO E AUTOMATIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA AUMENTAR A CAPACIDADE DE ÁGUA POTÁVEL NA CIDADE DE PATROCÍNIO/MG

Data de aceite: 26/01/2024

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Discente do curso de bacharelado em Engenharia Química da Universidade Santo Amaro (UNISA)

Pós-doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Doutor em Química Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

<http://lattes.cnpq.br/12970002659897780>

<https://orcid.org/0000-0003-3587-486X>

RESUMO: Os serviços de saneamento básico no Brasil não são vistos e/ou tratados com a devida importância, visto a relação direta com a qualidade da saúde pública coletiva. A falta de interesse é perceptiva em função da ausência de: *i*) políticas públicas voltadas para ampliação e melhorias em obras de saneamento; *ii*) existência de legislações desatualizadas e repletas de “brechas” para facilitar o não-cumprimento da mesma e *iii*) ausência nas pautas públicas no âmbito municipal, estadual e federal. Diante disso, o município de Patrocínio localizado na região do Alto Paranaíba, no estado de Minas Gerais apresenta um problema quase crônico em relação à capacidade de oferecer água potável para a população. O município

possui uma autarquia municipal, o DAEPA (Departamento de Água e Esgoto de Patrocínio), com uma estação de tratamento de água (ETA) projetada para uma cidade de até 40 mil habitantes. Entretanto, sua população é superior a 93 mil habitantes com uma demanda de água potável superior a esta população e vem desencadeando inúmeros e repetitivos problemas em relação à falta de abastecimento e as propriedades organolépticas que demonstram o tratamento inadequado da água para abastecimento público. Neste sentido, pretende-se apresentar uma proposta de customização e automatização das diferentes etapas de tratamento da ETA de Patrocínio com referência em relação a ETA do Bom Jardim pertencente ao Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) localizado na cidade de Uberlândia, região do Triângulo Mineiro no estado de Minas Gerais, se destaca como referência nacional e internacional no que tange o tratamento de água.

PALAVRAS-CHAVE: água potável, estação de tratamento de água, saneamento básico e saúde pública.

PROPOSAL FOR CUSTOMIZATION AND AUTOMATION OF THE WATER TREATMENT PLANT TO INCREASE DRINKING WATER CAPACITY IN THE CITY OF PATROCÍNIO/MG

ABSTRACT: Basic sanitation services in Brazil are not seen and/or treated with due importance, given the direct relationship with the quality of collective public health. The lack of interest is perceptible due to the absence of: *i)* public policies aimed at expanding and improving sanitation works; *ii)* existence of outdated legislation, full of “gaps” to facilitate non-compliance; and *iii)* absence from public agendas at the municipal, state and federal levels. Therefore, the municipality of Patrocínio located in the Alto Paranaíba region, in the state of Minas Gerais, presents an almost chronic problem in relation to the ability to offer drinking water to the population. The municipality has a municipal autarchy, the DAEPA (Department of Water and Sewage of Patrocínio), with a water treatment plant (WTP) designed for a city of up to 40 thousand inhabitants. However, its population is more than 93 thousand inhabitants with a demand for drinking water greater than this population and has been triggering numerous and repetitive problems in relation to the lack of supply and the organoleptic properties that demonstrate the inadequate treatment of water for public supply. In this sense, we intend to present a proposal for customization and automation of the different stages of treatment of the WTP of Patrocínio with reference to the WTP of Bom Jardim belonging to the Municipal Department of Water and Sewage (DMAE) located in the city of Uberlândia, region of Triângulo Mineiro in the state of Minas Gerais, stands out as a national and international reference in terms of water treatment.

KEYWORDS: drinking water, water treatment plant, basic sanitation and public health.

1 | HISTÓRIA, HIDROGRAFIA E SANEAMENTO BÁSICO NO MUNICÍPIO DE PATROCÍNIO

O município de Patrocínio, fundado em 1842, possui uma população de 93 mil habitantes que se encontram distribuídos em um perímetro urbano de 2.888,559 km² com uma densidade demográfica de 31,4 hab/km². Sua população se encontra, majoritariamente, no perímetro urbano (89%) que se distribuem em quarenta e oito bairros. Já na área rural, a população está concentrada em quatro distritos (enquanto na zona rural está distribuída em quatro distritos e oito povoados (IBGE, 2021). Localizado na região do Alto Paranaíba no estado de Minas Gerais, o município se encontra inserido na Bacia do Rio Paranaíba e se localiza entre as sub-bacias hidrográficas dos afluentes Mineiros do Alto Paranaíba e do Rio Araguari (IGAM, 2020). A área urbana, atualmente, ocupa três sub-bacias: Congonhas, Dourados e Rangel. Além disso, possui diversos ribeirões, córregos, riachos e cachoeiras (PMSB, 2016). O sistema de tratamento de água e esgoto é de responsabilidade do Departamento de Água e Esgoto de Patrocínio (DAEPA), fundado em 18 de novembro de 1968.

O DAEPA possui somente uma Estação de Tratamento de Água (ETA) (Figura 2) que foi projetada para operar com capacidade máxima de 120 L/s e que atenderia uma população de, aproximadamente, 40 mil habitantes. Entretanto, todo e qualquer gestor

de uma autarquia desta natureza, sabe que nenhuma ETA deve ser operada com sua capacidade máxima, visto que poderá provocar um colapso em todo o sistema de tratamento, comprometendo-o em função de: (i) danificação de peças e estruturas da ETA; (ii) diminuição ou ineficiência de todos os processos (ajuste de pH, decantação, flotação, cloração e fluoretação) onde se adiciona substâncias químicas; (iii) acelera a saturação dos filtros, exigindo limpezas com maior periodicidade; (iv) interfere diretamente na eficiência do processo de desinfecção, devido a presença de material húmico, matéria orgânica e substâncias químicas que podem sofrer oxidação pelo cloro; (v) ineficiência da etapa de fluoretação, já prejudicada pela escolha do fluossilicato de sódio; e (vi) contaminação dos reservatórios da ETA, dos bairros e das residenciais ou comerciais (caixas d'água). Logo a eficiência de tratamento é toda comprometida, sendo recomendado trabalhar no máximo com 80% de sua capacidade (FILHO, 2007; FUNASA, 2017; LIBÂNEO, 2008).



Figura 1: Estação de Tratamento de Água no bairro São Judas Tadeu

Fonte: Acervo do autor (2023).

2 | CUSTOMIZAÇÃO E AUTOMATIZAÇÃO DAS ETAPAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

O sistema de dosagem manual utilizado, atualmente, pelo DAEPA poderá ser automatizado nas etapas de adição de cal virgem e cloreto de polialumínio para a etapa de coagulação, decantação e floculação, conforme modelo utilizado pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) Uberlândia (Figuras 2 e 3).



Figura 2: **(a)** tanque manual para adição de cal virgem em pó; **(b)** armazenamento de cal hidratada
Fonte: Acervo do Autor (2023).

Pela Figura 2a observa-se um tanque de mistura para cal virgem, no qual é necessário o operador transportar manualmente e colocar dentro do tanque. Isto ocasiona a inalação, irritação, desidratação da pele e irritação nos olhos; mesmo com o uso dos EPIs necessários, isto leva os operadores ao adoecimento e até possíveis afastamentos do trabalho. Além disso, é necessário um grande espaço para armazenar os sacos de cal virgem; ocorre a obstrução do tanque de mistura, sendo necessárias inúmeras paradas para limpeza e desobstrução, implicando em paralisações no processo de tratamento e perda de eficiência do produto. Já a Figura 2b, observa-se um sistema constituído por dois tanques com capacidade de armazenamento de 50.000 L/tanque de cal hidratada e totalmente solubilizada em água, representando: (i) maior capacidade de armazenamento do insumo químico; (ii) garantia de adição do produto totalmente solubilizando, o que evita perda de produto e ganho na eficiência do mesmo; (iii) não há registro de problemas relacionados a saúde ocupacional de trabalhadores que lidam com este produto; (iv) possibilita a adição de cal hidratada durante 24 horas/dia; (v) maior facilidade de acesso para manutenção e limpeza; (vi) maior facilidade de armazenamento, uma vez que o produto é comprado líquido e transportado pelo fornecedor em caminhões tanques.

Na etapa de coagulação, decantação e floculação, a maioria das ETAs trabalham ainda com a adição do sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$ que tende a ser substituído pelo cloreto de polialumínio (PACl) que se constitui em um polímero, podendo ser adquirido e armazenado na forma líquida e em tanques, conforme a Figura 3.



Figura 3: **(a)** local de armazenamento de sulfato de alumínio em pó em ETA **(b)** tanque de armazenamento do cloreto de polialumínio (PACl) utilizado pelo DMAE-Uberlândia.

Fonte: Acervo do autor (2023).

Pela Figura 3a observa-se como é feito o armazenamento do sulfato de alumínio na forma sólida, considerando-se: *(i)* necessidade de grandes espaços para armazenamento; *(ii)* ambiente bastante insalubre e de difícil limpeza; *(iii)* dificuldade no manuseio, sendo carregado nas costas do operador; *(iv)* incrustação e entupimento do sistema de diluição e mistura; *(v)* possibilidade de incrustar nas partes metálicas de etapas posteriores, causando desgaste de peças e colaborando para maior periodicidade na manutenção e *(vi)* devido a sua maior densidade ($2,83 \text{ g cm}^{-3}$) em relação à água, possibilita este insumo ir para o fundo do tanque de decantação, diminuindo sua presença durante a floculação.

O PACl é um polímero com maior grau de pureza, porém de custo mais elevado do que o sulfato de alumínio. No entanto, este custo adicional pode ser igualado ou reduzido em relação ao emprego do sulfato de alumínio, em função: *(i)* possui menor densidade ($1,28 \text{ g/cm}^3$) e maior solubilidade (1330 g/L) em relação ao sulfato em água, logo sua distribuição em meio aquoso é maior; *(ii)* a alta carga catiônica de Al^{3+} eleva a capacidade de coagulação, uma vez que acelera a velocidade na formação dos flocos; *(iii)* maior capacidade de armazenamento em menor espaço, conforme os tanques de 15.000 L apresentado na Figura 3b; *(iv)* melhoria na saúde ocupacional dos operadores de ETA, em

função da não exposição direta ao produto; (v) maior facilidade na limpeza do ambiente; (vi) maior praticidade na reposição do insumo, uma vez que os tanques são repostos diretamente por caminhões oriundos da fábrica; (vii) os tanques precisam ser lavados somente a cada três meses; e (viii) menor formação de lodo nos tanques de decantação e floculação, diminuindo a periodicidade de limpeza e paralisações no tratamento. Em relação às características do local onde ficarão os tanques, deverá seguir as mesmas recomendações realizadas para os tanques de cal hidratada.

Todo o conjunto de sistema de ajuste de pH, coagulação, decantação e floculação podem ser automatizados, possibilitando mensurar a quantidade de cada insumo em tempo real e conseqüentemente facilitando na tomada de decisões em caso de possíveis incidentes, conforme Figura 4.

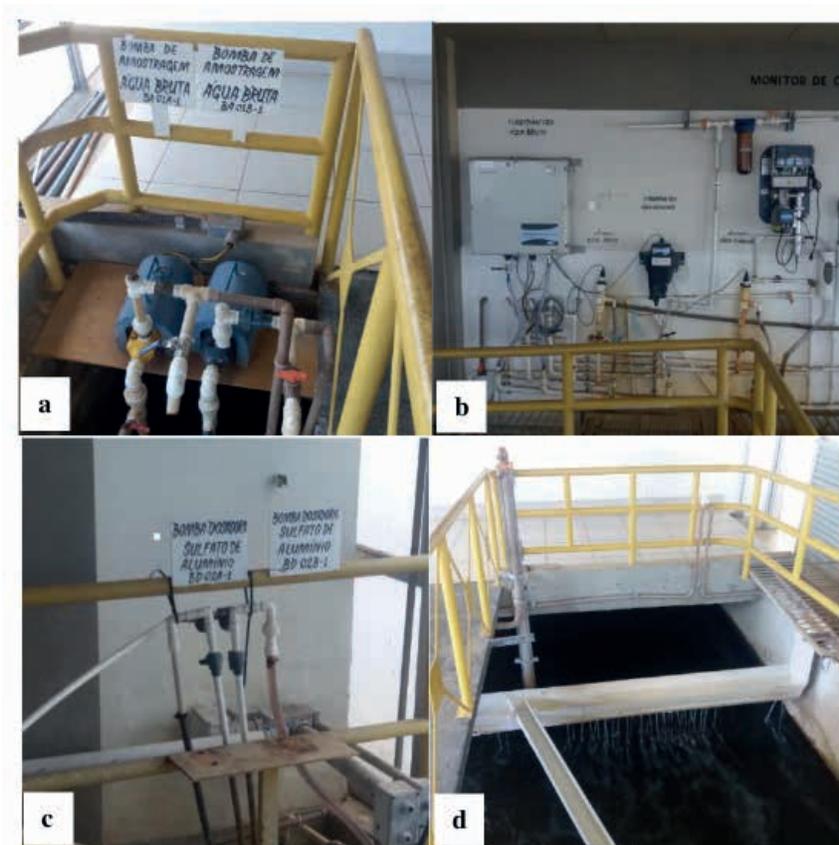




Figura 4: **(a)** sistema de controle de recepção de água bruta; **(b)** medidores de pH, cor, turbidez da água bruta e após o processo de coagulação e decantação em tempo real; **(c)** dosador de cal virgem e PACl; **(d)** distribuição da cal virgem e PACl na água bruta e **(e)** painel de controle, dentro do laboratório, que transmite informação de pH, cor, turbidez em tempo real para o operador; na ETA Bom Jardim - Uberlândia.

Fonte: Acervo do autor (2023).

Pelas imagens que compõe a Figura 4, fica evidente que a automatização do sistema de medição de pH, cor e turbidez tanto da água bruta, quanto após a etapa de coagulação e decantação; permite o monitoramento em tempo real com informações mais fidedignas; o funcionamento da ETA 24 horas por dia com maior segurança e facilidade para o operador da ETA em trabalho. O consumo de insumos com maior eficiência de atuação e nenhum desperdício, possibilitando o tratamento da água de forma homogênea.

2.1 Introdução de um sistema de ar para lavagem e operação de filtros em sistema alternado

A filtração constitui-se em um importante processo de retirada de partículas que são responsáveis pela cor e turbidez, cuja presença poderá reduzir a eficiência da desinfecção na inativação de micro-organismos patogênicos. A filtração é imprescindível na etapa de tratamento, uma vez que atua de forma a corrigir possíveis falhas ocorridas nas etapas anteriores (coagulação, floculação, decantação/flotação), garantindo a qualidade da água tratada (LIBÂNIO, 2008). Esta etapa é tão relevante que está consolidada no meio técnico por meio da Portaria 518 do Ministério da Saúde (2004) e pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA – *Environmental Protection Agency*).

O sistema de filtração deve, preferencialmente, ocorrer de forma a se ter um sistema que possibilite utilizar um jogo de filtros enquanto o outro está passando por reparos ou lavagem, de forma a se evitar interrupções durante o processo de tratamento de água (LIBÂNIO, 2008). Durante este processo é interessante adicionar um sistema que

possibilite a passagem de uma corrente de ar por toda a estrutura do filtro para simplificar e melhorar a limpeza posterior com água, este sistema é utilizado pelo DMAE, conforme Figura 5.



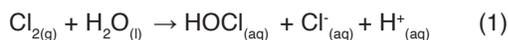
Figura 5: Sistema de filtração utilizado pelo DMAE

Fonte: Acervo do Autor (2023).

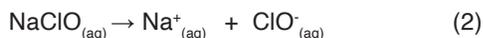
Pela Figura 5, observa-se uma tubulação de cor azul, por onde passa a água que é arrastada por ar e soprada nos filtros, com posterior passagem de água para limpeza final. Esta etapa deverá ser dimensionada por meio de projeto realizado por empresas especialistas neste setor.

2.2 Etapa de desinfecção

Na desinfecção ou cloração, é utilizado o cloro como principal agente oxidante nas ETAs. Isso é justificado pela sua ação desinfetante, por possuir um forte poder oxidante, baixo custo e por possibilitar a presença de cloro residual nas redes de distribuição, garantindo a qualidade da água até o consumo (LV; WANG; LI, 2019), conforme a Equação 1.



Além disso, o hipoclorito pode ser gerado diretamente por meio da dissociação de sais em água (Equação 2)



Como o potencial de oxidação varia de acordo com as espécies cloradas predominantes, pode-se afirmar que a cloração é dependente do pH do meio, em pH alto ($\text{pH} > 8,5$) predomina o íon hipoclorito (FUNASA, 2014; XIONG et al., 2020).

Estes processos têm como objetivo principal a destruição ou inativação de organismos patogênicos (LIBÂNEO, 2008; MEYER, 1995). Além disso, tem sido empregado para outros fins, tais como: (i) controle de sabor e odor; (ii) prevenção de crescimento de algas; (iii) remoção de ferro e manganês; (iv) remoção de cor e controle do desenvolvimento de biofilmes em tubulações (LIBÂNEO, 2008). O cloro tem a característica ímpar de formar compostos que permanecem na água, proporcionando um residual desinfetante ativo, permitindo a inativação de micro-organismos tanto após a aplicação, quanto ao longo das tubulações da rede de distribuição ou mesmo nos reservatórios dos pontos de consumo (LIBÂNEO, 2008). O Cloro pode ser empregado na forma gasosa (Cl_2), hipoclorito de sódio ou cálcio (NaClO ou $\text{Ca}(\text{ClO}_2)$) e até na forma de dióxido de cloro (Cl_2O), sendo os dois primeiros mais utilizados conforme a Figura 6.

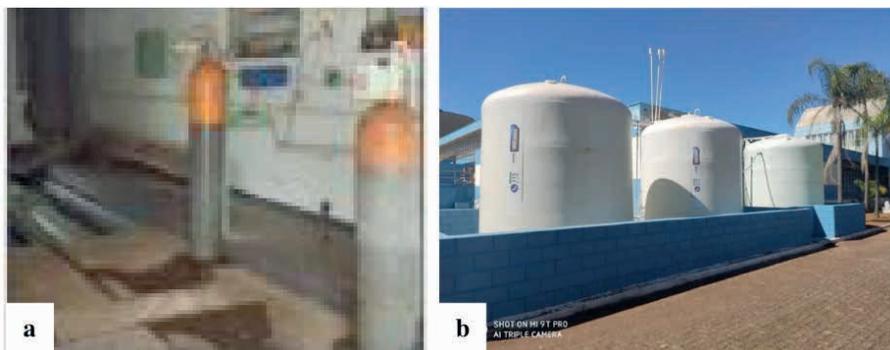


Figura 6: **(a)** cloração por meio de cloro gasoso, semelhante ao empregado pelo DAEPA; **(b)** cloração por meio do uso de hipoclorito de sódio empregado no DMAE-Uberlândia.

