

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Wilian Wohlmann

**AVALIAÇÃO DO USO DE ULTRASSOM PARA A CONVERSÃO DE
ÁCIDO TÂNICO VISANDO À OBTENÇÃO DE ÁCIDO GÁLICO**

Santa Maria, RS
2021

Wilian Wohlmann

**AVALIAÇÃO DO USO DE ULTRASSOM PARA A CONVERSÃO DE ÁCIDO
TÂNICO VISANDO À OBTENÇÃO DE ÁCIDO GÁLICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para à obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Santa Maria, RS
2021

Wohlmann, Wilian
AVALIAÇÃO DO USO DE ULTRASSON PARA A CONVERÇÃO DE
ÁCIDO TÂNICO VISANDO À OBTENÇÃO DE ÁCIDO GÁLICO / Wilian
Wohlmann.- 2021.
64 p.; 30 cm

Orientador: Érico Marlon de Moraes Flores
Coorientadora: Paola de Azevedo Mello
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2021

1. Ultrassom 2. Ácido gálico 3. Ácido Tânico 4.
Oxidação I. Marlon de Moraes Flores, Érico II. de Azevedo
Mello, Paola III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, WILIAN WOHLMANN, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Wilian Wohlmann

**AVALIAÇÃO DO USO DE ULTRASSOM PARA A CONVERSÃO DE ÁCIDO
TÂNICO VISANDO À OBTENÇÃO DE ÁCIDO GÁLICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para à obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 18 de Novembro de 2021



Érico Marlon de Moraes Flores, Dr., UFSM
(Presidente/Orientador)



Rogério Marcos Dallago, Dr., URI



Fernanda de Castilhos, Dr., UFSM

Santa Maria/RS
2021

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal de Santa Maria** e ao **Programa de Pós-graduação em Engenharia Química** pela oportunidade de execução deste trabalho.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

Ao **Professor Érico Marlon de Moraes Flores** pela orientação neste trabalho, pelo incentivo, pelas oportunidades de crescimento pessoal e profissional e pela amizade.

À **Professora Paola de Azevedo Mello** pela co-orientação, pela amizade e pelas contribuições feitas para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos participantes da banca examinadora, **Professora Fernanda de Castilhos** e **Professor Rogério Marcos Dallago**, pelas sugestões e contribuições feitas para o aprimoramento deste trabalho.

Aos professores, colegas e funcionários do **LAQIA/CEPETRO** pela amizade, convívio e colaboração.

Em especial à **Daniel dos Santos** pela colaboração para execução deste trabalho.

RESUMO

AVALIAÇÃO DO USO DE ULTRASSOM PARA A CONVERSÃO DE ÁCIDO TÂNICO VISANDO À OBTENÇÃO DE ÁCIDO GÁLICO

AUTOR: Wilian Wohlmann

ORIENTADOR: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

O ácido tânico é uma macromolécula pertencente à categoria de taninos hidrolisáveis, com múltiplas unidades de ácido gálico ligados a um açúcar central. Este composto é considerado como de baixo nível de biodegradabilidade e em condições não controladas, pode representar riscos ao meio ambiente prejudicando a saúde humana e os ecossistemas. Apesar da baixa biodegradabilidade do ácido tânico, sua estrutura química é de interesse industrial devido à possível oxidação em compostos de alto valor agregado, tais como ácido gálico, pirogalol e ácido elágico. Nesse sentido, o desenvolvimento de tratamentos alternativos para a valorização desse resíduo é um importante tópico de pesquisa. Neste trabalho, investigou-se o uso do ultrassom associado à adição de peróxido de hidrogênio para oxidação de ácido tânico visando a produção de ácido gálico. Experimentos de oxidação assistida por ultrassom foram feitos em uma sonda de ultrassom operando a 20 kHz com potência nominal de 750 W. Foram avaliadas as seguintes condições experimentais: tempo de sonicação (10 a 45 min), temperatura reacional (50 a 90 °C), pH da solução (3 a 11), concentração de H₂O₂ (0,2 a 8,6 mol L⁻¹), adição de gás (Ar, O₂ e ar comprimido), tipo de sonda (10 a 25 mm de diâmetro), amplitude de ultrassom (20 a 70%), concentração de ácido tânico (170 a 1360 mg L⁻¹) e aplicação de ultrassom pulsado (ciclos de 10 a 60 s). Para todas as condições avaliadas, a produção de ácido gálico foi quantificada por cromatografia a líquido de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massa com tempo de voo e ionização por *electrospray* (UPLC-ESI-ToF-MS). Após separação e isolamento, a estrutura do ácido gálico foi confirmada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (¹H e ¹³C NMR). É importante enfatizar que este estudo foi desenvolvido como uma prova de conceito para demonstrar o potencial do ultrassom para a conversão do ácido tânico em ácido gálico utilizando apenas H₂O₂ diluído como reagente. Após a otimização das condições experimentais, utilizando uma sonda de ultrassom operando a 20 kHz com 50% de amplitude e 750 W de potência nominal, o rendimento da produção de ácido gálico foi de 128 ± 4 mg g⁻¹ de ácido tânico (utilizando uma concentração inicial de 170 mg L⁻¹ de ácido tânico). O tempo de reação foi fixado em 30 min com adição de H₂O₂ a uma concentração de 1 mol L⁻¹ e temperatura reacional de 90 °C. Em condições utilizando agitação mecânica (100 a 1000 rpm), a produção de ácido gálico foi reduzida em pelo menos 50% (menor que 78 ± 4 mg g⁻¹ de ácido tânico). O processo proposto viabilizou a valorização de ácido tânico em um produto de alto valor agregado utilizado em diversos processos da indústria química.

Palavras-chave: Ácido tânico. Ultrassom. Oxidação. Valorização. Peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE USE OF ULTRASOUND FOR TANNIC ACID CONVERSION TO OBTAIN GALLIC ACID

AUTHOR: Wilian Wohlmann

ADVISOR: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Tannic acid is a macromolecule belonging to the hydrolysable tannins group, with multiple units of gallic acid linked to a central sugar. This compound is considered to have a low level of biodegradability and, under uncontrolled conditions, it can bring risks to the environment, harming human health and ecosystems. Despite the low biodegradability of tannic acid, its chemical structure is of industrial interest due to the possible oxidation generating compounds with high added value, such as gallic acid, pyrogallol and ellagic acid. In this sense, the development of alternative treatments for the recovery of this waste is an important research topic. In this work, the use of ultrasound was investigated and associated with the addition of hydrogen peroxide for tannic acid oxidation in order to produce gallic acid. Ultrasound-assisted oxidation experiments were performed using an ultrasound probe operating at 20 kHz with nominal power of 750 W. The following experimental conditions were evaluated: sonication time (10 to 45 min), reaction temperature (50 to 90 °C), solution pH (3 to 11), H₂O₂ concentration (0.2 to 8.6 mol L⁻¹), gas addition (Ar, O₂ and compressed air), probe type (10 to 25 mm in diameter), ultrasound amplitude (20 to 70%), tannic acid concentration (170 to 1360 mg L⁻¹) and application of pulsed ultrasound (cycles of 10 to 60 s). For all evaluated conditions, the gallic acid concentration was quantified by ultra performance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry and electrospray ionization (UPLC-ESI-ToF-MS). After separation and isolation, the gallic acid structure was confirmed by nuclear magnetic resonance of hydrogen and carbon (¹H and ¹³C NMR). It is important to emphasize that this study was developed as a proof of concept to demonstrate the potential of ultrasound for the conversion of tannic acid to gallic acid using only diluted H₂O₂ as a reagent. After the optimization of the experimental conditions, using an ultrasound probe operating at 20 kHz with 50% of amplitude and 750 W of nominal power, the yield of the gallic acid production was 128 ± 4 mg g⁻¹ of tannic acid (using an initial concentration of 170 mg L⁻¹ of tannic acid). The total reaction time was set at 30 min with the addition of H₂O₂ at a concentration of 1 mol L⁻¹ and reaction temperature of 90 °C. Under conditions using mechanical agitation (100 to 1000 rpm), the gallic acid production was reduced by at least 50% (less than 78 ± 4 mg g⁻¹ of tannic acid). The proposed process made possible the tannic acid valorization in a product with high added value used in several processes in chemical industry.

Keywords: Tannic acid. Ultrasound. Oxidation. Valorization. Hydrogen peroxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Sistemas de US utilizados para a converção de ácido tânico. (a) banhos de ultrassom, (b) sistema para purga de gases, (c) sistema para controle de temperatura, e (d) *típs* de sondas de ultrassom utilizados no presente estudo.31
- Figura 2 - Fluxograma dos procedimentos utilizados na otimização do processo de conversão do ácido tânico.39
- Figura 3 - Recuperação de ácido gálico utilizando diferentes solventes para extração líquido-líquido. Concentração de ácido gálico de 170 mg L⁻¹, 21 mL de solução extratora, banho de rotaevaporação mantido a 60 °C e redução de pressão a 100 mPa.40
- Figura 4 - Cromatograma e espectro de massa obtidos para a conversão de ácido tânico assistida por ultrassom utilizando a coluna HSS T3 (100Å, 1,8 µm, 2,1 mm X 50 mm), volume de injeção de 5 µL, composição da fase móvel (a) H₂O e (b) CH₄O, vazão de fase móvel (0,3 mL min⁻¹), proporção de solvente orgânico na fase móvel (0 a 70% v v⁻¹ em 15 min) e temperatura da coluna de 40 °C (tempo de retenção do ácido gálico = 1,52 min).....42
- Figura 5 - Avaliações preliminares conversão de ácido tânico assistida por ultrassom visando à obtenção de ácido gálico. Condições experimentais: volume de solução de 20 mL (pH = 9), concentração de H₂O₂ de 0,2 mol L⁻¹ e concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹.44
- Figura 6 - Conversão de ácido tânico a ácido gálico em função do pH da solução reacional. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal e 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL contendo 0,2 mol L⁻¹ de H₂O₂, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 50 °C por 30 min.45
- Figura 7 - Conversão de ácido tânico a ácido gálico utilizando diferentes concentrações de H₂O₂. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal e 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 50 °C por 30 min. ...47
- Figura 8 - Conversão de ácido tânico a ácido gálico utilizando gases de purga. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal e 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 50 °C por 30 min.48
- Figura 9 - Conversão de ácido tânico a ácido gálico utilizando diferentes tipos de sonda. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal e 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 50 °C por 30 min.49
- Figura 10 - Conversão de ácido tânico a ácido gálico utilizando diferentes amplitudes de ultrassom. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal, volume de solução de 20 mL, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 50 °C por 30 min.51