Fonte: Acervo do Autor (2023).

O uso de cloro na forma gasosa (Figura 6a) vem sendo substituído em quase todas as ETAs existentes ou em fase de construção. Isto se deve a vários fatores, entre os quais: (i) altamente instável, propiciando maior risco de vazamento e possíveis problemas pulmonares (edema pulmonar); (ii) gás letal em ambientes onde a concentração for maior que 1.0 mg/L; (iii) capacidade de formar compostos explosivos ao reagir com outras substâncias presentes no meio; (iv) dificuldade de armazenamento e transporte; (v) requer grande investimento em tecnologias para armazenamento seguro; (vi) aumenta o número de casos em relação a prejuízos à saúde ocupacional do operador, levando até mesmo a afastamento temporário ou permanente de funcionários (LIBÂNEO, 2008; MEYER et al.,

1995). Já a Figura 6b, mostra o uso do cloro na forma de hipoclorito de sódio. Ao se utilizar este sal no processo de desinfecção, o mesmo não oferece os riscos apresentados de (i) a (vi) no parágrafo anterior. Além disso, sua utilização na forma sólida possibilita: (i) maior facilidade de transporte e armazenamento; (ii) alta solubilidade em água e fácil mistura nos tanques; (iii) facilidade de limpeza dos tanques; (iv) maior capacidade de estoque (tanques de 15 a 20.000 L) e controle (presença de um medidor de nível transparente do lado externo do tanque. Como desvantagem, o hipoclorito precisa passar por um pequeno sistema de purificação a fim de remover possíveis impurezas que solidificaram durante o processo de extração e de separação do sal, conforme Figura 7.



Figura 7: Sistema de purificação do hipoclorito de sódio

Fonte: Acervo do autor (2023).

2.3 Etapa de fluoração ou fluoretação

A fluoretação é a adição controlada de um composto de flúor à água de abastecimento público com a finalidade de elevar à concentração do mesmo a um teor pré-determinado e, desta forma, atuar no combate e prevenção da cárie dentária; sendo um grave problema de saúde pública em todo o mundo e também no Brasil (FERREIRA; NARVAL, 2015; FUNASA, 2012). A princípio, qualquer composto solúvel de flúor, libera o íon fluoreto (F^-) que é utilizado na etapa de fluoretação. No entanto, outros fatores devem ser considerados a fim de equilibrar a escolha da substância, entre os quais: (i) a substância deve apresentar solubilidade e grau de pureza adequados, assegurando a concentração final de fluoreto desejável; (ii) não deve apresentar toxicidade ou outra característica indesejável na água; (iii) o preço deve ser acessível – incluindo disponibilidade, custo com transporte, continuidade no fornecimento pelo fabricante, facilidade de armazenamento e manuseio (LIBÂNEO, 2008).

Baseado nas propriedades apresentadas e nos fatores a serem considerados e descritos por Libâneo (2008), a substância mais indicada seria o ácido fluossilícico que vem sendo empregado por um maior número de ETAs no Brasil. Além de todas as propriedades apresentadas, podemos incluir: (i) não decanta, levando ao encrustamento de tubulações e maior paralisação para manutenção e limpeza; (ii) não acumula e não fica em excesso, possibilitando oscilações no monitoramento de flúor; (iii) não apresenta problemas de saúde ocupacional para operadores de ETA, uma vez que o sistema é automatizado em termos de dosagem contínua; (iv) possibilita operar 24 horas por dia e (v) maior capacidade de estoque e limpeza dos tanques, conforme Figura 8.



Figura 8: Tanque de 15.000L com ácido fluorossilícico na ETA–DMAE

Fonte: Acervo do Autor (2023).

O DAEPA trabalha com o fluossilicato de sódio que além da baixa solubilidade e alta densidade que ocasiona: (i) encrustamento nas tubulações e sucessivas paralisações para limpeza; (ii) oferece riscos à saúde ocupacional do trabalhador, tanto em termos de esforço físico (carregar sacos de 50 kg, misturar manualmente) quanto inalação de pó do sal que pode ocasionar problemas respiratórios ao longo do tempo; (iii) não possibilita monitorar, constantemente, a concentração de flúor na água que é requerida; (iv) o monitoramento oscila entre não quantificar flúor ou quantificar em excesso, esta situação já foi alvo de denúncia e reportada em jornais de grande circulação na cidade de Patrocínio.

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

As ações a serem implementadas foram elencadas por intermédio da atual infra-estrutura do DAEPA, demanda da população em consonância com as diretrizes estabelecidas pela resolução do CONAMA em relação aos parâmetros de qualidade para águas com fins potáveis. Tal projeto não possui aspectos políticos, ideológicos ou demagógicos para promover ou denegrir a imagem de qualquer representante político, mas sim demonstrar a atual situação e propor medidas para que a atual câmara legislativa possa avaliar sugerir e refletir sobre a melhoria da qualidade da ETA para o fornecimento de água para fins potáveis a toda a comunidade patrocínense.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Resolução CONAMA 274/2000. Portaria 518, de 25 de março de 2005. Ministério da Saúde. www.mma.gov.br/res/res05/res27400.pdf

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 357, 17 de março de 2005: classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para enquadramento, condições e padrões de lançamento de efluentes entre outras providências.** Funasa: Brasília, p. 1-23, 2007.

FILHO, C. F. M. **Abastecimento de água.** Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 154 p., 2015.

FERREIRA, R. G. L.; NARVAL, P. C. Fluoretação da água: significados e lei da obrigatoriedade na visão de lideranças em saúde. **Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas**, v. 69, n. 3, 266-271, 2015.

FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE (FUNASA). **Manual de fluoretação da água para consumo humano.** Funasa: Brasília, p.1-73, 2012.

FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE (FUNASA). **Manual de cloração de água em pequenas comunidades utilizando o clorador simplificado desenvolvido pela Funasa.** Brasília, 40 p., 2014.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS (IGAM). **Mapas das Bacias hidrográficas do Rio Paranaíba.** http://www.igam.mg.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=89&

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de água**. 2 ed. São Paulo: Átomo, 2008.

LV, J.; WANG, Y.; LI, N. Oxidation of Citalopram with Sodium Hypochlorite and Chlorine Dioxide: Influence Factors and NDMA Formation Kinetics **Molecules**, v.24, p.3065, 2019.

MEYER, S. T. O uso de Cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno Saúde Pública**, v. 10, n. 1, p. 99-110, 1994.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº **2914, 12 de dezembro de 2011: procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Brasília, p. 1-38, 2011.

PLANO MUNICIPAL DE SANEAMENTO BÁSICO (PMSB). **Relatório do Plano Municipal de Saneamento Básico**. 350 p., 2016.

XIONG, R. et al. UV-LED/chlorine degradation of propranolol in water: degradation pathway and product toxicity. **Chemosphere**, v. 248, p. 125957, 2020.

A UTILIZAÇÃO DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS VISANDO A MELHORIA DO TRATAMENTO DO ESGOTO OPERANDO COM SISTEMA DO TIPO WETLAND COM FOCO NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Data de aceite: 26/01/2024

Deysiane Mayara da Silva França

Graduando em Engenharia Química, UNIFAVIP I Wyden Rua Adjar da Silva Casé, 800 - Indianópolis, Caruaru – PE.

Larissa Camily Bezerra Melo

Graduando em Engenharia Química, UNIFAVIP I Wyden Rua Adjar da Silva Casé, 800 - Indianópolis, Caruaru – PE.

Lucicleitor Oliveira Santos

Graduando em Engenharia Química, UNIFAVIP I Wyden Rua Adjar da Silva Casé, 800 - Indianópolis, Caruaru – PE.

Shirlei de Vasconcelos Torres

Graduada em Engenharia Química, UNIFAVIP I Wyden Rua Adjar da Silva Casé, 800 - Indianópolis, Caruaru – PE.

Evandro de Souza Queiroz

Professor de Engenharia Química e coordenador dos cursos de engenharias – UNIFAVIP I Wyden; Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco -UFPE

lançamento com a legislação para isso é preciso encontrar meios ecológicos e de baixo custo como alternativa de melhoria. As macrófitas aquáticas se mostram bastante eficiente no que diz respeito à remoção de poluente. A presente pesquisa foi realizada na estação de tratamento de esgoto da cidade de Caruaru e utilizou-se o efluente tratado da ETE operando com o sistema *wetland* feito em aquário com a macrófita da espécie *eichhornia crassipes* conhecida popularmente como baronesa e pode-se observar a remoção de nitrogênio no esgoto tratado, além da remoção de turbidez. O sistema operou por 45 dias com a macrófita baronesa, onde nos últimos 15 dias foram utilizados uma bomba de aquário a fim de ajudar na oxigenação do efluente. Análises de monitoramento foram realizadas e obteve uma eficiência de remoção de nitrogênio de 99,81% e de 90,81% de remoção de turbidez.

PALAVRAS-CHAVE: Macrófitas. Wetland. Nitrogênio. Turbidez.

RESUMO: Apesar dos sistemas de tratamento de esgoto possuir grandes tecnologias na remoção de poluentes nem sempre é possível enquadrar o padrão de

THE USE OF AQUATIC MACROPHYTES AIMING TO IMPROVE SEWAGE TREATMENT OPERATING WITH A WETLAND-TYPE SYSTEM FOCUSING ON NITROGEN REMOVAL

ABSTRACT: Despite the sewage treatment systems have great technologies in the removal of pollutants, it is not always possible to fit the discharge standard with the legislation, for this is necessary to find ecological and low-cost ways as an alternative to improvement. Aquatic macrophytes are quite efficient in terms of pollutant removal. The present research was carried out in the sewage treatment station of the city of Caruaru and the treated effluent of the ETE was used operating with the wetland system that was made in an aquarium with the macrophyte of the species *Eichhornia crassipes* popularly known as baronesa and it was noted the removal of nitrogen in the treated sewage in addition to the removal of turbidity. The system operated for 45 days with the baroness macrophyte, where in the last 15 days an aquarium pump was used in order to help with the oxygenation of the effluent. Monitoring analyzes were carried out and obtained a nitrogen removal efficiency of 99.81% and 90.81% of turbidity removal.

KEYWORDS: Macrophytes. Wetland. Nitrogen. Turbidity.

1 | INTRODUÇÃO

A água residuária ou como é mais conhecido: o esgoto; refere-se ao efluente proveniente de atividades industriais, domésticas agrícolas entre outras que podem gerar um potencial para causa de poluição (NBR 9896, 1993).

Visto que a falta de saneamento adequado está diretamente relacionada com a poluição dos recursos hídricos, pois muitos são lançados diretamente nos corpos hídricos provocando problemas ambientais e na saúde pública. (ESTEVES, 2011).

Desse modo, os sistemas de tratamento de esgoto são condições básicas de infraestrutura de uma sociedade, visto que proporcionam o controle e prevenção de inúmeras doenças, possibilitando, assim, uma melhoria da saúde pública. (OLIVEIRA, 2006).

Apesar dos sistemas de tratamento de esgoto possuir grandes tecnologias na remoção de poluentes nem sempre é possível enquadrar o padrão de lançamento com a legislação para isso é preciso encontrar meios ecológicos como alternativa de melhoria.

O acúmulo de nutrientes dissolvidos no efluente, sobretudo de nitrogênio (N) e fósforo (P) pode causar a eutrofização que é a proliferação de algas e plantas aquáticas causando assim o processo de poluição de corpos d'água, como lagos e rios, que acabam adquirindo uma coloração turva ficando com níveis baixíssimos de oxigênio dissolvido. Isso tem um altíssimo impacto para os ecossistemas aquáticos como perda da biodiversidade. (ESTEVES, 2011).

A fim de atender os requisitos legais, para o lançamento de efluentes em corpos d'água, é necessário buscar de alternativas de tratamento de menores custos, ecológicos e que sejam capazes de respeitar aos limites padrões. A utilização de macrófitas aquáticas

já foi realizada em muitos estudos no tratamento de esgoto e apresentaram excelentes resultados, quanto à redução dos níveis de poluição do efluente. (SILVA, 2018).

As macrófitas aquáticas têm sido bastante utilizadas, pois elas atuam como biofiltros auxiliando assim, na remoção de nutrientes como, por exemplo, o nitrogênio dessa forma é possível tratar o efluente e libera-lo com menores níveis de contaminantes em corpos receptores.

Isso acontece, pois, as plantas absorvem o nitrogênio de na sua forma inorgânica amoniacal (NH_4^+) ou de nitrato (NH_3) ou até mesmo na forma orgânica presente na ureia [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}$] sendo assim o nitrogênio o nutriente mais importante e essencial para as plantas. (NUVOLARI; TELLES; RIBEIRO; MIYASHITA; RODRIGUES; ARAUJO, 2003).

Para DIAS *et al.* (2016) os *wetlands* construídos por plantas em local artificial tem o objetivo de maximizar o processo de despoluição das águas por tempo e de maneira controlada.

Nesse contexto, objetivo do vigente trabalho é monitorar e avaliar a eficiência da macrófita aquática baronesa na remoção de nitrogênio com o sistema do tipo *wetland* construído em escala laboratorial executando assim análises do efluente de saída da ETE e do efluente após o tratamento com as macrófitas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização dos materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos: Turbidímetro da marca Digimed do modelo DM- TU para análise de turbidez e o destilador Kjeldahl automático PRO- NITRO A da marca SELECTA para a análise de nitrogênio.

2.2 Metodologia

2.2.1 Local de estudo

O estudo foi desenvolvido no município de Caruaru-PE, na Estação de Tratamento de Esgoto localizada entre a latitude $8^{\circ}17'2.09''\text{S}$ e a longitude $35^{\circ}56'12.77''\text{O}$ no bairro das Rendeiras na qual depois de ser tratado o efluente é lançado no Rio Ipojuca.

Na figura 1 encontra-se a localização da região do estudo.

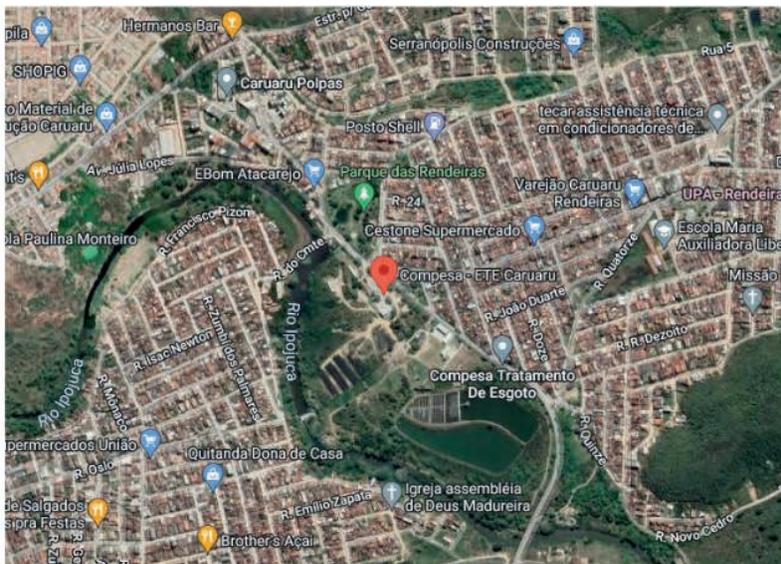


Figura 1- Local de estudo (Fonte: Google Maps, 2023).

Todas as análises foram executadas no Laboratório Regional de Esgoto em Caruaru localizado na estação de tratamento de esgoto.

2.2.2 Ponto de Coleta

A coleta para o experimento foi realizada no mês de junho de 2023 no ponto de saída do efluente tratado da estação de tratamento de esgoto.



Figura 2- Local da coleta (Fonte: Autora, 2023).

2.2.3 Etapas metodológicas do tratamento

No estudo foram utilizados dois aquários de vidro dimensão 25 cm X 15cm X 17cm, com capacidade de 6 L, porém, foi colocado o volume de aproximadamente 5 L de efluente. Em um dos aquários foi empregado o sistema de tratamento do tipo *Wetlands* com macrófitas aquática da espécie *eichhornia crassipes* conhecida popularmente como baronesa. No segundo aquário foi empregado apenas o efluente tratado sem macrófita a fim de avaliar os resultados obtidos no tanque com a baronesa.

A coleta foi realizada no ponto de saída do efluente tratado da estação de tratamento sendo realizada com equipamentos de proteção individual.

Após a coleta os aquários foram lavados com efluente e em ambos foi inserida a mesma quantidade de efluente tratado. Os aquários foram colocados em um local onde havia incidência solar e protegido da chuva.

O estudo foi operado pelo sistema de batelada que durou 45 dias onde os 30 primeiros dias o aquário permaneceu apenas com a macrófita baronesa e as análises eram realizadas a cada 15 dias logo após os 30 dias foi acrescentado uma bomba de aquário para oxigenação do efluente e as análises foram realizadas a cada 7 dias.

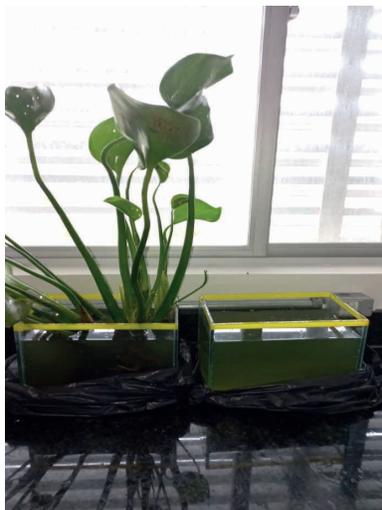


Figura 3 – Sistema *Wetland* com a macrófita baronesa. (Fonte: Autora, 2023).

2.3 Preparação das Amostras

2.3.1 Parâmetros Analisados

Os Parâmetros analisados foram: Nitrogênio e Turbidez.

2.3.2 Análise das amostras do efluente

Para obtenção de resultados iniciais foi realizada uma análise no dia da coleta antes de serem inseridas as macrófitas no aquário.

2.3.2.1. Nitrogênio

Para a análise de nitrogênio foi utilizado o destilador kjeldahl automático PRO-NITRO A da marca SELECTA e os reagentes utilizados no equipamento foram: Hidróxido de Sódio (NaOH), Ácido clorídrico (HCl) e Ácido Bórico com Indicador misto.

Os reagentes foram preparados no Laboratório de Engenharia Química da Universidade UNIFAVIP WYDEN segundo as instruções do manual do equipamento e da ISO 5663.

Para realização da análise foi coletada uma amostra de 25 ml do efluente do aquário com a macrófita de forma que a amostra não obtivesse folhas. Após serem colocados os reagentes no destilador kjeldahl automático a amostra era compactada no equipamento realizando assim a análise de leitura de forma automática.



Figura 4 – Análise de nitrogênio. (Fonte: Autora, 2023).

2.3.2.2. Turbidez

A Turbidez foi determinada através da leitura da amostra em um Turbidímetro Digital da marca Digimed modelo DM-TU. A análise foi realizada em triplicata obtendo, assim, a média aritmética como resultado final.



Figura 5 – Turbidímetro utilizado no estudo (Fonte: Autora, 2023).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o artigo 12 da resolução CONAMA 430/11 o efluente não pode exceder as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos de acordo com as condições estabelecidas no artigo.

O sistema de tratamento *wetland* começou a ser operado no dia 15/06/2023 e foram realizadas 11 análises de monitoramento. O efluente de saída da ETE possuía um valor de nitrogênio muito acima do que é permitido pela Resolução CONAMA 430/11 e após o tratamento com a macrófita baronesa foi possível enquadrar o mesmo nos padrões de lançamento melhorando assim a qualidade do efluente.

Na tabela 1 estão representados os resultados obtidos no início do estudo e no final assim com o percentual de remoção dos parâmetros analisados.

PARÂMETRO	Análise do Efluente inicial	Análise do Efluente final após utilização da macrófita	Percentual de remoção (%)
Nitrogênio	301,9844 mg/l N	0,56044 mg/l N	99,81
Turbidez	20,57 UT	1,89 UT	90,81

Tabela 1- Representação dos resultados obtidos nas análises junto com o percentual de remoção.
Fonte: autora (2023).

Na imagem abaixo é possível observar a mudança na coloração o efluente após o tratamento.



Figura 6 – Comparação das amostras (Fonte: Autora, 2023).
Amostra da esquerda da imagem = Efluente da saída da ETE.
Amostra da direita = Efluente tratado com a macrófita.

3.1 Turbidez

O valor inicial de turbidez foi de 20 UT o que pode indicar altos índices de matéria orgânica, presença de algas, plâncton e nutrientes no efluente. Após o tratamento com as macrófitas e em seguida utilizar a bomba para oxigenação, o efluente final obteve valor de turbidez de 1,89 UT com uma remoção de 90,81% de turbidez.

No gráfico abaixo estão representadas as médias para turbidez.

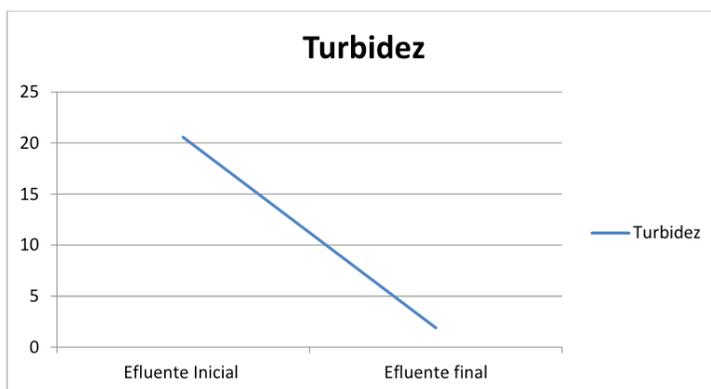


Gráfico 1- Gráfico referente à turbidez, dado em unidades de turbidez (UT) (Fonte: autora, 2023).

O efluente inicial = Efluente da saída da ETE.

O efluente final = Efluente tratado com a macrófita.

3.2 Nitrogênio

De acordo com a Resolução CONAMA 430/11 o valor máximo permitido de nitrogênio amoniacal total é de 20,0 mg/L N.

Na análise realizada o nitrogênio foi obtido por meio do método Kjeldahl onde nitrogênio total é lido através da transformação de nitrogênio disponível da amostra em sal amoniacal.

O efluente inicial estava com 301,98 mg/l N um valor 15 vezes acima do permitido pela Resolução CONAMA 430/11. Apesar do valor de nitrogênio alto, com o sistema *wetland* com a macrófita baronesa conseguiu-se uma remoção de 99,81% chegando ao valor final de 0,56044 mg/l N.

Na tabela abaixo, se encontra os valores obtidos nas análises com uma amostra de 25 ml do efluente ao longo da pesquisa.

Tipo de amostra	Amostra de 25 mL
Amostra Inicial	7,54961 mg N
Após 15 dias	2,38114 mg N
Após 30 dias	1,62478 mg N
Após 37 dias	0,37818 mg N
Amostra Final	0,01401 mg N

Tabela 2- Representação dos resultados obtidos nas amostras de 25 ml. Fonte: autora (2023).

No gráfico abaixo podemos analisar os resultados obtidos da análise de nitrogênio em miligramas por litro de nitrogênio (mg/l N).

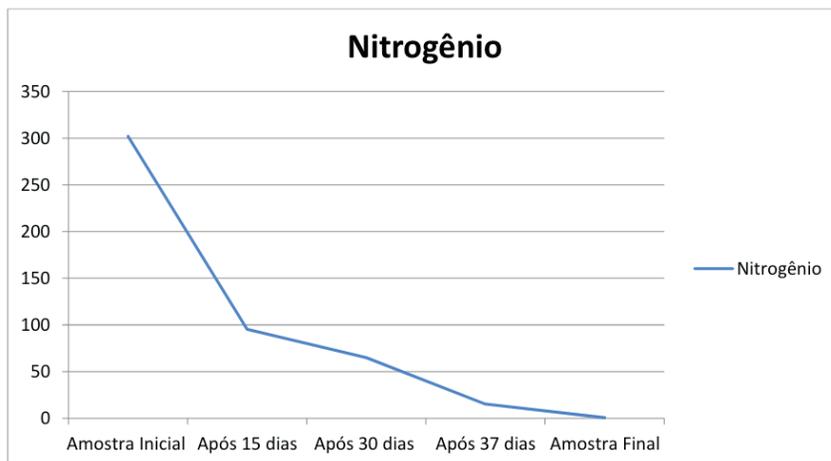


Gráfico 2- Gráfico referente ao Nitrogênio, dado em miligrama de nitrogênio (mg/l N) em amostra. (Fonte: autora, 2023).

Com 7 dias após ser colocado a bomba no aquário o efluente já se enquadrava no padrão de lançamento com 15,13 mg/L N.

A utilização da bomba ajudou a baronesa na remoção de nitrogênio, pois sua função foi de movimentar o efluente no aquário, permitindo dessa forma uma troca de gases maior entre a água do aquário e a atmosfera promovendo assim, a entrada de mais oxigênio no aquário.

Com o auxílio da bomba de aquário para oxigenação pode-se notar uma remoção de nitrogênio de 99,14% em 15 dias.

Estudos realizados Ribeiro *et al.* (2019), conseguiu obter 100% de remoção de emoção de N-amoniacal utilizado também a macrófita do tipo *eichhornia crassipes* dispostas em vasos contendo 6 L de efluente sanitário.

3.3 Adaptação da macrófitas

Descrição	Imagem
<p>nos 15 primeiros dias foi possível observar pequenos galhos em desenvolvimento, porém com folhas um pouco amareladas.</p>	
<p>Apesar de ter um excelente desempenho no fim de 45 dias de estudo a baronesa apresentou quase todas as folhas secas e de tom marrom isso pode ter sido ocasionado pela pouca quantidade de nutrientes no efluente tratado sendo comprovado na última análise realizada ou até mesmo por uma possível variação de pH no efluente, além disso o elevado nível de N no efluente pode favorecido a formação de sais o que desfavorece a absorção de água na planta levando assim, a uma desidratação.</p>	

Tabela 3- Referente à adaptação da baronesa durante o estudo. (Fonte: autora, 2023).

As *E. crassipes* utilizadas por Ribeiro *et al.* (2019) apresentaram após 14 dias mais folhas com coloração amarelada, além de folhas com necroses e ao termino da pesquisa com 21 dias maioria das plantas apresentavam folhas murchas, enroladas, com presença

de clorose, necroses e fungos, no entanto, ainda estavam vivas.

Na pesquisa realizada por Leitão Júnior *et al.* (2007), houve a morte de todas as amostras utilizadas de *E. crassipes* após 20 dias do início da pesquisa que visava tratar o efluente bruto de um frigorífico.

Assim, um dos fatores predispostos para a morte das *eichhornia crassipes* são os elevados teores de N que nas formas amoniacal e nítrica, aumentam a concentração de sais, promovendo um acréscimo de potencial osmótico nos leitos cultivados, o que desfavorece a absorção de água, podendo promover uma desidratação da planta. Tal fato deve ter contribuído para a observação de folhas murchas, enroladas e necrosadas nos espécimes de *E. crassipes*. (HUSSAR, 2001, apud RIBEIRO *et al.*, 2019).

4 | CONCLUSÃO

O trabalho consistiu em avaliações qualitativamente, no que se refere à qualidade do efluente após passar pelo tratamento com *wetland* obtendo resultados satisfatórios nos quesitos remoção de nitrogênio com 99,81% e 90,81% de remoção de turbidez.

Além do mais foi possível observar que depois de colocar a bomba no aquário para oxigenação do efluente a macrófita conseguiu um desempenho ainda maior mostrando que em uma estação de tratamento o auxílio de sopradores com a macrófita aquática pode resultar em ótimos resultados de remoção de nitrogênio.

Assim, podemos concluir que o sistema de tratamento *wetland* com macrófita baronesa é uma excelente alternativa ecológica e de baixo custo para auxiliar no tratamento de efluente.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9896**: Glossário de poluição das águas. Rio de Janeiro, 1993. 94 p.

Brasil. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Publicada no Diário Oficial nº 53 em 18 de março de 2005.

Brasil. **Resolução CONAMA nº 430**, de 13 de maio de 2011. Publicada no Diário Oficial nº 92 em 16 de maio de 2011.

DIAS, Fernando Silva *et al.* Aplicação de macrófitas aquáticas para tratamento de efluente doméstico. **Revista Ambiental da Faculdade Internacional da Paraíba**, Paraíba, v. 2, p. 106-115, 05 de março de 2016.

ESTEVES, F. de A. Fundamentos de limnologia. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 826 p, 2011.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5663**: Water quality - Determination of Kjeldahl nitrogen - Method after mineralization with selenium. 1984.

LEITÃO JÚNIOR, A. M. L. et al. Sistema de tratamento alternativo de efluentes utilizando macrófitas aquáticas: um estudo de caso do tratamento de efluentes frigoríficos por *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*. *Caminhos de Geografia*, v. 8, n. 23, Edição Especial, p. 8-19, 2007. Disponível em: <<http://www.seer.ufu.br/index.php/caminhosdegeografia/article/view/15659>>. Acesso em: 24 nov. 2023.

NUVOLARI, Ariovaldo; TELLES, Dirceu D'Alkimin; RIBEIRO, José Tarcísio; MIYASHITA, Nelson Junzo; RODRIGUES, Roberta Baptista; ARAUJO, Roberto de. **ESGOTO SANITÁRIO**: coleta transporte tratamento e reúso agrícola. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2003. 520 p.

OLIVEIRA, Aline da Silva. **TRATAMENTO DE ESGOTO PELO SISTEMA DE LODOS ATIVADOS NO MUNICÍPIO DE RIBEIRÃO PRETO, SP**: Avaliação da remoção de metais pesados. p 162 (Dissertação) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

RIBEIRO, André Luis Vilanova; SANTOS, Fabiana Soares dos; SANTOS, André Marques dos; BRANCO, Ricardo de Freitas. CONTRIBUIÇÃO DA MACRÓFITA AQUÁTICA *Eichhornia crassipes* NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL DE EFLUENTES SANITÁRIOS. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 215, 3 out. 2019. *Anima Educação*. <http://dx.doi.org/10.19177/rgsa.v8e32019215-234>.

SILVA, Larissa Albuquerque Marques. **REVISÃO SISTEMÁTICA SOBRE O USO DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES**. 2018. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Curso de Engenharia Civil, Centro Acadêmico do Agreste Núcleo de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.

UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA SORÇÃO DE FÁRMACOS EM ÁGUAS CONTAMINADAS: UMA PERSPECTIVA TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA

Data de submissão: 09/01/2024

Data de aceite: 26/01/2024

Rayanne Macêdo Aranha Viegas

Universidade Federal do Rio Grande do
Norte
Natal – RN
<http://lattes.cnpq.br/8095792689248890>

Gabriela Paupitz Mendes

Universidade de São Paulo
São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/3447644774274472>

Lélia Cristina da Rocha Soares

Universidade de São Paulo
São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/9350614395168655>

Edson Cavalcanti da Silva Filho

Universidade Federal do Piauí
Teresina – PI
<http://lattes.cnpq.br/7892423373858047>

Josy Anteveli Osajima Furtini

Universidade Federal do Piauí
Teresina – PI
<http://lattes.cnpq.br/4805147682740024>

Oswaldo Chivone Filho

Universidade Federal do Rio Grande do
Norte
Natal – RN
<http://lattes.cnpq.br/2621516646153655>

RESUMO: A presença de fármacos em corpos hídricos surgiu como uma temática de crescente preocupação nos últimos anos. Diversos países reconheceram a necessidade de monitorar e regulamentar os produtos farmacêuticos como Contaminantes Emergentes (CEs). A remoção destes contaminantes das águas é um desafio técnico que está sendo enfrentado em todo o mundo, além de ser um tópico de pesquisa em ascensão. Argilas organofílicas podem ser utilizadas como adsorventes em colunas de adsorção de leito fixo para tratamento de águas residuais contaminadas com fármacos. Outra aplicação potencial é como material reativo para Barreiras Reativas Permeáveis (PRB), para tratamento *in situ* de águas subterrâneas contaminadas. Neste estudo, realizou-se uma revisão abrangente da literatura referente à aplicação de argilas organofílicas na sorção de fármacos pertencentes a diferentes classes terapêuticas, com foco nos aspectos teóricos e principais conceitos dessa temática. Para tanto, foram consultadas duas bases de dados internacionais: *Web of Science* e *Scopus*. Os principais modificadores orgânicos, assim como as principais propriedades das argilas organofílicas,

foram discutidos. Fatores que influenciam a adsorção, como pH, força iônica, área superficial e a presença de outros contaminantes, além dos principais mecanismos de interação entre esses materiais e os fármacos, foram explanados. Os surfactantes catiônicos foram os modificadores orgânicos mais empregados, e o diclofenaco destacou-se como o fármaco mais estudado. A partição hidrofóbica revelou-se como o mecanismo de interação dominante em muitos sistemas. De modo geral, as pesquisas dentro dessa temática são recentes e evidenciam que as argilas organofílicas podem ser adsorventes alternativos promissores para a remoção de poluentes farmacêuticos na remediação de águas contaminadas.

PALAVRAS-CHAVE: contaminantes emergentes; tratamento de água; bentonita; surfactantes catiônicos; organofilização.

USE OF ORGANOCLOYS TO SORPTION OF PHARMACEUTICALS FROM CONTAMINATED WATER: A THEORETICAL PERSPECTIVE AND LITERATURE REVIEW

ABSTRACT: The presence of pharmaceuticals in water bodies has emerged as a topic of growing concern recently. Several countries have recognized the need to monitor and regulate pharmaceutical products as Emerging Contaminants (ECs). Removing these contaminants from water is a technical challenge. Organoclays can be used as adsorbents in fixed bed adsorption columns to treat wastewater contaminated with pharmaceuticals. Another potential application of organoclays is as reactive materials for Permeable Reactive Barriers (PRB), for *in situ* treatment of contaminated groundwater. In this study, a comprehensive literature review was carried out regarding the application of organoclays in the sorption of drugs belonging to different therapeutic classes, focusing on the theoretical aspects and main concepts of this topic. To this end, two international databases were consulted: Web of Science and Scopus. The main organic modifiers, as well as the main properties of organophilic clays, were discussed. Factors that influence adsorption, such as pH, ionic strength, surface area and the presence of other contaminants, in addition to the main interaction mechanisms between these materials and drugs, were elucidated. Cationic surfactants were the most used organic modifiers, and diclofenac stood out as the most studied drug. Hydrophobic partition proved to be the dominant interaction mechanism in many systems. In general, research on this topic is recent and shows that organophilic clays can be a promising alternative adsorbent for removing pharmaceutical pollutants from contaminated water during remediation processes.

KEYWORDS: emerging contaminants; water treatment; bentonite; cationic surfactants; organophilization.

1 | INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é uma temática de grande preocupação no mundo e por isso foi contemplada nos objetivos da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável (UNITED NATIONS, 2015). Para o atingimento desses objetivos, principalmente aqueles relacionados com o consumo e purificação sustentáveis da água, é urgente a necessidade de implementação de regulamentos ambientais adequados aos Contaminantes Emergentes, além do investimento em tecnologias avançadas para remoção desses contaminantes

presentes, até então, em concentrações vestigiais.

A contaminação causada por compostos farmacêuticos em águas é uma questão relevante e alvo de estudos recentes. O avanço tecnológico dos métodos analíticos tem permitido a identificação de fármacos de diferentes classes terapêuticas em águas residuais tratadas, superficiais e até mesmo subterrâneas (HAWASH et al., 2023; NASSRI et al., 2023). A alta polaridade dessas moléculas, além de suas baixas concentrações, na faixa de ng/L a µg/L, dificultam a remoção via tratamento convencional em Estações de Tratamento de Águas Residuais - ETARs (SHAMSUDIN et al., 2023).

A remoção de micropoluentes emergentes nas estações convencionais de tratamento de águas residuais representa um obstáculo significativo para a reutilização segura e sustentável da água. Nesse sentido, a recuperação de águas residuais é reconhecida como uma das estratégias mais essenciais para mitigar a escassez de água. Portanto, surge uma necessidade urgente de desenvolver tecnologias de tratamento de águas residuais eficazes e de baixo custo, capazes de conter o avanço da contaminação por fármacos e outros contaminantes emergentes.

Técnicas industriais relacionadas a processos químicos e físicos como oxidação, irradiação UV ou adsorção com carvão ativado apresentam excelentes resultados na remoção de contaminantes orgânicos, mas são tradicionalmente limitadas seja pelos custos elevados, ou pelo fato de que a degradação (por exemplo, via oxidação) pode gerar metabolitos ou subprodutos cujos efeitos secundários são ainda difíceis de prever. Assim, dentre as diversas tecnologias disponíveis para o tratamento de águas contaminadas com fármacos, a utilização de argilas organofílicas para a remoção destes poluentes por adsorção é destacada neste trabalho.

O uso de argilas organofílicas para a remoção de poluentes orgânicos de matrizes aquosas é amplamente documentado na literatura. Minerais argilosos são materiais de baixo custo, ampla disponibilidade e que costumam apresentar excelentes desempenhos de adsorção. A organofilização desses materiais possibilita que a capacidade de sorção seja substancialmente aumentada, através de modificações na superfície. Portanto, este trabalho apresenta uma extensa revisão da literatura e apresenta os principais aspectos teóricos acerca da utilização de argilas organofílicas para sorção de fármacos de águas contaminadas.