- Figura 11 - Conversão de ácido tânico a ácido gálico em função de (a) concentração inicial de ácido tânico, (b) tempo de reação e (c) temperatura. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal operando a 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL.52
- Figura 12 - Conversão de ácido tânico a ácido gálico utilizando ultrassom pulsado. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal operando a 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 90 °C por 30 min.54
- Figura 13 - Conversão de ácido tânico a ácido gálico utilizando diferentes banhos de ultrassom. Condições experimentais: 20 mL de solução contendo 1 mol L⁻¹ de H₂O₂ (pH = 3), concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 90 °C por 30 min.56
- Figura 14 - Conversão de ácido tânico a ácido gálico em comparação com agitação mecânica. Condições experimentais: 20 mL de solução contendo 1 mol L⁻¹ de H₂O₂ (pH = 3), concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 90 °C por 30 min.57
- Figura 15 - Confirmação estrutural de ácido gálico por (a) ¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃, 22 °C) e (b) ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, 22 °C).....58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Detalhamento dos sistemas de US utilizados para conversão de ácido tânico assistido por ultrassom.....	28
Tabela 2 - Especificações operacionais para a determinação de ácido gálico por UPLC-ToF-MS.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3-DHS	3-desidrossiquimato
ESI	Eletrospray, do inglês, <i>electrospray</i>
HRMS	Espectrometria de massa de alta resolução, do inglês, <i>high resolution mass spectrometry</i>
LOD	Limite de detecção, do inglês, <i>limit of detection</i>
LOQ	Limite de quantificação, do inglês, <i>limit of quantification</i>
NMR	Ressonância magnética nuclear, do inglês, <i>nuclear magnetic resonance</i>
TMS	Tetrametilsilano
UPLC-ToF-MS	Cromatografia a líquido de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massa por tempo de voo, do inglês, <i>ultraperformance liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry</i>
US	Ultrassom, do inglês, <i>ultrasound</i>
UV	Ultravioleta, do inglês, <i>ultraviolet</i>

SUMÁRIO

1	introdução	14
2.	Objetivos	17
3	revisão de literatura.....	18
3.1	classificação e composição do ácido tânico.....	18
3.2	aplicações industriais do ácido tânico	20
3.3	degradação e remoção de ácido tânico	21
3.4	ácido gálico e outros subprodutos.....	23
3.5	ultrassom.....	24
3.5.1	fundamentação	24
3.5.2	ultrassom em tratamentos de águas e efluentes	26
4	materiais e métodos	28
4.1	instrumentação.....	28
4.2	reagentes	30
4.3	conversão de ácido tânico assistida por ultrassom	30
4.3.1	avaliação do tempo de sonicação.....	31
4.3.2	avaliação do ph da solução	32
4.3.3	avaliação da concentração de h ₂ O ₂	32
4.3.4	avaliação de gás de purga.....	32
4.3.5	avaliação do tipo de sonda	33
4.3.6	avaliação da concentração de ácido tânico	33
4.3.7	avaliação da temperatura da solução	33
4.3.8	avaliação de ultrassom pulsado.....	33
4.3.9	avaliação de banhos de ultrassom	34
4.4	comparação com agitação mecânica	34
4.5	métodos analíticos	34
4.5.1	determinação de compostos fenólicos totais pelo método folin-ciocalteu.....	34
4.5.2	determinação de ácido gálico por uplc-tof-ms	35
4.5.3	calorimetria	36
4.5.4	avaliação de solventes para extração e purificação	37
4.6	confirmação estrutural dos produtos por nmr de ¹ h e ¹³ c.....	37
4.7	cálculos de rendimento	38

4.8	resumo dos procedimentos experimentais	38
5	resultados e discussão	40
5.1	avaliações de parâmetros analíticos para isolamento identificação e quantificação de ácido gálico	40
5.1.1	avaliação de solventes para extração e isolamento de ácido gálico	40
5.1.2	otimização de parâmetros cromatográficos para determinação de ácido gálico por uplc-tof-ms	41
5.2	avaliações de parâmetros experimentais para a degradação de ácido tânico assistida por ultrassom	43
5.3	avaliações preliminares	43
5.4	avaliação do ph e concentração de h ₂ O ₂	45
5.5	avaliação da adição de gases de purga	47
5.6	avaliação do tipo de sonda e amplitude de ultrassom	49
5.7	avaliação da concentração de ácido tânico, tempo e temperatura	51
5.8	avaliação do uso de ultrassom pulsado	54
5.9	avaliação dos banhos de ultrassom	55
5.10	comparação do sistema us/h ₂ O ₂ com agitação mecânica	57
5.11	confirmação estrutural do ácido gálico por nmr ¹³ c e nmr ¹ h	58
6	conclusão	61
7	referências	62

1 INTRODUÇÃO

O ácido tânico faz parte de um grupo de compostos fenólicos derivados do metabolismo secundário das plantas, denominados de taninos hidrolisáveis (MONTEIRO *et al.*, 2005). Esse composto é caracterizado como um polímero natural de elevada massa molecular (1701 Da), que apresenta grupamentos fenólicos em suas extremidades (MUELLER-HARVEY, 2001; POUYSÉGU *et al.*, 2011). Dentre as principais propriedades do ácido tânico, destaca-se a capacidade de estabilização de proteínas e formação de complexos insolúveis com celulose e pectina (BATTESTIN *et al.*, 2004).

O ácido tânico pode ser encontrado em diversas partes de plantas, como raízes, cascas, madeiras, folhas, frutos, seiva e sementes (BATTESTIN, MATSUDA e MACEDO, 2004; SHARMA, 2019). As principais fontes naturais de ácido tânico são as cascas de árvores, resíduos resultantes da torrefação de café e da vinicultura (BELE *et al.*, 2010).

As principais aplicações do ácido tânico em processos industriais são o controle de propriedades organolépticas em bebidas e a estabilidade de peles e tecidos (BATTESTIN, MATSUDA e MACEDO, 2004). Durante o preparo da cerveja, a adição de ácido tânico viabiliza a redução da concentração de proteínas solúveis e possibilita a formação de complexos tanino-proteicos, os quais em etapas de sedimentação ou centrifugação/filtração são removidos garantindo a qualidade do produto (BATTESTIN, MATSUDA e MACEDO, 2004). Na estabilização de peles e tecidos, a formação das ligações tanino-proteicas garante elevada resistência ao material curtido reduzindo a necessidade da adição de metais potencialmente tóxicos (NAIR *et al.*, 2006).

Apesar das inúmeras aplicações do ácido tânico em processos industriais, quando presente em resíduos e/ou efluentes, esse composto pode acarretar em riscos para a saúde pública e ao meio ambiente (BENSALAH *et al.*, 2018). Quando em contato com resíduos de pesticidas, fragmentos de fármacos e/ou metais potencialmente tóxicos, o ácido tânico tende a formar complexos estáveis de elevada resistência no meio ambiente (BENSALAH, CHAIR e BEDOUI, 2018).

Quando presente em fontes de águas de abastecimento, o ácido tânico em contato com agentes de desinfecção viabiliza a formação de complexos tanino-

clorados, os quais são considerados de elevada toxicidade para os seres vivos (ATES *et al.*, 2007). O descarte inadequado em corpos hídricos pode resultar em sérios problemas ao meio ambiente, uma vez que os compostos formados apresentam baixos índices de biodegradação, mantendo-se acumulados nos tecidos de animais aquáticos e podendo acarretar na morte celular de micro-organismos (ATES *et al.*, 2007; PHILIPPE *et al.*, 2010). Alguns estudos reportam a presença de ácido tânico tanto em fontes naturais de água (0,023 mg L⁻¹), como em águas provenientes de processos industriais (0,535 mg L⁻¹), o que demonstra a necessidade da elaboração de protocolos apropriados para remoção desse contaminante do meio ambiente (ATES *et al.*, 2007; PHILIPPE *et al.*, 2010).

Estudos sobre remoção de ácido tânico em resíduos e/ou efluentes agroindustriais sugerem a utilização de etapas convencionais de coagulação, ultrafiltração e adsorção (CAÑIZARES *et al.*, 2006; VINOD e ANIRUDHAN, 2002; ZHOU *et al.*, 2008). Recentemente, outros autores propuseram o uso de radiação ultravioleta (UV) aliada à adição de peróxido de hidrogênio como alternativa para a degradação completa de ácido tânico (com eficiência de degradação de 96%) (BENSALAH, CHAIR e BEDOUI, 2018). Apesar da aplicabilidade do sistema UV/H₂O₂, o tempo de processamento longo (180 min) e o alto custo de manutenção do reator ainda inviabilizam a aplicação industrial desta tecnologia.

A degradação de ácido tânico também pode ser feita por rotas biotecnológicas, utilizando a enzima *tanase*, gerando açúcares e ácido gálico como subprodutos (BENIWAL *et al.*, 2013; DHIMAN *et al.*, 2018). A aplicação dessa rota viabiliza a degradação de 80 a 95% da massa inicial de ácido tânico, sendo uma alternativa para o tratamento de efluentes (BENIWAL *et al.*, 2013; DHIMAN, MUKHERJEE e SINGH, 2018). Entretanto, apesar da elevada eficiência, os custos de purificação das enzimas, a inibição diante de metais (Zn, Fe, Mn e Mg), além de período de incubação extenso, em torno de 7 a 21 dias ainda dificultam a implementação dessa tecnologia (AHARWAR e PARIHAR, 2018; GOVINDARAJAN *et al.*, 2016; SHARMA, 2019).

Recentemente, dois estudos demonstraram a viabilidade do uso de tecnologias alternativas para a degradação de ácido tânico. Em um desses estudos foi proposta a utilização de H₂O₂ associado à radiação UV para degradação de ácido tânico em águas residuais (BENSALAH, CHAIR e BEDOUI, 2018). Em algumas

condições experimentais, a combinação H_2O_2/UV , resultou na formação de ácido gálico, pirogálico, 1,2,3,5-trihidroxibenzeno, ácido oxálico e ácido maleico (BENSALAH, CHAIR e BEDOUI, 2018). Em outro estudo, o uso de ultrassom (US) de alta frequência (355 kHz) foi proposto para intensificar a formação de micro/nano cristais de ácido elágico com morfologias controláveis (BHANGU *et al.*, 2018). O uso de ultrassom resultou na homogeneização da morfologia de cristais e uma redução significativa de materiais secundários amorfos (BHANGU *et al.*, 2018). Contudo, não foram encontrados na literatura estudos que propuseram a degradação de ácido tânico utilizando o ultrassom em baixa frequência (inferior a 100 kHz) associado à adição de H_2O_2 visando a conversão em produtos de elevado valor agregado.

Diante disso, é necessário o aprimoramento e desenvolvimento de tecnologias que visem à degradação de ácido tânico a fim de valorizar esse resíduo e reduzir os efeitos tóxicos desse composto no meio ambiente.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como finalidade avaliar a degradação como rota tecnológica para conversão de ácido tânico assistida por ultrassom, de modo a obter ácido gálico como produto de valor agregado.

Avaliar diferentes sistemas de aplicação de ultrassom assim como a adição de peróxido de hidrogênio e também parâmetros como amplitude de ultrassom, e demais variáveis de processo

Desenvolver métodos de identificação, determinação e purificação de potenciais produtos de alto valor agregado da rota de degradação de ácido tânico.

Avaliar método de comparativo para processo.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão tratados alguns aspectos sobre a origem e composição de ácido tânico e ácido gálico. Além disso, serão discutidas as tecnologias convencionais de produção de ácido gálico, as aplicações industriais, uma breve revisão sobre o uso de ultrassom e as possíveis aplicações em processos de conversão.