2 | METODOLOGIA

O estudo foi dividido em duas fases. Na primeira fase, foi construído um banco de dados com trabalhos relacionados ao tema abordado. O protocolo para a realização das buscas, que ocorreu em julho de 2023, envolveu a consulta em duas bases de dados: *Web of Science* e *Scopus*. A busca foi restringida a artigos de pesquisa e artigos de revisão, escritos em inglês, e publicados a partir de 2000.

Nesta fase, também foi realizada uma análise bibliométrica direcionada com base no pacote Bibliometrix desenvolvido por ARIA e CUCCURULLO (2017) utilizando o software R CRAN 3.4.3. Para tanto, utilizou-se da seguinte *string* de busca: *“organoclay” OR “modified clay” OR “organophilic clay” AND “adsorption” OR “sorption” AND “drug*” OR “pharmaceutical” AND “water treatment” OR “removal”*. A combinação das palavras-chave com os operadores booleanos permitiu direcionar a pesquisa. A *string* de busca foi aplicada ao título, resumo ou palavras-chaves dos documentos pesquisados. A análise bibliométrica fornece insights sobre as tendências, o impacto e a evolução do tema. Ela permite obter uma visão geral sobre como o assunto vem sendo abordado pela comunidade científica, além de identificar os trabalhos e autores mais relevantes. Os dados obtidos foram analisados graficamente usando o software OriginPro 8.

O processo de revisão seguiu para a segunda fase com a etapa de leitura e triagem dos artigos identificados nas buscas. Foi realizada uma busca detalhada do estado da arte e dos principais aspectos científicos e tecnológicos acerca das argilas organofílicas e sua aplicação para adsorção de fármacos em águas. Assim, realizou-se a leitura do título, resumo e palavras-chave dos documentos. Em seguida, foi feita uma triagem e leitura na íntegra dos artigos mais relevantes.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Visão geral

A análise bibliométrica é uma metodologia científica de revisão assistida por computador que pode identificar pesquisas ou autores centrais, abrangendo todas as publicações relacionadas a um determinado tema ou campo (DE BELLIS, 2009). Assim, um estudo bibliométrico foi realizado para avaliar o potencial das argilas organofílicas para a remoção de fármacos, que é o escopo principal deste trabalho.

O uso de argilas organofílicas para a remoção de diversos tipos de poluentes orgânicos de matrizes aquosas é amplamente documentado na literatura. No entanto, a combinação das palavras-chave utilizadas com *“drug*” OR “pharmaceutical”* foi utilizada com o objetivo de direcionar a pesquisa, visto que os fármacos são contaminantes emergentes e sua ocorrência no meio ambiente tem sido alvo recente de discussões. Assim, a busca encontrou 121 artigos, sendo 34 através da base de dados da Web of Science e 87 da Scopus. Os artigos duplicados foram descartados e a análise bibliométrica foi então realizada com base em 99 documentos. Desses documentos, 89 são artigos de pesquisa e 10 são artigos de revisão. Foram encontrados documentos publicados a partir do ano de 2000.

Uma visão geral das publicações relacionadas à aplicação de argilas organofílicas para remoção de fármacos por adsorção é mostrada na Figura 1. É possível observar que

há um interesse crescente pelos materiais por parte da comunidade científica (Figura 1A). A Figura 1B representa os dez países com maior número de publicações abordando o tema. Estes dados mostram que o Brasil, a França e a China são os países mais representativos. Fatores como ampla disponibilidade e abundância em quase todo o território brasileiro, além de características favoráveis ao processo, fazem das argilas recursos naturais acessíveis e, portanto, frequentemente aplicadas em pesquisas na área de adsorção. Ainda, é interessante notar que os periódicos com maior número de publicações sobre o tema possuem relevância científica, comprovada pelo seu alto fator de impacto na data da pesquisa (Figura 1C).

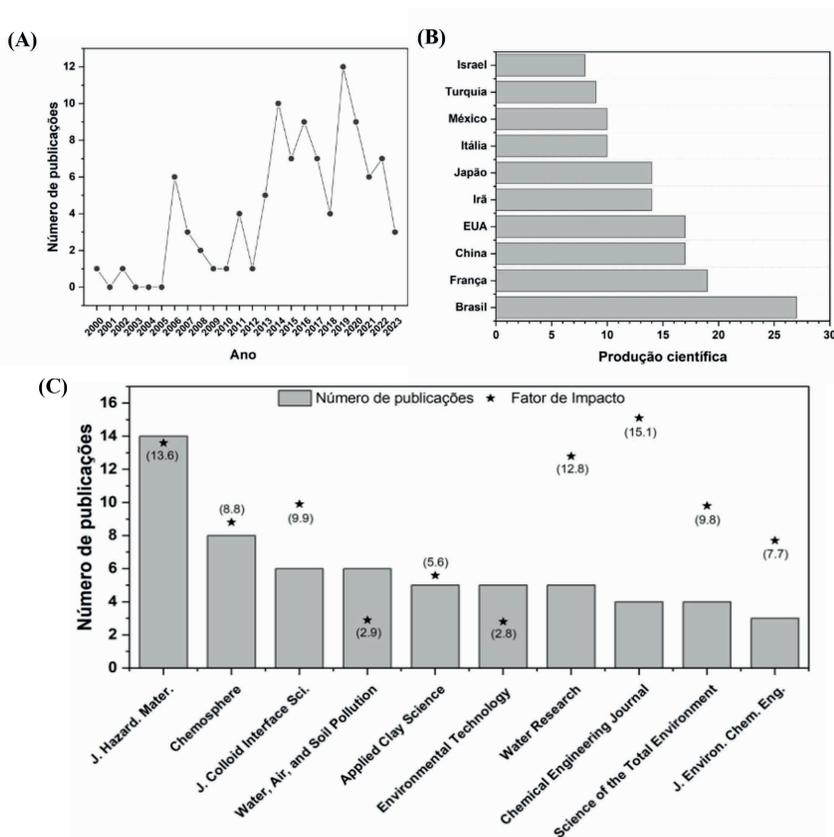


Figura 1. Visão geral sobre os dados de publicações analisados: (A) progressão anual, (B) países com maior número de publicações e (C) revistas científicas com maior número de publicações.

Através da análise bibliométrica também foi possível identificar os pesquisadores com maior número de publicações sobre a temática. Guégan, R. e De Oliveira, T., do *Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, CNRS-Université d'Orléans* na França, que desenvolveram pesquisas sobre argilas organofilizadas com diferentes tipos de modificadores, além de testes em efluentes reais e avaliação de adsorção competitiva de fármacos (DE OLIVEIRA

et al., 2017, 2018, 2020; DE OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016; GUÉGAN et al., 2020; GUÉGAN; LE FORESTIER, 2021). Vieira, M. G. A. e Da Silva, M. G. C. da Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas no Brasil, desenvolveram pesquisas utilizando argila organofílica comercial principalmente aplicada em colunas de leito fixo para avaliação da adsorção de fármacos em contexto dinâmico (DE ANDRADE et al. 2020a; DE ANDRADE et al. 2020b; MAIA et al. 2019; SPAOLONZI et al. 2022).

3.2 Argilas organofílicas

A capacidade de sorção de contaminantes orgânicos por argilas pode ser aumentada, substancialmente, através de modificações na superfície. Argilas organofílicas são materiais híbridos resultantes da associação de argilominerais com compostos orgânicos, sintetizados em laboratório, com propriedades de engenharia potenciais ao uso em aplicações de sorção de contaminantes. Assim, a argila orgânica é composta por dois componentes: a argila base e a matéria orgânica (ZHAO et al., 2017).

Os argilominerais pertencentes aos grupos esmectita e vermiculita são os mais utilizados, pois suas características expansíveis permitem uma interação com uma diversidade de compostos orgânicos (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013). Nesse contexto, a montmorilonita (MMt), pertencente ao grupo das esmectitas, é considerada o argilomineral mais popular na preparação de argilas organofílicas devido às suas excelentes características, como alta capacidade de troca catiônica, densidade de carga, comportamento de inchamento, alta área superficial, abundância no solo e baixo custo (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; GUÉGAN, 2019; LEE et al., 2011). Nesses argilominerais, cátions orgânicos podem ser intercalados na superfície externa e, principalmente, no espaço interlamelar. Em outros, como argilominerais do grupo caulinita, por exemplo, os locais de sorção concentram-se predominantemente nas superfícies externas. Isto resulta em uma capacidade de sorção de poluentes muito maior em argilominerais expansíveis como a MMt (SUN et al., 2017b).

As interações possíveis à formação de argilas organofílicas podem ser agrupadas em: i) adsorção nas superfícies externas e/ou internas, ii) troca iônica nas superfícies externas e/ou internas e iii) reações de enxerto com grupos silanol e aluminol levando a ligações covalentes (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013). Assim, dependendo da natureza das moléculas orgânicas e dos argilominerais, vários mecanismos de interação podem estar envolvidos, tais como interação dipolo-dipolo, interação íon-dipolo, ligações de hidrogênio, reações ácido-base, transferência de carga, interação eletrostática e forças de van der Waals (GUÉGAN, 2019).

Deste modo, vários modificadores orgânicos podem ser utilizados na organofilização, desde moléculas orgânicas neutras como álcoois, ácidos graxos, aminas, aminoácidos, compostos aromáticos, entre outras, até complexos catiônicos, corantes e cátions

orgânicos. Em argilominerais do tipo 2:1, especialmente em esmectitas como já foi mencionado, moléculas polares como álcoois, aminas, amidas, cetonas, aldeídos e nitrilos formam complexos de intercalação. Complexos organometálicos catiônicos também podem ser intercalados por troca catiônica ou formados por complexação *in situ* no espaço intercamadas (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013).

Styszko et al. (2015) modificaram argila bentonita e montmorillonita com poliacrilamida originando nanocompósitos minerais carbonáceos que foram testados para adsorção fármacos de diferentes naturezas químicas: cetoprofeno, ibuprofeno, diclofenaco, carbamazepina, triclosan e 1-hidroxipireno. Thanhmingliana e Tiwari (2015) prepararam argilas organofílicas e materiais híbridos a partir da pilarização de bentonita e de uma argila local com alumínio, seguido de modificação com um surfactante catiônico. As argilas inorgânica-organo modificadas foram usadas para investigar a sorção de diclofenaco de sódio. Farajfaed et al. (2021) sintetizaram uma argila pilarizada de sílica granular (GSPC) que foi preparada por intercalação de um surfactante catiônico, seguida de calcinação e granulação com alginato de sódio. A GSPC foi avaliada na adsorção de levofloxacina (LVX) e gemifloxacina (GMX), dois antibióticos em soluções aquosas. Imanipoor, Mohammadi e Dinari (2021) sintetizaram argilas modificadas com L-metionina e 3-aminopropiltriétoxissilano para investigar o comportamento de remoção adsortiva do antibiótico azitromicina, um dos produtos farmacêuticos mais amplamente prescritos para o tratamento da doença por coronavírus (COVID-19).

Contudo, no contexto de aplicação para adsorção de fármacos, a utilização de surfactantes catiônicos se sobressai em comparação a outros modificadores (Tabela 1). Nesse método, a superfície hidrofílica da argila natural torna-se hidrofóbica por meio do processo de troca iônica de cátions inorgânicos intercamadas (por exemplo, Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) por cátions orgânicos, normalmente cátions de amônio quaternário (QACs). Essa modificação resulta no aumento do espaçamento entre camadas e melhora a afinidade de adsorção para contaminantes orgânicos (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Fatores como tipo e carga de surfactantes, arranjos da estrutura intercamada, densidade de carga da camada da argila, propriedade de inchamento e o tamanho/forma dos adsorbatos orgânicos devem considerados durante a otimização da síntese (ZHANG et al., 2015).

A Tabela 1 mostra a organofuncionalização de argilas aplicadas a remoção de diferentes fármacos. Os surfactantes utilizados e suas respectivas concentrações na modificação orgânica, bem como os fármacos utilizados nos experimentos de adsorção também foram destacados na tabela. Observa-se que foram empregados predominantemente surfactantes de natureza catiônica, com a exceção do polioxietileno (20) éter oleyl (Brij-O20), utilizado por De Oliveira et al. (2020), o qual é não iônico.

Diversos tipos de QACs foram utilizados na modificação das argilas. Dentre eles, os mais utilizados foram QACs de cadeia longa com destaque para o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). O HDTMA, também chamado de brometo de

cetiltrimetilamônio (CTAB), foi investigado na modificação de argilas para a sorção de diferentes tipos de fármacos. Para fins de padronização, neste trabalho será utilizado o termo hexadeciltrimetilamônio (HDTMA).

Alguns trabalhos também relataram o uso de argilas organofílicas comerciais como a Spectrogel-Tipo C, uma argila organofílica brasileira bentonita sintetizada usando íons dialquil dimetilamônio (DMA, $C_{35}H_{74}N^+$), e a OrganoLoc PM-100 (CAI et al., 2013), obtida da Amcol Specialty Minerals, Inglaterra, cuja modificação não foi mencionada. Na literatura, a argila Spectrogel-Tipo C já foi aplicada à sorção de diclofenaco sódico, losartana potássica, ivermectina, sulfametoxazol (ANTONELLI; POINTER MALPASS; TEIXEIRA, 2024; DE ANDRADE et al., 2020a, 2020b; MAIA et al., 2019; NIPPES et al., 2022).

Argilomineral ou argila	Surfactante	Concentração do modificador*	Fármaco	Referência
Montmorilonita	Brometo de octadeciltrimetilamônio (ODTMA)	0.3 mM	Dexametasona	Sulaiman et al. (2014)
Montmorilonita	Brometo de miristiltrimetilamônio (MTA)	150% CTC	Amoxicilina e ampicilina	Anggraini et al. (2014)
Montmorilonita	Brometo de didodecildimetilamônio (DDAB)	16 mg	Penicillin G, nafcilina, cefazolina, cefotaxima e oxacilina	Saitoh e Shibayama, (2016)
Montmorilonita	Benzildimetiltetradecil amônio (BDTA) e hexadeciltrimetilamônio (HDTMA)	400% CTC	Diclofenaco	De Oliveira et al. (2017)
lita e montmorilonita	Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA)	50, 100 e 200% CTC	Diclofenaco	Sun et al. (2017a)
Bentonita	Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA)	3446 mmol/kg	Sulfametoxazol e trimetoprima	Martínez-Costa et al. (2018)
Montmorilonita	Hexadeciltrimetilamônio (HDTMA)	20-200%	Penicilina G	Nourmoradi et al. (2019)
Bentonita	Cloreto de dodecilmiridínio (C12pyCl) e cloreto de hexadecilmiridínio (C16pyCl)	100 e 200% CTC	Diclofenaco	França et al. (2020)
Montmorilonita	Polioxietileno (20) oleil-éter (Brij-O20) e benzildimetiltetradecil amônio (BDTA)	100% CTC para o BDTA e de $1,13 \times 10^{-3}$ mol/L para Brij-O20	Amoxicilina, norfloxacina, sulfametoxazol, trimetoprim, metoprolol e carbamazepina	De Oliveira et al. (2020)
Montmorilonita	Octadecilamina (DMA)	200% da CTC	Ibuprofeno e metabólitos	Malvar et al. (2020)

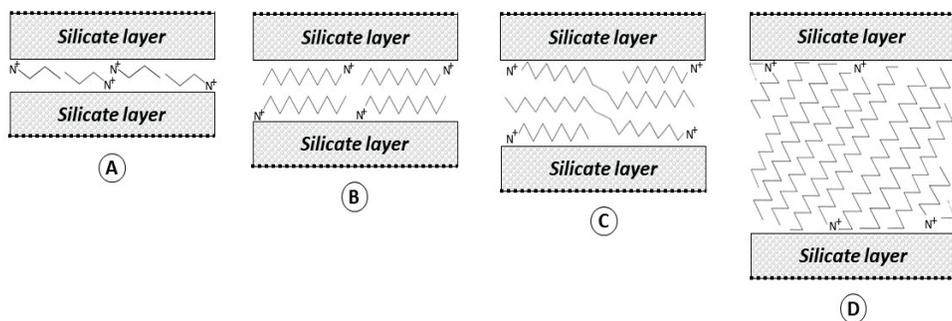
Montmorilonita	Benziltrimetilamônio (BTA), tetrametilamônio (TMA), butiltrimetilamônio (BTMA), trimetiloctilamônio (TOMA) e hexadeciltrimetilamônio (HDTMA)	40 e 100% da CTC	Amoxicilina	Guégan et al. (2021)
Caulim	Cloreto de cetilpiridínio (CPC)	1 wt%	Diclofenaco	Shamsudin et al. (2023)

*CTC: Capacidade de Troca Catiônica.

Tabela 1. Organofuncionalização de argilominerais e argilas aplicados a remoção de diferentes fármacos.

No que diz respeito à concentração de QACs utilizada na modificação das argilas, observou-se que diversos autores trabalharam com concentrações superiores à capacidade de troca catiônica (CTC) dos minerais argilosos, ou seja, > 100% da CTC. Apesar da incorporação do surfactante em concentrações elevadas resultar em uma grande rede hidrofóbica no espaço intercamada, a alta densidade de surfactante nesse espaço acarreta um efeito estérico forte, restringindo a capacidade de sequestro de poluentes. Além disso, essa alta densidade pode reduzir significativamente a área superficial específica do mineral argiloso inicial. Essa redução, no entanto, depende principalmente da natureza do surfactante inserido.

Assim, a eficiência de adsorção das argilas organofílicas depende principalmente da natureza química e da organização estrutural dos surfactantes intercalados. O arranjo dos cátions surfactantes intercalados apresenta diferentes padrões (Fig. 2), que dependem tanto do comprimento das cadeias alquil quanto da concentração das moléculas anfifílicas. QACs de cadeia curta são dispostos em monocamadas e apresentam um espaçamento basal em torno de 1,4 nm (Fig. 2.A). QACs de cadeia longa são arranjados em bicamadas, com os eixos da cadeia alquílica paralelos às camadas de silicato, e espaçamento basal de, aproximadamente, 1,8 nm (Fig. 2.B). Arranjo pseudo-trimolecular pode ser observado em esmectitas altamente carregadas e/ou QACs longos e exibe um espaçamento basal de, aproximadamente, 2,2 nm (Fig. 2.C). Arranjos do tipo parafina (Fig. 2.D) no espaço intercamada de esmectitas são formados por íons alquilamônio quaternário com duas ou mais cadeias alquil longas (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013).



**Silicate layer*: camada de silicato.

Figura 2. Arranjo de íons alquilamônio no espaço intercamada de esmectitas em (A) monocamadas, (B) bicamadas, (C) camadas pseudo-trimoleculares e (D) arranjos do tipo parafina de íons dialquilamônio.