3.1 CLASSIFICAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO ÁCIDO TÂNICO

Os taninos são um grupo de polifenóis, com propriedades adstringentes, antioxidantes e antimicrobianas, que tem a capacidade de complexar e precipitar proteínas (BELE, JADHAV e KADAM, 2010). A maioria dos vegetais apresenta taninos em sua constituição, podendo ser encontrados em várias partes, como cascas, madeiras, folhas, seiva, raízes, frutos ou sementes (BATTESTIN, MATSUDA e MACEDO, 2004; SHARMA, 2019). Nos tecidos vegetais os taninos funcionam como uma barreira que impede a invasão por fitopatógenos, o que ameniza a ocorrência de doenças derivadas de fungos, bactérias e demais micro-organismos (SHARMA, 2019). Além disso, atuam como uma proteção natural contra raios ultravioletas e radicais livres, o que garante proteção às plantas (SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2018). As principais fontes naturais de taninos são cascas de árvores, resíduos resultantes da torrefação de café e da vinicultura (BELE, JADHAV e KADAM, 2010).

Esses compostos são a segunda classe mais abundante de compostos fenólicos presentes em vegetais, sendo apenas menos abundantes que as ligninas (PEPI *et al.*, 2010). Os taninos derivam de metabólitos secundários das plantas, sendo caracterizados como polímeros fenólicos solúveis em água, os quais são capazes de precipitar proteínas (BATTESTIN, MATSUDA e MACEDO, 2004). Ao estabelecer comparações de taninos com outras classes de fenólicos, verificam-se maiores eficiências quanto à capacidade de precipitação de proteínas em soluções, formação de complexos estáveis, e reatividade com outras macromoléculas (PEPI *et al.*, 2010).

Com relação à distribuição em vegetais, os taninos são encontrados majoritariamente em dicotiledôneas, tais como *anacardiaceas* (*Anacardium occidentale*), *combrateaceas* (*combretaceae terminalia*), *rhizoporaceas* (*rhizoporaceae malpighiales*), *mirtácea* (*myrtaceae Eugenia*) e *polinaceas* (*Cedrus libani*) (BATTESTIN, MATSUDA e MACEDO, 2004). Na alimentação humana, os taninos podem estar presentes em chás, morangos, amoras, uvas, mangas, castanhas de caju, avelã, nozes, entre outros (SHARMA, 2019).

Os taninos podem ser classificados em dois grupos, denominados de condensados e hidrolisáveis (BELE, JADHHAV e KADAM, 2010). Os taninos condensados são descritos como materiais polifenólicos naturais, cuja composição básica consiste em um grupo de oligômeros e grupos derivados de polihidroxi-flavan-3-ol, os quais são interligados por ligações carbono-carbono a partir de subunidades de flavanol (SANTIAGO-MEDINA *et al.*, 2018). São comumente conhecidos como proantocianidinas, e vem sendo estudados pelo elevado potencial antioxidante (SHARMA, 2019). Além disso, aparecem em maior quantidade em alimentos, caracterizando-se pela resistência a hidrólise e pela estruturação complexa (SHARMA, 2019).

Os taninos hidrolisáveis são constituídos de misturas de grupamentos fenólicos simples, tais como o pirogalol e ácido elágico, ésteres do ácido gálico ou digálico com pentoses e hexoses (BELE, JADHHAV e KADAM, 2010). Essa classe de compostos pode ser hidrolisada por ácidos e/ou bases fracas que resultam na produção de carboidratos e ácidos fenólicos (SHARMA, 2019; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018).

Dentre os taninos hidrolisáveis, o ácido tânico vem sendo amplamente estudado devido a algumas propriedades físico-químicas de interesse industrial e sua reduzida biodegradabilidade quando comparado a outros taninos hidrolisáveis (SHARMA, 2019; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018). Esse composto é definido como um biopolímero natural de alto peso molecular (1701 Da) que apresenta diversos grupamentos fenólicos nas extremidades da estrutura (BELE, JADHHAV e KADAM, 2010). Quanto as suas principais funções biológicas, compreende-se a alta capacidade de estabilização proteica, além da formação de complexos insolúveis com celulose e pectina (SHARMA, 2019; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018). Esse composto é encontrado em diversos resíduos

agroindustriais, tais como cascas de uva, resíduos de madeira e borra de café processado (BELE, JADHHAV e KADAM, 2010).

O ácido tânico é considerado de elevada toxicidade para a biota aquática, interferindo no metabolismo de algas, peixes e invertebrados (DENG *et al.*, 2012). Além da toxicidade, o ácido tânico, quando presente em processos de desinfecção de água, pode reagir com agentes de desinfecção gerando subprodutos perigosos para a saúde humana, tais como ácidos haloacéticos, haloacetenotrilas, halocetonas, ácidos carboxílicos de cadeia curta, acetonas, fenóis clorados, ácidos fenólicos, quinonas cloradas, ácidos benzoicos, compostos heterocíclicos, etc (ATES *et al.*, 2007).

3.2 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO ÁCIDO TÂNICO

O ácido tânico vem sendo usado em atividades como o curtimento de couros, fabricação de adesivos (especialmente adesivos de madeira), produção de bebidas, ração animal, entre outros setores (SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018).

O curtimento de pele animal é uma das principais atividades industriais que utiliza as propriedades do ácido tânico durante o processo produtivo (BATTESTIN, MATSUDA e MACEDO, 2004). Caracteriza-se como um sistema de curtimento orgânico, que surge como alternativa capaz, em alguns casos, de substituir o uso de cromo nesse processo, uma vez que o descarte de resíduos sólidos contendo cromo é considerado um grande desafio para o setor industrial (NAIR *et al.*, 2006).

Estudos recentes reportaram o uso de ácido tânico em outras atividades, uma vez que há a possibilidade de utilizá-los na fabricação de espumas de origem biológica, preservativos de madeira, inibidores de corrosão, revestimentos de superfície de poliuretano, adesivos epóxi, aglutinantes para revestimentos de teflon, entre outros (SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018). Alguns estudos descrevem a utilização de ácido tânico no preparo de espumas rígidas, as quais podem substituir as espumas sintéticas comerciais, uma vez que, o ácido tânico é um composto naturalmente poroso, o qual é de difícil ignição, pois possui baixa condutividade térmica (SANTIAGO-MEDINA *et al.*, 2018).

A adição de ácido tânico viabiliza a precipitação de complexos tanino-proteicos na produção de cerveja, que são facilmente removidos do produto por etapas de sedimentação, centrifugação e filtração (BATTESTIN, MATSUDA e MACEDO, 2004). Na produção de vinhos, a inserção de ácido tânico resulta, significativamente, na estabilização da cor, proteção contra oxidação, redução de odores e precipitação de proteínas solúveis (SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018).

Na indústria farmacêutica, o ácido tânico é utilizado como antibacteriano, antienzimático, anti-histamínico, antioxidante, antimutagênico, antitussígeno e adstringente (SIENIAWSKA e BAJ, 2017). Pode ser aplicado no tratamento de vários distúrbios, como diarreia, úlceras, feridas, erupções cutâneas, e auxilia no estancamento de sangue (SIENIAWSKA e BAJ, 2017).

3.3 DEGRADAÇÃO E REMOÇÃO DE ÁCIDO TÂNICO

O ácido tânico é considerado um composto de baixo nível de biodegradabilidade, de tal modo que em condições não controladas pode representar riscos aos ecossistemas e a saúde humana (BENSALAH, CHAIR e BEDOUI, 2018). A presença de ácido tânico em águas de abastecimento resulta em alterações de cor, sabor, odor e na formação de complexos estáveis com pesticidas, drogas e metais potencialmente tóxicos (BENSALAH, CHAIR e BEDOUI, 2018).

Alguns estudos relatam que durante a etapa de desinfecção da água, a adição de cloro permite a formação de complexos tanino-clorados de elevada toxicidade (ATES *et al.*, 2007). Quando o ácido tânico é descartado sem tratamentos prévios em corpos hídricos, pode ser acumulado em animais aquáticos e tende a causar a morte celular de micro-organismos (ATES *et al.*, 2007).

De modo geral, o ácido tânico é caracterizado como poluente orgânico refratário, que pode se recombinar com agentes sanitizantes, pesticidas e/ou metais potencialmente tóxicos gerando impactos negativos para a saúde humana e o meio ambiente (BRAGA *et al.*, 2005; CAÑIZARES *et al.*, 2006).

Alguns estudos reportaram a remoção de ácido tânico proveniente de efluentes industriais por etapas de coagulação, ultrafiltração e adsorção (CAÑIZARES *et al.*, 2006; VINOD e ANIRUDHAN, 2002; ZHOU *et al.*, 2008).

Contudo, o elevado consumo de reagentes, a toxicidade dos resíduos sólidos gerados e a baixa eficiência de separação em processos *online* são algumas das desvantagens desses sistemas de tratamento.

Recentemente, outros autores propuseram o uso de radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio como alternativa para a degradação de ácido tânico presente em águas superficiais (BENSALAH, CHAIR e BEDOUI, 2018). A instalação de um fotoreator foi considerada uma alternativa adequada à degradação de ácido tânico. Porém, o longo tempo de degradação (180 min) e o custo de implementação/manutenção desse tipo de reator em escala industrial ainda são desafios para estudos futuros.

Para superar as limitações da degradação de ácido tânico por rotas físico-químicas, alguns estudos vêm reportando a utilização de rotas biotecnológicas como alternativa para a degradação de ácido tânico e, em alguns casos, obtenção de produtos derivados de alto valor agregado. As principais rotas biotecnológicas descritas na literatura sugerem a utilização de cepas de *Aspergillus* e *Penicillium* (BENIWAL *et al.*, 2013; DHIMAN, MUKHERJEE e SINGH, 2018). Quando em contato com o ácido tânico, esses micro-organismos produzem a enzima *tanino-acil-hidrolase*, chamada de “tanase” que consome o ácido tânico gerando açúcares e ácido gálico como principais produtos (BENIWAL *et al.*, 2013; DHIMAN, MUKHERJEE e SINGH, 2018). Embora a tanase permita a degradação eficiente de ácido tânico (acima de 95% após 21 dias), é inibida pela presença dos metais (Zn, Fe, Mn e Mg), e a inativação ocorre quando em contato com sulfatos e cloretos, o que diminui a aplicabilidade desta rota para o tratamento de águas residuais (AHARWAR e PARIHAR, 2018; GOVINDARAJAN *et al.*, 2016; SHARMA, 2019).

Um dos únicos estudos encontrados propuseram a utilização de ultrassom (variando de 0,3 a 1 MHz) no desenvolvimento de um protocolo de degradação de ácido tânico que desconsidera a adição de reagentes para converter ácido tânico em cristais de ácido elágico (BHANGU *et al.*, 2018). Nesse estudo, evidenciou-se que alguns parâmetros de aplicação do ultrassom, como frequência, densidade acústica e tempo de sonicação contribuíram para a formação e morfologia de cristais de ácido elágico (BHANGU *et al.*, 2018). Apesar da remoção de ácido tânico assistida por ultrassom ter sido considerada um meio apropriado para processos químicos,

poucos estudos reportam o uso desta tecnologia para o tratamento de resíduos e efluentes contendo ácido tânico.