3.3 Adsorção de fármacos em argilas organofílicas

Argilas organofílicas interagem com compostos farmacêuticos através de uma combinação de interações hidrofóbicas, eletrostáticas e também baseadas na área superficial. A extensão da adsorção e a identificação dos principais mecanismos interativos são determinadas por meio da combinação de análises na solução aquosa contaminada e da caracterização do adsorvente antes e após o tratamento. A solução aquosa é comumente submetida a análises por Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) ou por alguma técnica de cromatografia, como Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC, do inglês *High-Performance Liquid Chromatography*). Por outro lado, o material é rotineiramente caracterizado por difração de raios X (DRX), análises elementares (CHNS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de área superficial BET e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao longo desta seção, diversos fatores que podem influenciar na adsorção de fármacos em argilas organofílicas serão elucidados, assim como os principais mecanismos interacionais. Todos autores mencionados aqui realizaram estudos de adsorção baseados em soluções aquosas sintéticas e experimentos de adsorção em batelada.

O pH do meio exerce uma influência no tipo de interação que ocorrerá entre o fármaco e a argila organofílica. Mesmo quando os fármacos possuem hidrofobicidades semelhantes, suas cargas elétricas podem variar de acordo com o pH. O diagrama de especiação do fármaco revela as diferentes espécies presentes em solução dependendo do pH: catiônica (+), zwitteriônica (+/-), neutra (0) e aniônica (-). O diclofenaco, fármaco amplamente estudado, pode estar na forma não iônica ou aniônica dependendo do pH da solução aquosa, por exemplo. Assim, a carga elétrica dos fármacos é um dos parâmetros chave na adsorção, assim como o potencial zeta dos adsorventes. O impacto da carga elétrica dessas moléculas foi apontado como um dos principais parâmetros para a adsorção

na montmorilonita e seus derivados organofílicos (De Oliveira et al. 2020b).

Diversos mecanismos de interação, como a interação eletrostática (troca catiônica ou associação entre ânions e a cátions da organoclay), íon-dipolo (envolvendo algumas porções do fármaco e os cátions inorgânicos dos materiais em camadas), interações de van der Waals (entre as porções hidrofóbicas do fármaco e a região hidrofóbica gerada pelo surfactante intercalado) e ligações de hidrogênio (de fármacos com grupos contendo N e O com os átomos eletronegativos contidos na superfície da argila), podem atuar como forças motrizes para a adsorção nos materiais em camadas.

De Oliveira et al. (2017) buscaram compreender o mecanismo de adsorção do diclofenaco, um fármaco aniônico, em duas argilas organofílicas preparadas com tensoativos catiônicos de cadeias alquílicas longas de natureza química diferente (HDTMA e BDTA) para diversas condições experimentais de pH e temperatura. O BDTA possui um anel aromático que pode contribuir para as forças motrizes da adsorção. Os resultados revelaram que as argilas organofílicas apresentam uma boa afinidade com o diclofenaco, que é aumentada quando a temperatura é inferior a 35 °C e em condições de pH acima de 4,5. Por outro lado, a natureza química do surfactante desempenhou um papel menor quanto a influência na eficiência de adsorção. Apenas uma ligeira diferença (15%) da quantidade adsorvida foi atribuída à natureza do surfactante, onde o BDTA poderia interagir através de interações moleculares ($\pi - \pi$) com o diclofenaco, levando ao aumento da adsorção. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que a adsorção foi impulsionada principalmente pela forte interação eletrostática entre o diclofenaco e ambos os surfactantes.

Sun et al. (2017a) prepararam argilas organofílicas modificadas em diferentes quantidades (0.5, 1.0 e 2.0 CTC) do surfactante HDTMA a partir dos argilominerais illita e montmorilonita (MMT). Através de medições de ângulo de contato, eles constataram que as superfícies minerais se tornaram mais hidrofóbicas à medida que a carga de surfactante aumentou. Na cobertura 2.0 CTC, o conteúdo de carbono orgânico total (TOC) foi de 6,4% e 54% para illita e MMT. Essa diferença de 8 vezes no valor de TOC resultou em uma diferença de 20 vezes na capacidade de adsorção for fármaco. Os autores observaram uma relação linear entre o TOC e a capacidade de adsorção. Eles sublinharam que a partição nos domínios hidrofóbicos da argila organofílica foi determinante para a adsorção do fármaco e que está relacionada com a formação de admicelas do HDTMA. As capacidades de adsorção diclofenaco atingiram 50, 28, 18 mmol/kg na illita modificada para 2.0, 1.0 e 0.5 CTC, respectivamente, e 1000, 450 e 330 mmol/kg na MMT modificado para 2.0, 1.0 e 0.5 CTC, respectivamente.

Imanipoor, Mohammadi e Dinari (2021) modificaram montmorillonita com L-metionina e a compararam com filossilicato de magnésio funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano quanto a remoção adsorviva de azitromicina em batelada. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção foi espontânea e exotérmica. A argila organofílica modificada com L-metionina obteve desempenho superior, alcançando uma remoção de azitromicina

em torno de 98%. As argilas organofílicas apresentaram elevada área superficial (242 e 325 m/g). O mecanismo de adsorção de azitromicina foi atribuído à atração eletrostática, efeitos hidrofóbicos, ligações de hidrogênio e alta área superficial das argilas.

Nippes et al. (2022) avaliaram o desempenho de uma argila organofílica comercial na remoção de ivermectina de solução aquosa. A quantidade de ivermectina adsorvida na argila organofílica variou de 1,78 a 3,88 mg/g. O pH não afetou significativamente a adsorção de ivermectina na argila organofílica. Quanto ao mecanismo de adsorção, os autores relataram que foi uma combinação de partição hidrofóbica e de interações eletrostáticas, uma vez que os testes de adsorção foram realizados em pH 7 e, nessas condições, a molécula de ivermectina fica carregada negativamente em solução, enquanto a superfície da argila organofílica fica carregada positivamente de acordo com o pH_{pzc} do material.

Recentemente, Shamsudin et al. (2023) investigaram a funcionalização de argila caulinita com cloreto de cetilpiridínio para remoção de diclofenaco e obtiveram 93.5% de remoção e capacidade de adsorção de 392 µg/g, nas condições ótimas. Os autores realizaram uma análise estérica do mecanismo de adsorção do fármaco utilizando um modelo físico estatístico para descrever a orientação molecular do DCF na superfície do adsorvente. A análise sugeriu adsorção farmacêutica multimolecular. Os resultados da caracterização indicaram que o mecanismo de interação do diclofenaco com a argila organofílica pode incluir forças de van der Waals, complexação química da superfície, forças hidrofóbicas, atração eletrostática, empilhamento π-π e ligações de hidrogênio.

A área superficial específica (SSA, do inglês *Specific Surface Area*) do adsorvente também é considerada um parâmetro chave de qualidade do material, já que a adsorção é um processo superficial. Por outro lado, como se sabe, este não é o único fator que determina a capacidade de adsorção do material. O tamanho e a forma dos poros, a química da superfície, o peso molecular e a polaridade dos contaminantes podem influenciar a separação. Maia et al. (2019) e De Andrade et al. (2020) observaram que a eficiência de adsorção da argila organofílica Spetrogel (SSA de 0.31 m²/g) foi superior quando comparada com a alguns tipos de carvão ativado, adsorvente convencional de elevada SSA.

De Andrade et al. (2020a) fizeram um estudo comparativo entre uma argila organofílica comercial, Spectrogel, e um carvão ativado de microgrãos (µGAC) quanto ao desempenho de adsorção do losartana potássica, anti-hipertensivo. 98% do losartana foi removido por adsorção sobre a argila Spectrogel, que foi mais eficaz que o carvão ativado. Com relação a variação de pH do meio, o efeito foi insignificante. Os autores afirmaram que isto pode estar ligado à carga superficial altamente negativa do Spectrogel, que se verificou não ser perturbada sob diferentes valores de pH através de medições do potencial zeta. Outra constatação interessante realizada pelos autores foi a de que a química da superfície foi um fator fundamental na adsorção do fármaco, superando inclusive as excelentes propriedades superficiais exibidas pelo carvão ativado (maior grau de microporosidade

e uma área superficial mais de 4.000 vezes maior que o Spectrogel). O peneiramento molecular pode afetar a adsorção carvão devido à dificuldade de moléculas grandes, como a de losartan, dificultando o acesso os microporos dentro da superfície mais interna do μ GAC. Por outro lado, a argila organofílica, macroporosa, possui um ambiente orgânico formado pela conglomeração de moléculas de surfactante DMA na camada intermediária e na superfície da argila. Assim, a superfície mineral atua como um adsorvente tradicional, enquanto a fase orgânica pode se comportar como um meio de partição, ou seja, um sumidouro tipo solvente para o contaminante. Desse modo, a capacidade máxima de adsorção de Langmuir foi de 0,0820 mmol/g para Spectrogel e 0,0441 mmol/g para μ GAC. Em contraste com o Spectrogel, o μ GAC ofereceu cinética mais lenta e menor eficiência de remoção, apesar de sua maior área superficial e porosidade.

A força iônica também influencia a magnitude da adsorção de produtos farmacêuticos. A presença de eletrólitos em solução, condição que se aproxima do contexto real de contaminação, pode influenciar tanto na espontaneidade quanto na viabilidade da sorção na sorção de fármacos por argilas organofílicas. Guégan et al., (2020) buscaram compreender a adsorção e possível dessorção de diversos fármacos em argilas organofílicas catiônicas e não iônicas na presença de eletrólitos. Para compreender o impacto da força iônica, seis produtos farmacêuticos de diferentes naturezas foram avaliados: amoxicilina, norfloxacin, sulfametoxazol, trimetoprim, metoprolol e carbamazepina. Eles destacaram que na presença de eletrólitos (NaCl na concentração de 1×10^{-2} mol/L), ambas as argilas organofílicas sintetizadas mostraram uma diminuição em suas eficiências de remoção. Essa diminuição foi atribuída a dois fatores principais (i) um efeito de competição entre os sais e a superfície organofílica das argilas para os produtos farmacêuticos, e (ii) uma mudança notável nas propriedades da solução aquosa na presença do sal, que pode diminuir o caráter hidrofóbico dos compostos orgânicos. Em contraste, o Na-Mt, montmorilonita não modificada, mostrou uma clara melhoria nas capacidades de adsorção na presença de NaCl. Vale salientar também que a argila não iônica foi o material mais polivalente para a remoção dos diversos produtos farmacêuticos, uma vez que apresenta um caráter duplo de hidrofobicidade e hidrofobicidade.

Imanipoor, Mohammadi e Dinari (2021) também avaliaram a influência da força iônica e perceberam que a elevação da concentração de sal causou pequenas alterações na redução da remoção de azitromicina (AZM) com argilas organofílicas. Eles observaram que os sítios ativos dos adsorventes são bloqueados com íons inorgânicos e as moléculas AZM não conseguem se ligar aos adsorventes, causando uma ligeira diminuição na eficiência de remoção.

Outro fator que pode influenciar na capacidade de adsorção das argilas organofílicas é a presença de uma contaminação multicomponentes. O espaço hidrofóbico criado, principalmente, pela presença de cátions orgânicos advindos de surfactantes atua como um meio de partição aos contaminantes orgânicos presentes. Assim, eventos de

adsorção inespecífica são recorrentes e podem influenciar na capacidade de sorção para determinados contaminantes. Alguns autores avaliaram aspectos de sorção competitiva.

De Oliveira et al. (2018) prepararam argilas organofílicas catiônica e não iônica para investigar a sorção de antibióticos (amoxicilina, sulfametoxazol e trimetoprim). Eles avaliaram a adsorção individual e competitiva dos fármacos em pH = 6,5. Eles concluíram que a carga elétrica dos produtos farmacêuticos governa principalmente o grau de adsorção, enquanto que o carácter hidrofóbico desempenhou um papel secundário, mas parece melhorar as quantidades adsorvidas. A argila organofílica não iônica demonstrou uma maior versatilidade na adsorção tanto em adsorção individual quanto em condições de mistura. A competição levou a uma diminuição da afinidade do AMX na presença de outras moléculas. Por outro lado, tanto o SMX quanto o TRI foram facilmente adsorvidos mesmo em mistura. Os autores indicaram que isto pode estar relacionado com uma possível associação destas duas espécies acrescentando um efeito sinérgico. Martínez-Costa et al. (2018), no entanto, chegaram a uma conclusão diferente ao investigar a sorção competitiva de AMX e SMX em uma argila organofílica sintetizada com HDTMA. A sorção competitiva de SMX-TMP, em pH = 7, foi antagônica, ou seja, a presença de um antibiótico afetou a sorção do outro. A sorção de SMX foi reduzida em até 43,4% pela presença de TMP, enquanto a presença de SMX diminuiu a sorção de TMP em até 29,6%. Eles explicaram que esse comportamento pode ser atribuído ao fato de tanto SMX quanto TMP terem sido sorvidos nos mesmos locais de sorção e por um mecanismo semelhante, o de partição hidrofóbica.

Ghemit et al. (2019) modificaram argila bentonita com três diferentes concentrações de brometo de cetiltrimetilamônio (0,5, 1 e 2CTC). Os adsorventes foram testados quanto à sua capacidade de remover diclofenaco (DIC) e ibuprofeno (IBU), de forma individual e em mistura. A argila organofílica com maior carregamento de surfactante (2CECRB) foi a mais eficaz na remoção de ambos os fármacos, atingindo capacidades máximas de adsorção de 600,6 mg/g para DIC e de 194,9 mg/g para IBU. Ao testarem a adsorção competitiva, o sistema atingiu capacidades máximas de 188,6 e 83,4 mg/g, respectivamente. Isso mostrou que há uma competição significativa pela adsorção entre os fármacos, ocasionando uma diminuição considerável na capacidade de adsorção, uma vez que eles competem pelos mesmos locais de adsorção. Ambos os fármacos foram particionados na fase orgânica do espaço intercamada modificado pelo surfactante.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Argilas organofílicas são materiais promissores para a remoção de contaminantes emergentes, especialmente fármacos. A organofiliação de argilas naturais, destacando-se as esmectitas, possibilita um aumento significativo na capacidade de adsorção de contaminantes. No entanto, diversos fatores exercem influência nesse processo de remoção. A quantidade e o tipo de modificador orgânico utilizado são variáveis cruciais, pois

impactam diretamente nas propriedades e na química de superfície da argila organofílica. Além disso, as condições do meio, como pH, força iônica, concentração e presença de outros contaminantes, também desempenham um papel fundamental durante o tratamento.

Experimentos em batelada desempenham um papel relevante, fornecendo informações sobre a viabilidade da remoção do fármaco pelo adsorvente. No entanto, é importante salientar que experimentos de adsorção em condições dinâmicas são essenciais para avaliar a eficácia desses materiais em aplicações de escala industrial ou em campo. Em situações práticas, sistemas de adsorção em modo contínuo são empregados para tratar volumes substanciais de água e, por isso, a aplicação desses materiais deve ser estudada. Detalhes mais aprofundados sobre os aspectos práticos desse tema serão abordados em um próximo capítulo.

REFERÊNCIAS

ANTONELLI, R.; POINTER MALPASS, G. R.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Adsorption and in-situ electrochemical regeneration in a clay-packed continuous reactor for the removal of the antibiotic sulfamethoxazole. **Separation and Purification Technology**, v. 330, p. 125290, 2024. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2023.125290. Acesso em: 4 dez. 2023.

ARIA, M.; CUCCURULLO, C. Bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. **Journal of Informetrics**, v. 11, n. 4, p. 959–975, 2017. DOI: 10.1016/j.joi.2017.08.007.

CAI, K. et al. Removal of natural hormones in dairy farm wastewater using reactive and sorptive materials. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 1–9, 2013. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.088.

DE ANDRADE, J. R. et al. Performance of organoclay in adsorptive uptake of antihypertensive losartan potassium: A comparative batch study using micro-grain activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, 2020a. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103562.

DE ANDRADE, J. R. et al. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, 2020b. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113427.

DE BELLIS, N. **Bibliometrics and citation analysis: from the science citation index to cybermetrics**. Scarecrow press, 2009.

DE OLIVEIRA, T. et al. Use of a clay mineral and its nonionic and cationic organoclay derivatives for the removal of pharmaceuticals from rural wastewater effluents. **Chemosphere**, v. 259, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127480.

DE OLIVEIRA, T. et al. Competitive Association of Antibiotics with a Clay Mineral and Organoclay Derivatives as a Control of Their Lifetimes in the Environment. **ACS Omega**, v. 3, n. 11, p. 15332–15342, 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b02049.

DE OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R. Coupled Organoclay/Micelle Action for the Adsorption of Diclofenac. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 18, p. 10209–10215, 2016. DOI: 10.1021/acs.est.6b03393.

- DE OLIVEIRA, T. et al. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 558–566, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.001.
- DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 8–24, 2008. DOI: 10.1016/j.clay.2008.02.006.
- FARAJFAED, S. et al. Granular silica pillared clay for levofloxacin and gemifloxacin adsorption from aqueous systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106306.
- GHEMIT, R. et al. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 520–529, 2019. DOI: 10.1016/J.GSD.2019.02.004. Acesso em: 4 dez. 2023.
- GUÉGAN, R. Organoclay applications and limits in the environment. **Comptes Rendus Chimie**. Elsevier Masson SAS, 2019. DOI: 10.1016/j.crci.2018.09.004.
- GUÉGAN, R. et al. Tuning down the environmental interests of organoclays for emerging pollutants: Pharmaceuticals in presence of electrolytes. **Chemosphere**, v. 239, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124730.
- GUÉGAN, R.; LE FORESTIER, L. Performance evaluation of organoclays for the amoxicillin retention in a dynamic context. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126859.
- HAWASH, H. B. et al. Occurrence and spatial distribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment, their characteristics, and adopted legislations. **Journal of Water Process Engineering**. 2023. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103490.
- IMANIPOOR, J.; MOHAMMADI, M.; DINARI, M. Evaluating the performance of L-methionine modified montmorillonite K10 and 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized magnesium phyllosilicate organoclays for adsorptive removal of azithromycin from water. **Separation and Purification Technology**, v. 275, 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119256.
- LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay mineral-organic interactions. *In*: **Developments in Clay Science**. Elsevier, 2013, v. 5, p. 435-505. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00015-8.
- LEE, S. et al. Organoclays as Variably Permeable Reactive Barrier Media to Manage NAPLs in Ground Water. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 138, n. 2, p. 115–127, 2011. DOI: 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000572.
- MAIA, G. S. et al. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 345, p. 140–150, 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.12.097.
- MARTÍNEZ-COSTA, J. I. et al. Antagonistic, synergistic and non-interactive competitive sorption of sulfamethoxazole-trimethoprim and sulfamethoxazole cadmium (ii) on a hybrid clay nanosorbent. **Science of The Total Environment**, v. 640–641, p. 1241–1250, 2018. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.399. Acesso em: 4 dez. 2023.