3.4 ÁCIDO GÁLICO E OUTROS SUBPRODUTOS

O ácido gálico é considerado um produto de alto valor agregado, sendo utilizada em diversos processos como conservante, matéria-prima de fármacos, antioxidante e antimicrobiano. Esse composto pertence à classe dos elagitaninos, uma classe de produtos naturais polifenólicos derivados do metabolismo secundário das plantas (POUYSÉGU *et al.*, 2011). O ácido gálico (ácido 3, 4, 5 tri-hidroxibenzoico) é um composto trifenólico de ocorrência natural e com baixo peso molecular, componente de diversos tecidos vegetais, como uma molécula livre ou então como parte da molécula de ácido tânico (BADHANI *et al.*, 2015; BAJPAI e PATIL, 2008). Pode ser encontrado em nozes, sumagre, hamamélis, agrião, casca de carvalho, noz de areca, uva-de-urso, amora-preta, entre outros (AL ZHRANI *et al.*, 2020).

A extensão de aplicações do ácido gálico deve-se, especialmente, pela versatilidade em aplicações antioxidantes (BADHANI, SHARMA e KAKKAR, 2015). Esse composto é amplamente utilizado na indústria química e farmacêutica, sendo aplicado para síntese de propil-galato, pirogalol, trimetropim, resinas semicondutoras, entre outros (BADHANI, SHARMA e KAKKAR, 2015). Derivados do ácido gálico são utilizados como aditivos na indústria de alimentos como antioxidante em óleos e produtos ricos em lipídeos (BADHANI, SHARMA e KAKKAR, 2015). A partir de reações secundárias com ácido gálico é possível obter derivados complexos, tais como as galocatequinas, galato de metila, galato de laurila e galato de propila, atuando na eliminação do ácido hipocloroso e dos radicais livres (BADHANI, SHARMA e KAKKAR, 2015).

Alguns autores têm demonstrado a aplicação do ácido gálico em fármacos com atividade antiviral, antimicrobiana e anticancerígena (CHÁVEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2014). A criação de novos agentes farmacológicos baseados na ação do ácido gálico na prevenção ao desenvolvimento de diabetes, úlceras, na inibição da catepsina D e da anidrase carbônica vem sendo amplamente reportadas (AL ZHRANI, EL-SHISHTAWY e ASIRI, 2020). O uso de ácido gálico como

anticancerígeno pode contribuir para eliminação de células anômalas por apoptose, sem que este processo prejudique as demais células saudáveis (AL ZHRANI, EL-SHISHTAWY e ASIRI, 2020).

Além disso, o ácido gálico é capaz de proteger células do estresse oxidativo, contribuindo para a saúde humana, uma vez que pode ser aplicado em tratamentos contra doenças degenerativas (BADHANI, SHARMA e KAKKAR, 2015). O estresse oxidativo é resultado do excesso de produção e acúmulo de radicais livres, de tal modo que influencia no desenvolvimento de aterosclerose, câncer, envelhecimento, doenças cardiovasculares e inflamatórias (AL ZHRANI, EL-SHISHTAWY e ASIRI, 2020). A formação de radicais livres faz parte do metabolismo, entretanto, uma geração desmedida pode acarretar na alteração da viabilidade celular, desestabilizando macromoléculas biológicas como DNA, proteínas e lipídeos (BADHANI, SHARMA e KAKKAR, 2015).

Alguns derivados do ácido gálico, tais como propil-galato, octil-galato e laurel-galato, são amplamente utilizados na área cosmética, na produção de alimentos processados, e no aprimoramento de embalagens de alimentos para prevenir a deterioração oxidativa (BADHANI, SHARMA e KAKKAR, 2015). Além disso, o ácido gálico pode ser utilizado na produção de tintas e corantes, em soluções de revelador fotográfico, no processo de síntese enzimática de propilgalato e nas atividades de homogeneização de taninos no processamento de peles e couros (BANERJEE *et al.*, 2005).

As principais rotas químicas de obtenção de ácido gálico são a desidrogenação direta de 3-desidrossiquimato (3-DHS) e o processo de hidrólise de ácido tânico, tendo como fatores limitantes os custos de produção não satisfatórios, baixos rendimentos e a reduzida pureza do produto acabado (BAJPAI e PATIL, 2008).

3.5 ULTRASSOM

3.5.1 Fundamentação

Nos últimos anos, o uso de ultrassom na intensificação de processos químicos tem sido amplamente estudado. Algumas vantagens, como simplificação,

baixo risco operacional, taxas de conversão eficientes, e elevada pureza dos materiais preparados tornam o desenvolvimento dessa tecnologia promissor para a implementação em rotas industriais (MOUSAVI e GHASEMI, 2009). O ultrassom difere das energias tradicionais como calor, luz ou radiação ionizante, sobretudo nos aspectos relacionados à duração, pressão e quantidade de energia (BLAKEPERUTZ *et al.*, 1999).

O ultrassom (US) é caracterizado como uma onda sonora de frequência superior ao limite de detecção humana (≥ 16 kHz) (BLAKEPERUTZ *et al.*, 1999; YAO *et al.*, 2020). Para a utilização de ultrassom em processos químicos, a faixa de aplicação de frequência vai de 20 a 10 MHz, variando os efeitos físicos e químicos de acordo com a frequência aplicada. (YAO, PAN e LIU, 2020).

Durante a propagação das ondas ultrassônicas em meio líquido, pode ocorrer o fenômeno da cavitação acústica, o qual representa o crescimento e colapso de microbolhas preexistentes sob a influência de um campo ultrassônico (ASHOKKUMAR, 2011). Como resultado desta ação, podem ser formadas ondas de choque e um aumento de transferência de massa no meio líquido, proporcionando a formação de pontos quentes, onde pode ocorrer a sonólise de moléculas de água em radicais de hidrogênio (*H) e radicais hidroxila (*OH), responsáveis por reações radiculares em sistemas de US (ASHOKKUMAR, 2011).