NASSRI, I. et al. Occurrence, pollution sources, and mitigation prospects of Antibiotics, anti-inflammatories, and endocrine disruptors in the aquatic environment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 20, p. 100878, 2023. DOI: 10.1016/j.enmm.2023.100878.

NIPPES, R. P. et al. Removal of ivermectin from aqueous media using commercial, bentonite-based organophilic clay as an adsorbent. **Clay Minerals**, v. 57, n. 1, p. 21–30, 2022. DOI: 10.1180/clm.2022.16.

SHAMSUDIN, M. S. et al. Characterization, evaluation, and mechanism analysis of the functionalization of kaolin with a surfactant for the removal of diclofenac from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 465, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142833.

SPAOLONZI, M. P.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. C. A. Adsorption of antibiotic cefazolin in organoclay fixed-bed column: characterization, mathematical modeling, and DFT-based calculations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 21, p. 31646–31658, 2022. DOI: 10.1007/s11356-022-18568-6.

STYSZKO, K. et al. Preliminary selection of clay minerals for the removal of pharmaceuticals, bisphenol A and triclosan in acidic and neutral aqueous solutions. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 10, p. 1134–1142, 2015. DOI: 10.1016/j.crci.2015.05.015.

SUN, K. et al. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 567–574, 2017a. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.038.

SUN, K. et al. Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 1128–1136, 2017b. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.057.

THANHMINGLIANA; TIWARI, D. Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 364–373, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.102.

UNITED NATIONS. **TRANSFORMING OUR WORLD: THE 2030 AGENDA FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT**. New York.

ZHANG, L. et al. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 484, p. 118–129, 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.07.055.

ZHAO, Q. et al. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. **Applied Clay Science**, v. 142, p. 2–20, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2016.11.024.

REMOÇÃO DE METAMIZOL DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Data de aceite: 26/01/2024

Karoline Maragno Benedet

Maria Alice P. Cechinel

RESUMO O fármaco Metamizol, popularmente conhecido como Dipirona, é um analgésico, antipirético e antirreumático amplamente utilizado devido a seu baixo custo e extensa gama de aplicações. Sua larga aplicação fez com que, nos últimos anos, sua presença fosse detectada em corpos hídricos em concentrações na faixa do $\mu\text{g/L}$. Os tratamentos convencionais para tratamento de águas não são eficientes para esse composto, fazendo-se necessária a utilização de tecnologias avançadas de tratamentos de águas, como, por exemplo, a adsorção. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção de Metamizol de soluções aquosas por adsorção utilizando carvão ativado comercial em pó. O carvão foi caracterizado através de técnicas de BET e pH de ponto de carga zero (pHPCZ), características do material essenciais ao processo de adsorção. A cinética de adsorção foi descrita realizando-se a comparação entre os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Os modelos de isotermas de equilíbrio aplicados aos dados experimentais foram os de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin. Para a análise de BET obteve-se uma área superficial de $851,4 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros de $0,6659 \text{ cm}^3/\text{g}$, e ponto de carga zero de 7,11, o que sugere uma favorável relação eletrostática e alta viabilidade do processo adsorptivo. A eficiência de remoção foi avaliada em sistema batelada, utilizando concentrações de 100 mg/L de Metamizol e carvão ativado com uma razão de $0,5 \text{ g/L}$ e pH natural da solução. Obteve-se uma remoção máxima de 75%, com tempo de equilíbrio de 180 min. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção do Metamizol por carvão ativado e o modelo isotérmico que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo proposto por Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de 334 mg/g . Com estes resultados é possível concluir que o processo de adsorção de Metamizol por carvão ativado em pó é eficiente para a remoção desse fármaco de águas contaminadas.

PALAVRAS-CHAVE Metamizol · Dipirona sódica · Adsorção · Carvão Ativado · Cinética · Isoterma

1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas, uma nova classe de contaminantes de águas, denominada de poluentes emergentes, tem sido relatada em diversos estudos. Esses contaminantes são descritos como novos produtos químicos sem status regulatório e cujos efeitos na saúde humana, no meio-ambiente e nos ambientes aquáticos são pouco conhecidos [9].

Estes poluentes podem chegar ao meio ambiente por diferentes fontes e incluem metais, fármacos, pesticidas, ftalatos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e desreguladores endócrinos [9,41]. Os produtos farmacêuticos são considerados importantes poluentes emergentes, uma vez que sua ocorrência em águas vem sendo amplamente registradas no mundo todo [50].

A presença de compostos farmacêuticos nas águas superficiais é atribuída, principalmente, a produtos de higiene pessoal, resíduos da indústria farmacêutica, resíduos hospitalares e drogas terapêuticas. Esses compostos não são totalmente metabolizados por organismos vivos ou são eliminados incompletamente nas estações de tratamento de águas [37,50,51]. Além disso, entre 30 a 90% das doses de antibiótico administradas em seres vivos podem ser excretadas como composto parental não metabolizado na urina ou nas fezes [24]. A ocorrência destes poluentes em água potável é uma preocupação de saúde pública, uma vez que podem alterar características que estas águas apresentam e interferir nos organismos vivos locais [38]. Diversos estudos foram realizados no Brasil, Inglaterra, Holanda, Estados Unidos, Áustria, Grécia, Itália, Espanha, Suíça, e Alemanha sobre a ocorrência de compostos farmacêuticos em ambientes aquáticos e mais de 80 tipos de compostos foram detectados em esgotos, águas superficiais e subterrâneas, em níveis de $\mu\text{g/L}$ [20]. A Figura 1 apresenta as origens e caminhos dos produtos farmacêuticos nos ambientes terrestre e aquático.

Inúmeras são as formas de como os medicamentos podem ser excretados ao meio ambiente. A fonte majoritária destes poluentes, contudo, vem dos resíduos hospitalares, industriais, domésticos, de animais e também da aquicultura, tendo como principal destino as águas residuais urbanas que são posteriormente tratadas em estações de tratamento de esgoto antes de entrarem em contato com águas superficiais e lençóis freáticos [27]. Outra grande fonte de contaminação são medicamentos desperdiçados e entregues em farmácias, pois quando não utilizados podem ser incorretamente descartados no lixo doméstico e posteriormente dispostos em aterros sanitários sem passar por qualquer tipo de tratamento [38]. Embora grande parte dos efluentes contendo poluentes emergentes sejam tratados, pesquisas relatam que os processos são ineficientes nas estações de tratamento de esgoto, o que permite a chegada destes compostos ativos no meio ambiente.

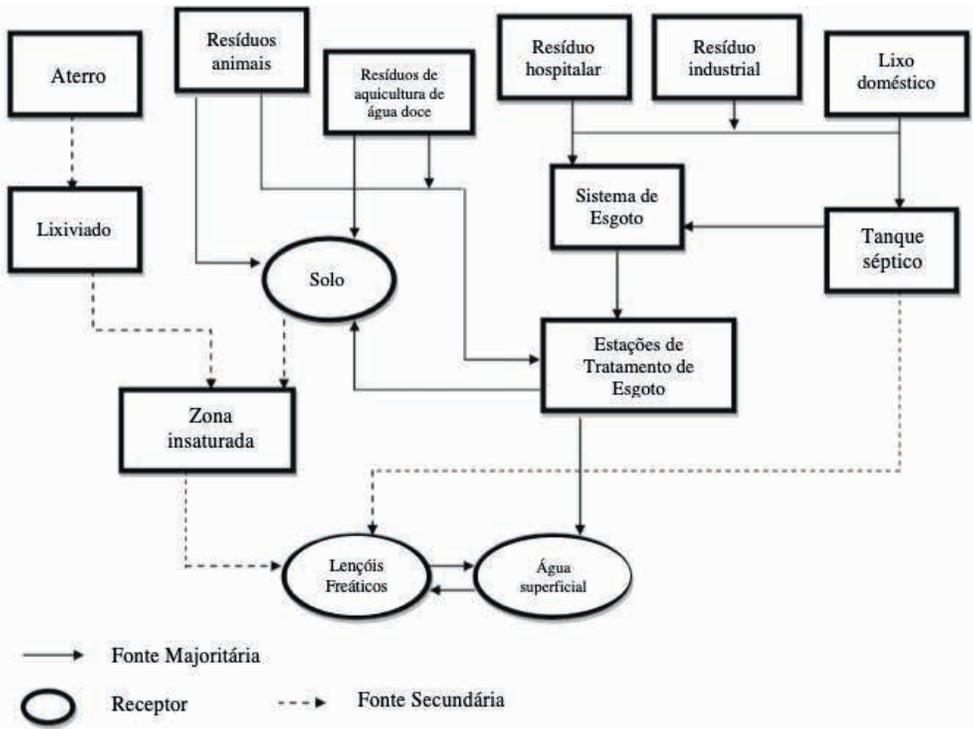


Figura 1. Potenciais fontes de produtos farmacêuticos no ambiente.

Fonte: Adaptado de Li (2014) [27].

O Metamizol, amplamente conhecido como dipirona sódica, é um medicamento altamente popular em alguns países da Europa, América do Sul e África, apesar de ter sido banido da América do Norte devido a alguns potenciais efeitos colaterais e pela possibilidade de contaminação do meio ambiente [5,3]. É um agente terapêutico largamente utilizado como analgésico, antipirético e antirreumático, e utilizado também em hospitais em tratamentos pós-operatórios [10,46]. Por ser uma pró-droga, após sua ingestão oral, a dipirona é hidrolisada espontaneamente no líquido gástrico e absorvida como 4-metilaminoantipirina (4-MAA), seu principal metabólito. Diversas reações enzimáticas ocorrem convertendo o 4-MAA em vários outros metabólitos [11,36]. Por ser um medicamento vendido sem prescrição médica, é altamente utilizado em hospitais por ter um baixo custo e uma ampla gama de aplicações [38]. Por esse motivo, concentrações de Metamizol entre 0,24 e 8,25 $\mu\text{g/L}$ foram encontradas em águas na Espanha; na Alemanha, concentrações de seus metabólitos entre 20 a 939 ng/L foram detectadas [47,19]. Embora águas residuais não tratadas que contenham dipirona possam permear ambientes aquáticos, as informações sobre a toxicidade do medicamento para organismos aquáticos são escassas. No entanto, há estudos relatando efeitos relacionados, principalmente, a danos ao DNA, podendo atingir até mesmo níveis estruturais em organismos aquáticos [33].

Uma vez que compostos farmacêuticos muitas vezes são resistentes à degradação biológica e mantêm sua estrutura química por tempo suficiente para causar efeitos adversos e considerando-se o possível impacto do Metamizol no meio ambiente, é evidente a importância de estudos sobre a remoção deste poluente emergente de águas residuais. E considerando que as estações de tratamento de águas convencionais não são eficientes para estes compostos, novas metodologias de tratamento devem ser implementadas [1].

Atualmente, há vários métodos utilizados para remoção de poluentes de águas, tais como processo biológico (tratamento de lodo ativado), oxidação por cloração e ozonização, filtração por membrana e adsorção [6]. Dentre os tratamentos citados, a adsorção é considerada a técnica mais promissora para remoção de poluentes, pois não há subprodutos resultantes do processo e tanto a água quanto o adsorvente podem ser reciclados/reutilizados [1]. A escolha do adsorvente, no entanto, deve levar em consideração a eficácia na remoção do composto desejado, a facilidade de obtenção do material adsorvente e o seu custo [7].

A adsorção com carvão ativado é amplamente conhecida como uma tecnologia eficiente para o tratamento de sistemas aquosos, de modo que a purificação de águas é a principal aplicação deste adsorvente. O carvão ativado é uma preparação de carvão com alta área superficial com alta capacidade de reter superficialmente diferentes tipos de compostos e é normalmente produzido por decomposição térmica de material carbonáceo, seguido de ativação com vapor ou dióxido de carbono em altas temperaturas (700-1100°C) [40]. O uso de carvão ativado como adsorvente possui diversas vantagens, tais como o baixo custo, segurança e de facilidade de operação, possibilidade de regeneração do carvão, a não geração de compostos tóxicos ou farmacologicamente ativos, além de os carvões ativados já serem indicados na literatura como altamente capazes para a adsorção de fármacos [37,41,48]. Diversos estudos já relataram a eficiência do carvão ativado na remoção de fármacos da água, Prigol (2018) obteve uma remoção de 80,3% ao adsorver Diclofenaco de sódio utilizando carvão ativado comercial granular e Silva (2012) obteve uma eficiência de mais de 90% ao estudar a adsorção de uma mistura de antibióticos (Ampicilina, Amoxicilina, Cefalexina e Ciprofloxacina), utilizando carvão ativado obtido da casca de coco da baía [34,43].

Embora o uso de carvão ativado para o tratamento de águas seja amplamente conhecido, verificou-se, com base nos trabalhos até hoje publicados na literatura, que estudos de adsorção de Metamizol por carvão ativado são raros ou inexistentes. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo estudar a remoção do medicamento Metamizol de águas usando carvão ativado comercial como adsorvente.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais e Reagentes

O Metamizol (Figura 2) utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi adquirido junto a Sigma-Aldrich (Lote: LRAC2806). Uma solução mãe de 200 mg/L foi preparada dissolvendo-se o Metamizol em água ultrapura. Esta solução foi mantida em refrigeração e utilizada posteriormente para a preparação das soluções dos ensaios através de diluição em água ultrapura.

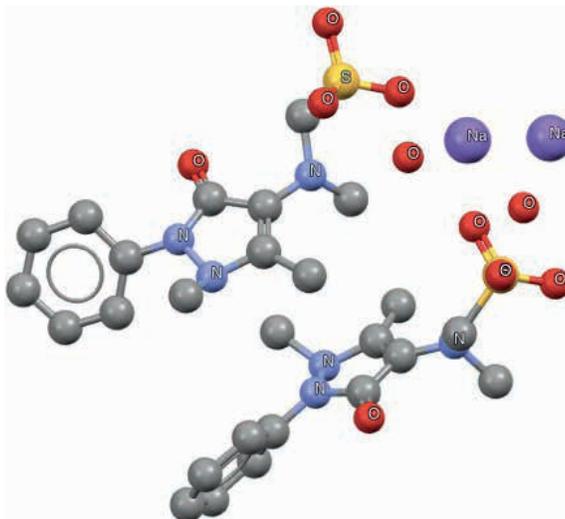


Figura 2. Estrutura molecular da dipirona sódica.

Fonte: Adaptado de SALIHÍ (2018) [43].

O carvão ativado em pó utilizado nesse trabalho foi disponibilizado através do Laboratório de Orgânica da Dublin City University (DCU), com tamanho de partícula de 20 a 80 mesh.

2.2 Caracterização do sólido adsorvente

A caracterização textural da amostra de carvão ativado em pó foi realizada através da técnica de BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), com o intuito de obter valores de área superficial do material e volume de poros, utilizando equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1200e.

Para a determinação do pH de ponto de carga zero do carvão ativado utilizou-se metodologia adaptada de Babic et al. (1999) [4]. Aproximadamente 0,15 g de carvão ativado foram colocados em contato com 50 mL de solução de NaCl 0,01M em diferentes pH (entre 2 e 12, ajustados com soluções 0,1 M de HCl e NaOH) em erlenmeyers de 250 mL. Os

frascos erlenmeyer foram postos sob agitação a 300 oscilações/min em Mesa agitadora para frascos Stuart Scientific - SF1, durante 24 h em temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$). Decorrido o tempo estabelecido, as amostras foram filtradas com filtro de Nylon $0.45\text{ }\mu\text{m}$ Supelco Analytical, e o pH final de cada solução foi medido com pHmetro digital de bancada 3505 Jenway. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Os resultados de pH inicial e final foram plotados em um gráfico de pH final *versus* pH inicial e o Ponto de Carga Zero analisado graficamente, no qual é tido como o ponto em que o pH é neutro na superfície do material (o intervalo do pH da solução se mantém constante). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Orgânica da Dublin City University – DCU.

2.3 Determinação de Metamizol em solução por HPLC

A determinação da concentração de Metamizol presente em solução, foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O equipamento utilizado foi um sistema Agilent Technologies 1200 series, com coluna cromatográfica do modelo Eclipse XDB – C18 ($4,6 \times 250\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$) e detector UV com comprimento de onda 210 nm . O fluxo foi de $1,5\text{ L/min}$ utilizando como fase móvel 55% de Acetonitrila e 45% de água e temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A curva de calibração foi obtida utilizando-se soluções de Metamizol em diferentes concentrações (70, 120, 140, 160, 180 e 200) mg/L. A partir da curva de calibração, todas as amostras foram analisadas em sistema HPLC, e as concentrações finais obtidas a partir da integração dos picos obtidos no cromatograma e pela equação da reta.

2.4 Avaliação do efeito da concentração de carvão ativado

Com o intuito de avaliar o efeito da concentração de carvão ativado na remoção de Metamizol de soluções aquosas, foram utilizadas diferentes concentrações de carvão ativado (0,5; 1; 2; 4; 6; 8 e 9 g/L) em 5 mL de solução de Metamizol com concentração de 10 mg/L. Nesta etapa, as amostras foram postas sob agitação a 500 oscilações/min em uma Mesa agitadora para frascos Stuart Scientific - SF1, por 24 h à temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$). Após o tempo estipulado, as amostras foram filtradas em filtro de Nylon $0,22\text{ }\mu\text{m}$ e analisadas em HPLC. Os pHs iniciais e finais de cada amostras foram determinados utilizando-se um pHmetro digital de bancada 3505 Jenway. Todas as amostras foram realizadas em duplicata.

2.5 Cinética de Adsorção

O efeito do tempo de contato entre o Metamizol e o carvão ativado no sistema foi investigado através de ensaios em pH natural da solução. Os ensaios foram conduzidos em

batelada, em erlenmeyers de 5 mL, e a concentração de Metamizol em solução foi de 200 mg/L. Em seguida, adicionou-se carvão ativado numa razão de 0,5 g/L. As soluções foram mantidas em agitação a 500 oscilações/min e temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$) variando o tempo de contato em intervalos de tempo pré-determinados entre 1 e 240 minutos. Após o intervalo de tempo, a fase sólida foi separada da fase líquida por filtragem utilizando-se filtro de Nylon $0,22\ \mu\text{m}$. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, e o pH inicial e final das soluções foram medidos utilizando-se um pHmetro digital de bancada 3505 Jenway. As amostras foram posteriormente analisadas em HPLC para determinação da concentração residual de Metamizol em solução.

Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados para este estudo. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898) [25], é baseado na capacidade sólida e é descrito por (Equação 1):

$$q_t = q_{eq}[1 - e^{-K_1 t}] \quad (1)$$

onde q_t é a quantidade de adsorvato na fase sólida no tempo t (mg/g), q_{eq} é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), K_1 é a constante da taxa do modelo de pseudo-primeira ordem (1/h) e t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (h).

O modelo de pseudo-segunda ordem [21], é expresso por (Equação 2):

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 \cdot K_2 \cdot t}{1 + K_2 \cdot q_{eq} \cdot t} \quad (2)$$

na qual K_2 é a constante da taxa do modelo de pseudo-segunda ordem (g/mg.h).

2.6 Isotermas de Adsorção

A investigação do equilíbrio de adsorção entre o Metamizol e o carvão ativado no sistema foi feita através de ensaios em batelada, variando a concentração de Metamizol em solução numa faixa entre 70 e 200 mg/L em temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$). A concentração de carvão utilizada foi de 0,5 g/L, o pH foi o natural da solução de Metamizol, a agitação foi 500 oscilações/min e tempo de contato foi de 240 minutos. Finalizado o ensaio, as amostras foram filtradas em filtro de Nylon $0,22\ \mu\text{m}$ e posteriormente analisadas em HPLC para determinação da concentração residual de Metamizol em solução.

Para cada amostra foi calculada a quantidade de Metamizol adsorvida segundo a curva de calibração. Neste estudo, as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Temkin foram ajustadas aos dados de equilíbrio.

A equação isotérmica de Langmuir (1918) [26], expressa pela Equação 3, exige para sua aplicabilidade uma monocamada na superfície do adsorvente:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{C_{eq} + K_L} \quad (3)$$

onde q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no carvão ativado no equilíbrio (mg/g), C_{eq} representa a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio (mg/L), K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L/mg) e $q_{máx}$ é a constante de capacidade máxima de adsorção (mg/g).

A isoterma empírica de Freundlich (1906) [17], é expressa pela Equação 4:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

na qual K_F é a constante de adsorção de Freundlich (L/mg) e n o fator de heterogeneidade.

O modelo de Redlich-Peterson (1959) [35], é outro modelo matemático utilizado para caracterizar processos de adsorção, representado por (Equação 5):

$$q_{eq} = \frac{K_{RP} \cdot C_{eq}}{1 + a_{RP} \cdot C_{eq}^c} \quad (5)$$

onde K_{RP} é a constante de adsorção de Redlich-Peterson (L/mg), a_{RP} o coeficiente de afinidade (L/mg) e c o fator de heterogeneidade.

A isoterma de Sips (1950) [44], representa a junção dos modelos de Langmuir e Freundlich, expresso por (Equação 6):

$$q_{eq} = \frac{K_{LF} \cdot q_m \cdot C_{eq}}{1 + K_{LF} \cdot C_{eq}^s} \quad (6)$$

onde K_{LF} é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (L/mg), e s o fator de heterogeneidade.

O modelo de Temkin (1941) [45], representado pela Equação 7, é caracterizada pela distribuição uniforme de energias de ligação.

$$q_{eq} = \frac{RT}{t} \ln EK \frac{C}{T} \frac{C}{eq} G \quad (7)$$

onde K_T é a constante de equilíbrio de ligação (L/mg), t é o calor de adsorção, R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol) e T é a temperatura (K).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do sólido adsorvente

A amostra de carvão ativado, com granulometria entre 20 e 80 mesh, teve sua área específica e volume de poros obtidos através do método BET, apresentando valores de 851,4 m²/g e 0,6659 cm³/g, respectivamente. Comparando-se o valor obtido para a amostra aos apresentados na Tabela 1, que apresenta alguns dados da literatura, observa-se que

a área superficial para o carvão ativado comercial obtida neste trabalho está dentro da faixa de carvões ativados comerciais, que varia de 800 a 1000 m²/g [34], e é ainda maior que a área obtida em diversos outros trabalhos encontrados na literatura. Ao comparar o volume total de poros obtido neste trabalho (0,6659 cm³/g) com o valores obtidos por Linhares (2016) de 0,2200 cm³/g e Feroldi (2017) de 0,3278 cm³/g [28,12], percebe-se que o volume total de poros do carvão ativado comercial deste trabalho é também muito maior que os valores obtidos em algumas literaturas. Há indicativos que quanto maior for a área superficial e o volume total de poros do adsorvente, maiores são as chances de uma remoção efetiva de fármacos em solução aquosa [34]. Devido a isso, o carvão ativado comercial pode ser considerado um potencial adsorvente para a remoção de Metamizol.

Adsorvente	Área Superficial (m²/g)	Referência
	644,0	[34]
	1053,0	[8]
Carvão ativado	618,7	[42]
comercial	603,2	[12]
	700,0	[49]
	851,4	Este trabalho

Tabela 1. Área superficial de carvões ativados encontrados na literatura.

O pH de ponto de carga zero (pHPCZ) é uma análise importante para materiais adsorventes uma vez que os sítios de ligação de um carvão ativado podem apresentar cargas positivas ou negativas de acordo com o pH da solução, devido à dissociação ou adsorção de íons da solução [30,31]. O pHPCZ corresponde ao ponto em que a carga superficial total líquida será nula, e, dessa forma, quando o pH da solução for menor que o pHPCZ ocorrerá uma atração entre a superfície do carvão e ânions presentes em solução e, quando pH da solução for maior que o pHPCZ, a atração ocorrerá com os cátions em solução [39]. A Figura 3 apresenta os dados obtidos para a determinação do pHPCZ do carvão ativado em pó utilizado como sólido adsorvente neste estudo.

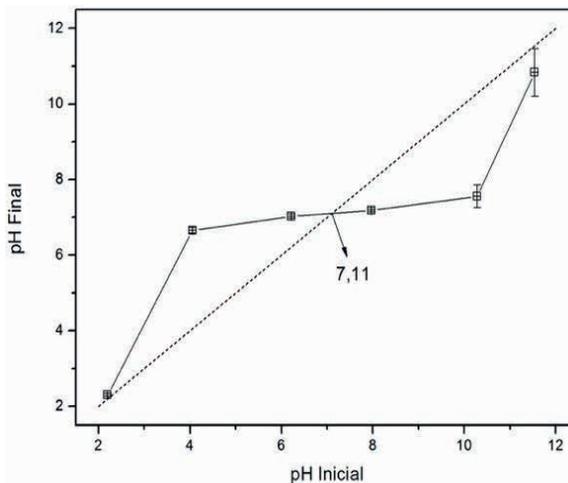


Figura 3. Curva de pH de ponto de carga zero (pHPCZ) do carvão ativado em pó.

Observa-se que o pH_{PCZ} obtido para a amostra de carvão ativado foi de 7,11 e nesta faixa onde não há variação do pH o carvão se comporta como um tampão. Em seu estudo, Freire (2017) [16], obteve um pH para o carvão ativado de 7,2, e Menezes (2017) [32] obteve um pH de 6,78 para o carvão ativado comercial, ambos resultados muito próximos ao obtido neste trabalho. Desta forma pode-se aferir que em situações onde o pH da solução for maior que 7,11, o carvão ativado utilizado neste estudo tende a apresentar carga superficial negativa, favorecendo a adsorção de cátions; e em pH menor que 7,11 o carvão apresenta cargas positivas, favorecendo a adsorção de contaminantes aniônicos [16]. O pH natural da solução de Metamizol possui um valor de 6,40, apresentando caráter aniônico em solução, sendo assim viabilizada a adsorção por carvão ativado.

3.2 Determinação da concentração de Metamizol em solução

A quantificação de Metamizol em solução, antes e após os ensaios de adsorção, foi determinada pelo método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). O equipamento utilizado foi um sistema Agilent Technologies 1200 series, e detector UV com comprimento de onda de 210 nm. A curva analítica de calibração foi construída utilizando soluções com concentrações conhecidas de Metamizol variando de 70 a 200 mg/L e as áreas respectivas obtidas no HPLC. A Figura 4 apresenta a equação da reta obtida com ajuste linear, com fator de correlação $R^2 = 0,9877$, dada pela Equação 8:

$$A = 20.115C + 98.589 \quad (8)$$

onde A corresponde a Área total do pico correspondente ao Metamizol medida por HPLC e C a concentração de Metamizol em solução (mg/L). Ao realizar-se a validação da

curva de calibração, obteve-se um limite de detecção para a área dos picos de Metamizol de 366,488 e para a concentração de 13,318.

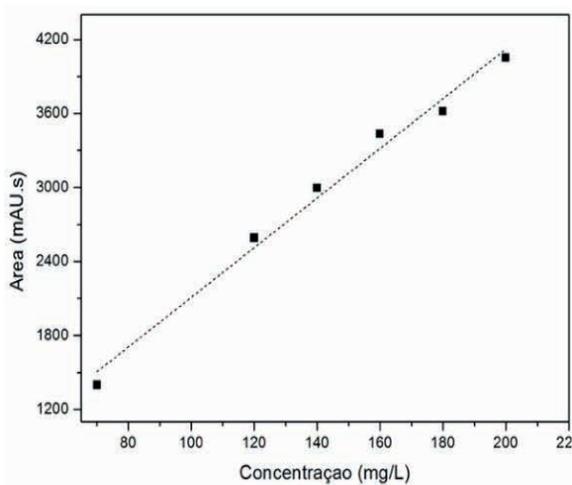


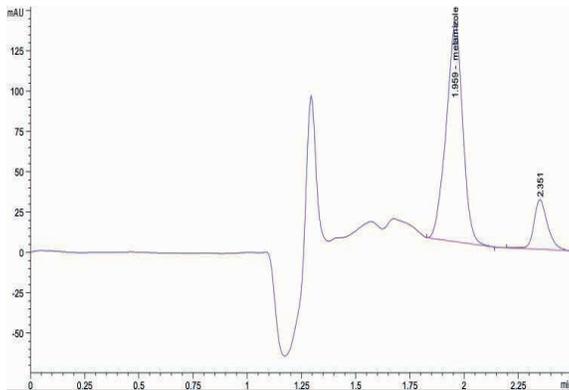
Figura 4. Curva de calibração do Metamizol.

3.3 Influência da concentração de carvão ativado na adsorção de Metamizol

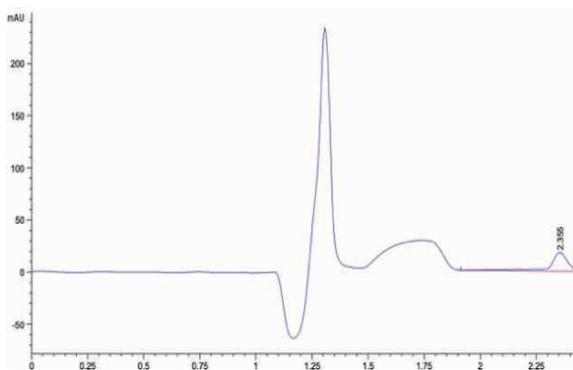
A influência da concentração de carvão ativado em pó na adsorção do Metamizol foi investigada com soluções de 10 mg/L de Metamizol. O pH da solução não foi ajustado, mantendo-se o pH natural da solução, em torno de 6,40. A Figura 5 apresenta os picos de concentração de Metamizol obtidos antes e após o processo de adsorção com 0,5 g/L de carvão ativado.

Analisando-se os cromatogramas, observa-se que o pico referente ao Metamizol se encontra em um tempo de retenção de aproximadamente 1.9 min. Na Figura 5a o Metamizol apresenta um pico com área de 716.80 mAU.s, enquanto na Figura 5b nenhum pico de Metamizol foi detectado. Com base nestes dados, conclui-se que todo o medicamento foi adsorvido pelo carvão ativado, apresentando a mesma eficiência que concentrações maiores de carvão de 1 a 9 g/L.

A partir dos resultados apresentados, optou-se por aumentar a concentração de Metamizol para 100 mg/L nos ensaios posteriores e manter a concentração de carvão ativado em pó com razão de 0,5 g/L, a fim de identificar a capacidade máxima de adsorção do Metamizol pelo carvão ativado. Interessante destacar que as concentrações de Metamizol em solução relatadas na literatura são de até 8,25 $\mu\text{g/L}$, isso significa que o carvão seria bastante efetivo em uma solução real.



(a)



(b)

Figura 5. Cromatogramas de Metamizol com concentração de 10 mg/L antes do processo de adsorção (a) e após o processo de adsorção com 0,5 g/L de carvão ativado (b) por 24h.

3.4 Ensaios cinéticos de adsorção de Metamizol

A cinética de adsorção deve ser investigada para descrever o perfil de adsorção, determinando-se o tempo de equilíbrio e elucidando-se o mecanismo do processo, como a velocidade em que as moléculas são adsorvidas e quão resistentes são à transferência de massa na partícula do adsorvente, e informações sobre causas que afetam essas reações [29]. A Figura 6 apresenta os resultados dos ensaios cinéticos de adsorção de Metamizol com carvão ativado.

Observa-se que a cinética ocorre rapidamente nos primeiros 5 minutos de ensaio, havendo uma elevada taxa de adsorção, que pode estar relacionada à adsorção nos poros externos do adsorvente, devido a grande disponibilidade de sítios vazios no início do experimento [13]. Após esse tempo, percebe-se uma redução na velocidade de adsorção, que pode estar associada ao processo de transferência de massa e difusão na parte interna dos poros do carvão ativado. O carvão ativado comercial utilizado neste trabalho possui

alta área superficial e volume de poros, o que contribui para essa diminuição de velocidade de reação, uma vez que a reação ocorre mais lentamente na parte interna do adsorvente, que ainda apresenta sítios ativos disponíveis.

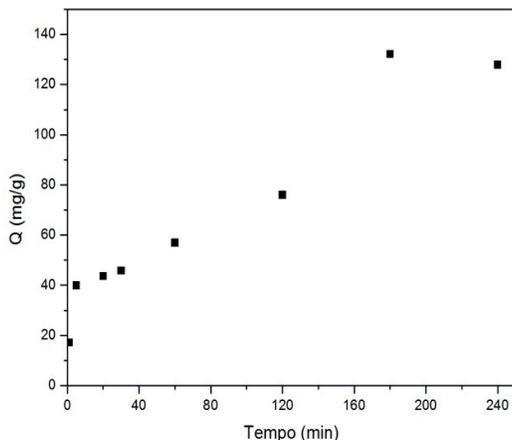


Figura 6. Cinética de adsorção do Metamizol com carvão ativado: $C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg/L}$; $C_{\text{carvão}} = 0,5 \text{ g/L}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,40$.

Acima de 120 minutos de ensaio percebe-se um novo expressivo aumento na taxa de adsorção, podendo ser relativo ao início da adsorção pelos poros internos do carvão. De acordo com Franco (2018) [15], atinge-se o equilíbrio quando em determinado instante não há mais transferência de massa entre fase fluida e a fase adsorvida no sólido. Nesse sentido, observa-se que o equilíbrio é alcançado em 180 minutos, obtendo-se 75% de remoção de Metamizol. Embora a curva de adsorção apresente um comportamento singular, para efeitos de modelagem, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais obtidos até 60 min e são apresentados na Figura 7. Os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 2.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
q_1 (mg/g)	K_1 (1/h)	R^2	q_2 (mg/g)	K_2 (g/mg.h)	R^2
49 ± 3	$0,4 \pm 0,1$	0,832	53 ± 4	$0,009 \pm 0,004$	0,888

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo- primeira e segunda ordem de Lagergren.

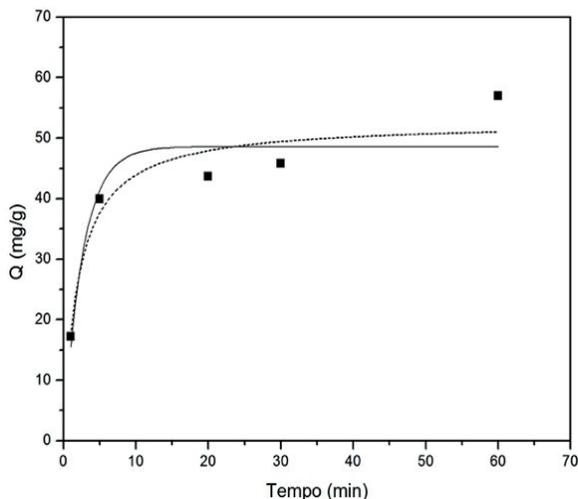


Figura 7. Capacidade adsorptiva do carvão ativado em comparação com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. ■ – dados experimentais; linha contínua – modelo de pseudo-primeira ordem; linha tracejada – modelo de pseudo-segunda ordem.

As capacidades de adsorção obtidas por ambos os modelos cinéticos são relativamente próximas à obtida experimentalmente ($q_{ex} = 59,8 \text{ mg/g}$). Ao comparar o grau de correlação dos modelos estudados, percebe-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou resultados mais satisfatórios. Este modelo é baseado na capacidade de sorção na fase sólida, prevendo que a quimissorção é a etapa de controle de taxa, em que as moléculas de Metamizol são atraídas para os centros ativos do carvão ativado, ocorrendo a formação de monocamada [22,2]. O processo é dependente da quantidade de soluto adsorvida na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, e considera que a cinética de adsorção é controlada pela difusão externa, onde há resistência a transferência de massa na parte externa do adsorvente [23,14]. Já o modelo de pseudo-primeira ordem na maioria dos casos da literatura, subestima os valores de q_{exp} e não se ajusta aos dados cinéticos [43].

Ao avaliar a variação do pH no início e fim dos ensaios, observa-se que logo após a adição do adsorvente o pH do meio decai de 6,40 para 5,50 em média e, conforme a o processo de adsorção ocorre, o valor tende a voltar ao inicial. Como o pH natural da solução é próximo do ponto de carga zero 7,11 e muito próximo da neutralidade, conclui-se que para esses ensaios não houve influência significativa do pH na capacidade de adsorção do Metamizol.

3.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que relacionam a distribuição

do adsorvato no equilíbrio, ou seja, associa a quantidade de Metamizol na fase sólida (q_{eq}) e a concentração final de Metamizol na fase líquida (C_{eq}), a uma temperatura constante [30]. A Figura 8 apresenta os dados experimentais de equilíbrio e os ajustes para os modelos isotérmicos de Langmuir e Temkin. Os ajustes dos modelos foram realizados utilizando a ferramenta de ajuste não linear do software OriginPro 8 e a Tabela 3 apresenta os parâmetros obtidos para cada modelo.

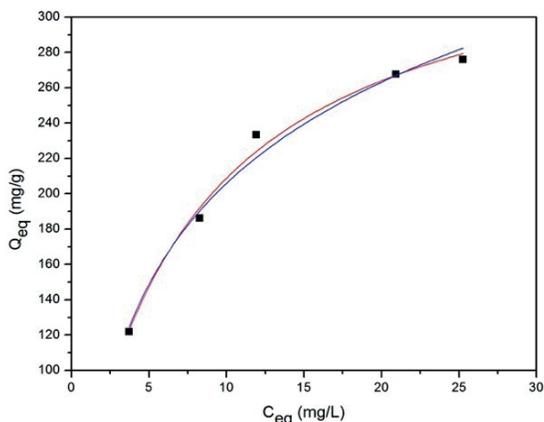


Figura 8. Dados experimentais de equilíbrio de adsorção do Metamizol (símbolos vazados) e ajustes dos modelos de — Langmuir e — Temkin. Concentração de carvão ativado: 0,5 g/L; $t = 240$ min; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$.

Isoterma	Parâmetros ajustados	
Langmuir	Q_m (mg/g)	334 ± 15
	K_L (L/mg)	$0,16 + 0,03$
	R^2	0,966
Temkin	t (adim.)	$0,21 \pm 0,03$
	K_F (L/mg)	$1,74 \pm 0,74$
	R^2	0,922

Tabela 3. Valores dos parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio de adsorção.

De acordo com a literatura, a curva isotérmica obtida pode ser classificada como tipo L, que é caracterizada por um aumento inicial acentuado e uma curvatura côncava, seguidos por um platô ou saturação, indicando uma redução da disponibilidade de sítios ativos com o aumento da concentração de soluto [18,13,2]. Observa-se na Figura 8 que o platô descrito não foi atingido, porém comparando-se os dados dos dois últimos pontos da curva, referentes às concentrações iniciais de 140 e 160 mg/L, verifica-se uma variação muito pequena na capacidade de adsorção quando comparada aos pontos iniciais da curva, indicando que o equilíbrio já foi atingido ou estaria muito próximo de ser atingido. A curva isotérmica obtida é característica de sistemas em que o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente e indica que não há forte competição do solvente pelos locais ativos de

adsorção [13], indicando que o carvão ativado estudado seja um adsorvente efetivo para o Metamizol.

A Isoterma de Langmuir apresentou capacidade máxima de 334 mg/g, constante de equilíbrio de 0,16 L/mg com R^2 de 0,966, valor relativamente próximo do obtido experimentalmente, de 292 mg/g. Para a isoterma de Temkin a constante de equilíbrio foi de 1,74 e o calor de adsorção 0,21 com R^2 de 0,922. Comparando os fatores de correlação, o modelo de equilíbrio de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção. Ao se comparar as constantes de equilíbrio obtidas para os dois modelos, a constante de Temkin apresenta um valor muito maior que Langmuir, o que indica uma maior dependência da concentração de soluto e uma reação que ocorre mais lentamente.

A isoterma de Langmuir permite quantificar a eficácia de adsorção, descrevendo o processo em monocamada, indicando uma uniformidade da superfície adsorvente [43,2]. Seguindo essa premissa, os dados obtidos indicam que a adsorção do Metamizol pelo carvão ativado é localizada, ocorrendo em monocamada, e sem interações entre as moléculas adsorvidas. Além disso, a equação de Langmuir também é considerada por muitos autores como adequada para descrever comportamentos de equilíbrio de diversos materiais, dentre eles carvões ativados [43].

Resultados semelhantes foram obtidos por SALIHÍ (2018) [41], ao investigar a adsorção de Metamizol por carvão ativado em simulações de fluidos gástricos e intestinais, porém obtendo capacidades muito menores, de 185 e 161 mg/g, respectivamente. Os modelos de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips também foram testados para ajuste dos dados experimentais, porém as isotermas não convergiram satisfatoriamente.

4 | CONCLUSÃO

Conclui-se que o objetivo deste trabalho foi obtido, uma vez que o processo de adsorção se mostrou eficiente para remoção do composto farmacêutico Metamizol de solução aquosa, em sistema batelada. Os resultados de caracterização do carvão ativado utilizado confirmam que o material apresenta alta área superficial e representativo volume total de poros, características que potencializam o processo de adsorção. O ponto de carga zero também favorece a adsorção do fármaco, uma vez que no pH natural da solução a carga da superfície do carvão favorece a adsorção de contaminantes aniônicos, como o Metamizol. Através da cinética de adsorção observa-se que o tempo de equilíbrio é atingido após 180 minutos, apresentando percentual de remoção de 75% mesmo para uma baixa concentração de carvão ativado (0,5 g/L). O modelo de pseudo- segunda pode ser aplicado aos dados experimentais e o estudo cinético permitiu verificar que a adsorção ocorre mais rapidamente no início do processo. A isoterma que melhor descreveu o comportamento dos dados de equilíbrio foi a de Langmuir, apresentando capacidade de adsorção de 344 mg/g. Desta forma, conclui-se que a tecnologia de adsorção se firma como uma alternativa eficaz

para o tratamento avançado de água e efluentes que contenham Metamizol.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UNESCO, à Dublin City University (DCU), ao Laboratório de Valorização de Resíduos da UNESCO, e ao laboratório de Orgânica da DCU pela infraestrutura e concessão do local para realização dos experimentos, fornecimento dos materiais e reagentes e apoio para realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] AL-KHATEEB, L. A.; ALMOTIRY, S.; SALAM, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal*, 248, p. 191-199, 2014.
- [2] ALVES, A. C. F. Avaliação da remoção de Bisfenol-A por adsorção em carvão ativado produzido da borra de café. 2018. 71 f. (Mestrado.) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Goiás.
- [3] AMBALAVANAR, V.; HABEKOST, A. The Analgesic Metamizol (Dipyrone). Part 2: Adsorption, Oxidative and Reductive Degradation *World Journal of Chemical Education*, 6, n. 5, p. 204-211, 2018.
- [4] BABIĆ, B. M.; MILONJIĆ, S. K.; POLOVINA, M. J.; KALUDIEROVIĆ, B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, v. 37, n. 3, p. 477-481, 1999.
- [5] BARROS, W. R. P.; BORGES, M. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S. *et al.* Degradation of Dipyrone by the Electro-Fenton Process in an Electrochemical Flow Reactor with a Modified Gas Diffusion Electrode. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25, n. 9, p. 1673-1680, 2014.
- [6] BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, p. 229-246, 2009.
- [7] CECHINEL, M. A. P. Remoção de íons metálicos de efluentes petroquímicos sintéticos usando macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais. 2017. 192 f. (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [8] DANTAS, T. L. P. Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão. 2009. 159 f. (Tese de Doutorado) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [9] DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int J Hyg Environ Health*, 214, n. 6, p. 442-448, Nov 2011.
- [10] DUBASH, D. D.; MOORE, W. E. Preliminary studies on oxidative decomposition of dipyrone solutions. *J Pharm Sci*, 61, n. 3, p. 386-389, Mar 1972. [11] A.B. da Luz, J.A. Sampaio, S.C.A. França, Tratamento de minérios, 5ª Edição, Rio de Janeiro, 2010.

- [11] ERGÜN, H.; FRATTARELLI, D. A.; ARANDA, J. V. Characterization of the role of physicochemical factors on the hydrolysis of dypirone. *J Pharma Biomed Anal*, 35, n. 3, p. 479-487, May 2004.
- [12] FEROLDI, M.; BORBA, C. E.; MONTEIRO JÚNIOR, S. D.; ALVES, H. J. Armazenamento de metano à pressão reduzida em carvão ativado sob diferentes condições de temperatura e vazão de carga. *Revista Matéria. Suplemento*. e-11921 2017.
- [13] FERREIRA, R. C.; DE LIMA, H. H. C.; CÂNDIDO, A. A.; COUTO JUNIOR, O. M. *et al.* Adsorption of Paracetamol Using Activated Carbon of Desde and Babassu Coconut Mesocarp. *International Journal of Biotechnology and Bioengineering*. 9 2015.
- [14] FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R. *et al.* Biossorção de pb(ii) por casca de urucum (*bixa orellana*) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. *Quim. Nova*, 9, 39, p. 1078-1084, 2016.
- [15] FRANCO, M. A. E. D. ADSORÇÃO DE FÁRMACOS EM CARVÃO ATIVADO: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura. 2018. 184 f. (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [16] FREIRE, I. A.; NOVA, G. N. C.; FILHO, N. M. L. Estudo de adsorção para remoção do corante Remazol Preto B em solução aquosa utilizando carvão ativado. *Revista Processos Químicos*. 2017.
- [17] FREUNDLICH, H. M. . Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, v. 57, p. 385–470, 1906.
- [18] GILES, C.; MACEWAN, T.; NAKHWA, S.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J Chem Soc*: 3973-3993 p. 1960.
- [19] GÓMEZ-CANELA, C.; PUEYO, V.; BARATA, C.; LACORTE, S. *et al.* Development of predicted environmental concentrations to prioritize the occurrence of pharmaceuticals in rivers from Catalonia. *Sci Total Environ*, 666, p. 57-67, May 2019.
- [20] HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol Lett*, 131, n. 1-2, p. 5-17, May 2002.
- [21] HO Y., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 1999; 34:451–65.
- [22] HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*. 76 1998. [23] A.P. Gonçalves, K.S. Santos, C.D.C. Silva, Identificação de isolados de Citrus tristeza virus (CTV) protetivos para Citrus sinensis (L.) Osbeck, 44 (2017) 17–22.
- [23] HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P. *et al.* Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19, n. 7, p. 705-710, 2015.
- [24] JIA, M.; WANG, F.; BIAN, Y.; JIN, X. *et al.* Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. *Bioresour Technol*, 136, p. 87-93, May 2013.

- [25] LAGERGREN S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. K Sven Vetenskapsakademiens, Handl 1898;24:1–39.
- [26] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, v. 40, n. 9, p. 1361– 1403, 1918.
- [27] LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. Environ Pollut, 187, p. 193-201, Apr 2014.
- [28] LINHARES, F. D. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. Scientia cum Industria, 4, n. 2, p. 74-79, 2016.
- [29] MACHADO, A. A.; ROSA, A. L. D. D.; CARISSIMI, E. Adsorção de rodamina B em carvão ativado comercial. Revista CIATEC - UPF. 11: 100- 107 p. 2019.
- [30] MAGALHÃES, M. F. M. C. D. Remoção de produtos farmacêuticos da água utilizando cascas de carvalho. 2016. 81 f. (Mestrado) -, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- [31] MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, S. D. D. *et al.* Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. Engevista. 17: 59-68 p. 2015.
- [32] MENEZES, A. C. P. F.; SANTOS, H. C. F.; JESUS, A. P.; OZANSKI, G. D. *et al.* Ponto de Carga Zero - (PCZ) em carvões de súberes extraídos de espécies arbóreas do cerrado brasileiro. In: Encontro Nacional de Tecnologia Química, 2017, Goiânia. Disponível em: <http://www.abq.org.br/entequi/2017/trabalhos/50/5_0-10433-23910.html>.
- [33] PAMPLONA, J. H.; OBA, E. T.; DA SILVA, T. A.; RAMOS, L. P. *et al.* Subchronic effects of dipyrone on the fish species *Rhamdia quelen*. Ecotoxicol Environ Saf, 74, n. 3, p. 342-349, Mar 2011.
- [34] PRIGOL, G. S. Adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado. 2018. 34 f. (Trabalho de Diplomação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, DEQUI.
- [35] REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. The Journal of Physical Chemistry, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959.
- [36] REIS, R. M.; BAILO, J. A. F.; MIGLIORINI, F. L.; ROCHA, R. D. S. *et al.* Degradation of dipyrone in an electrochemical flow-by reactor using anodes of boron-doped diamond (BDD) supported on titanium. Journal of Electroanalytical Chemistry, 690, p. 89- 95, 2013.
- [37] RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M.; PRADOS-JOYA, G. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. Chemosphere, 93, n. 7, p. 1268-1287, Oct 2013.
- [38] RODRIGUES, S. L. Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão. 2015. 50 f. (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

- [39] RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon Materials in heterogeneous catalysis. Carbon, 36, n. 3, p. 159-175, 1998.
- [40] RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: J. Wiley, 1984.
- [41] SALÍHI, E. C. A. K. Adsorption of Metamizole Sodium by Activated Carbon in Simulated Gastric and Intestinal Fluids. JOTCSA, 5, n. 1, p. 237-246, 2018.
- [42] SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 83 f. (Dissertação de Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- [43] SILVA, N. C. D. Remoção de Antibióticos da Água por Meio do Processo de Adsorção em Carvão Ativado. 2012. 95 f. (Mestrado.) -, Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química.
- [44] SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. The Journal of Chemical Physics, v. 18, n. 8, p. 1024–1026, 1950.
- [45] TEMKIN, M. I. Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules. Zh. Fiz. Khim, v. 15, p. 296–332, 1941.
- [46] QIAN, X.; GANG, N.; XIAN-SUA, W.; GANG, C. Stability and Determination of Metamizole Sodium by Capillary Electrophoresis Analysis Combined with Infra-red Spectroscopy CHEM. RES. CHINESE U, 23, n. 6, p. 654-658, 2007.
- [47] WIEGEL, S.; AULINGER, A.; BROCKMEYER, R.; HARMS, H. *et al.* Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. Chemosphere, 57, n. 2, p. 107-126, Oct 2004.
- [48] YANG, Y.; OK, Y. S.; KIM, K. H.; KWON, E. E. *et al.* Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. Sci Total Environ, 596-597, p. 303-320, Oct 2017.
- [49] ZAMBRANA, C. O. Regeneração de carvão ativado utilizado para adsorção de pesticida por meio de processos oxidativos avançados. 2013. 99 f. (Dissertação de Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [50] ZHOU, S.; DI PAOLO, C.; WU, X.; SHAO, Y. *et al.* Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants - The case of pharmaceuticals in European surface waters. Environ Int, 128, p. 1-10, 07 2019.
- [51] ZHOU, Y.; MENG, J.; ZHANG, M.; CHEN, S. *et al.* Which type of pollutants need to be controlled with priority in wastewater treatment plants: Traditional or emerging pollutants? Environ Int, 131, p. 104982, Jul 2019.

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em Química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), licenciado em Química (2011) e Bacharel em Química Industrial (2023) pela Universidade de Uberaba, licenciado em Ciências Biológicas (2021) e em Física (2022) pela Faculdade Única. Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012), especialista em Ensino de Ciências e Matemática pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro (2021), em Ciências Naturais e Mercado de Trabalho (2022) pela Universidade Federal do Piauí (UFPI) e em Química Analítica pela Faculdade Metropolitana do Estado de São Paulo (FAMES) em 2024. Mestre (2015) e doutor (2018) em Química Analítica pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Estágio Pós-Doutoral (de maio de 2020 a fevereiro de 2024) na UFU com ênfase na aplicação de novos agentes oxidantes utilizando radiação solar para remoção de Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE) em efluentes de ETE. Atuou como Técnico de Laboratório/Química no Instituto Federal de Goiás (junho/2010 até janeiro/2022), instrutor de Formação no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) em Minas Gerais e Goiás e químico e responsável técnico pelos laboratórios da Unicesumar/Polo Patrocínio (março/2023 a janeiro/2024). Atualmente, é professor concursado e lotado no Colégio Militar de Araguaína/TO e do Colégio Santa Cruz em Araguaína/TO. Atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos;; (ii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CPE em diferentes matrizes aquáticas; (iii) Aplicação de processos oxidativos avançados ($H_2O_2/UV\ C$, $TiO_2/UV\ A$ e foto-Fenton e outros) para remoção de CPE em efluentes de estação de tratamento de efluentes para reuso; (iv) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CPE em diferentes matrizes aquáticas; (v) Educação Ambiental e; (vi) alfabetização científica e processos de alfabetização na área de Ciências da Natureza, em especial biologia e química. É membro do corpo editorial da Atena Editora desde 2021 e já organizou mais de 70 e-books e publicou 40 capítulos de livros nas diferentes áreas de Ciências da Natureza, Engenharia Química e Sanitária/Ambiental, Meio ambiente dentre outras áreas afins.

A

Adsorção 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 73, 76, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92

Água potável 31, 74

Água residuária 45

Argilas organofílicas 56, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69

Aspergillus oryzae 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22

Automatização 31, 33, 37

B

Bactérias 1, 2, 3, 9, 11, 15

Biodiversidade 45

Biomoléculas 22, 24, 25, 27

Bioproduto 1

Biossurfactantes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12

C

Cal virgem 33, 34, 37

Carvão ativado 58, 67, 73, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92

Cloro 33, 38, 39, 40, 43

Coluna monolítica 23, 25, 28, 29

Contaminantes Emergentes (CEs) 56

Corpos hídricos 45, 50, 56, 73

Criogel 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29

Cromatografia de troca iônica (CTI) 24, 25

D

Decantação 19, 33, 34, 35, 36, 37

Desenvolvimento Sustentável 57

Desinfecção 33, 37, 38, 40, 43

E

Efluente 14, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54

Enzima 14, 16, 18, 19, 21, 23, 24, 28, 29

Estação de Tratamento de Água (ETA) 32

Eutrofização 45

F

Fármacos 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 69, 74, 76, 81, 90

Fase estacionária 24

Fase móvel 24, 78

Fermentação 4, 8, 14, 15, 16, 17, 18

Filtração 16, 37, 38, 76

Floculação 33, 34, 35, 36, 37

Fluoretação 33, 41, 42

Fungos 2, 9, 15, 22, 54

I

Indústria de laticínios 13, 14, 18

Isotermas de equilíbrio 73

L

Lactase 14, 15, 16, 18, 19, 21, 22

L-Arginina 23, 29

Lençóis freáticos 74

Locus IP CO 1, 2, 8, 12

M

Macrófitas 44, 45, 46, 48, 49, 51, 53, 54, 55

Meio ambiente 5, 14, 15, 42, 59, 74, 75, 76, 93

Metamizol 73, 75, 76, 77, 78, 79, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89

Microorganismos 1, 2, 5, 8, 9, 10, 12, 15

O

Organofilização 57, 58, 61, 69

P

Patentes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12

pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) 73, 81, 82

Poluentes 44, 45, 57, 58, 59, 61, 64, 74, 76

Processo de desinfecção 33, 40

Processo de esterilização 16

Propriedades organolépticas 31

R

Recursos hídricos 45

Resíduos hospitalares 74

Resolução CONAMA 430/11 50, 52

S

Saneamento básico 31, 32, 43

Saúde pública 31, 41, 43, 45, 74

Sistema cromatográfico 24

Supermacroporosa 23, 25, 29

Surfactantes catiônicos 57, 62

T

Tanques 34, 35, 36, 40, 41

Tensão superficial 2

Tensoativos 1, 5, 66

Turbidez 37, 44, 46, 48, 49, 50, 51, 54

W

Wetland 44, 45, 46, 48, 50, 52, 54

ENGENHARIA QUÍMICA:

CONCEITOS FUNDAMENTAIS
E APLICAÇÕES PRÁTICAS

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br

 **Atena**
Editora
Ano 2024

ENGENHARIA QUÍMICA:

CONCEITOS FUNDAMENTAIS
E APLICAÇÕES PRÁTICAS

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br

 **Atena**
Editora
Ano 2024