Algumas condições são essenciais para a eficiência do ultrassom, tendo em vista que a presença de gases dissolvidos, potência ultrassônica, frequência, temperatura e tipo de solvente podem definir o rendimento e a eficiência dessa tecnologia na intensificação de processos químicos (ASHOKKUMAR, 2011; MOUSAVI e GHASEMI, 2009). Diversos estudos demonstram que a ocorrência da cavitação acústica está associada à produção de calor, transferência de massa, produção de radicais livres, além de acelerar os processos de reação, quando há mistura apropriada de reagentes, juntamente ao aumento da área de superfície do catalisador (ANANDAN *et al.*, 2020). Os efeitos químicos e físicos do ultrassom podem ocorrer em três regiões diferentes, de tal modo que podem ser gerados dentro da própria bolha de cavitação que funciona como um micro reator; na região do líquido; ou então nas imediações da bolha, uma vez que a implosão da bolha de cavitação pode resultar em ondas de choque e em forças de cisalhamento (MASON *et al.*, 2011; NADDEO *et al.*, 2009).

Diante do exposto, ressalta-se que o ultrassom representa um tópico importante de pesquisa, não somente no contexto da química, como também para diversos setores industriais. Os processos químicos priorizam estratégias eficientes, sem perder a reprodutibilidade, segurança e grau de automação (CHEMAT *et al.*, 2017).

3.5.2 Ultrassom em tratamentos de águas e efluentes

A respeito das aplicações de US na área ambiental, estudos reportam a utilização desta tecnologia em processos de tratamento de água potável, efluentes, lodo, na inibição de incrustações e na remoção de incrustações de águas residuais (NADDEO, LANDI e BELGIORNO, 2009; WANG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2010). O uso do ultrassom possibilita a degradação dos compostos poluentes com tempos relativamente reduzidos quando comparado às tecnologias convencionais (WANG *et al.*, 2019). Do mesmo modo, o US pode ser utilizado como uma alternativa ao uso de cloro na desinfecção de águas de abastecimento (NADDEO, LANDI e BELGIORNO, 2009).

A desinfecção de águas de abastecimento utilizando ultrassom e ultravioleta viabilizou a remoção de bactérias patogênicas como *Escherichia coli* com tempo e custo reduzidos (NADDEO, LANDI e BELGIORNO, 2009). Quanto ao uso da catálise heterogênea, o uso de ultrassom e de catalisadores suportados vem sendo amplamente estudados para a degradação de poluentes hidrofóbicos não voláteis, fenóis, clorobenzeno, nitrobenzeno, azul de metila, entre outros (WANG *et al.*, 2019).

O ultrassom é considerado uma potencial alternativa para a degradação de contaminantes emergentes. Os efeitos do ultrassom nessas aplicações estão associados ao aumento de forças convectivas, cavitação acústica e à produção de radicais altamente reativos (RAYAROTH *et al.*, 2016; SAVUN-HEKIMOĞLU e INCE, 2018). O uso de sistemas associados a ultrassom, tais como, US/H₂O₂, US/S₂O₈²⁻, US/UV/H₂O₂ e US/UV/H₂O₂/Fe²⁺ vem sendo relatados como potenciais alternativas para o tratamento de água de abastecimento e efluentes (RAYAROTH, ARAVIND e ARAVINDAKUMAR, 2016; SAVUN-HEKIMOĞLU e INCE, 2018). Vários estudos demonstram a eficiência do US para a remoção de bisfenol A, carbazol, diclofenaco, ibuprofeno, sulfametoxazol e tetraciclina (RAYAROTH, ARAVIND e

ARAVINDAKUMAR, 2016; SAVUN-HEKIMOĞLU e INCE, 2018). A forte turbulência gerada pelas ondas ultrassônicas eleva a transferência de massa das reações químicas, assim como acelera os processos envolvidos. Alguns parâmetros de ultrassom, tais como frequência, amplitude e densidade acústica são críticos para os protocolos desenvolvimento para remediação ambiental.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os equipamentos, reagentes, matérias-primas e materiais necessários para o desenvolvimento do trabalho, bem como a descrição dos procedimentos utilizados. Também são descritas otimizações do processo de conversão de ácido tânico assistido por ultrassom.

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para os experimentos de conversão de ácido tânico assistido por ultrassom, foram utilizados sistemas de ultrassom em banho e sonda. Foram utilizados quatro banhos de US (Elma GmbH&Co, Alemanha) e uma sonda (Sonics and Materials Inc., EUA), os quais foram nomeados de A à E, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Detalhamento dos sistemas de US utilizados para degradação de ácido tânico assistido por ultrassom.

Sistemas	Potência nominal, W	Frequência, kHz	Especificações	Modelo
<i>Sonda</i>				
A	750	20	13 mm de diâmetro	VC 750
<i>Banhos</i>				
B	200	35 ou 130	8,6 L	TI-H-10
C	330	37 ou 80	9,0 L	P120H
D	330	37 ou 80	12,9 L	TI-H-5
E	100	25 ou 45	3,5 L	TI-H-5

Os experimentos na sonda de 20 kHz e 750 W (A) foram feitos diretamente em um reator de 27 mm de diâmetro interno, 114 mm de comprimento com fundo cônico e com volume total de 50 m L, foi usado mais outras 4 diferentes sondas. O reator foi fixado no sistema de US com auxílio de um suporte universal, sendo alocado sempre na mesma posição (distância de 38 mm do fundo do cone). Nos banhos de ultrassom o reator utilizado foi um frasco de vidro de fundo redondo de 37

mm de diâmetro interno e 196 mm de comprimento. Este frasco contendo a mistura reacional foi fixado nos banhos de US com auxílio de um suporte universal. Cabe destacar que as posições nos banhos de ultrassom foram selecionadas de acordo com o descrito nos manuais dos equipamentos, sendo o mais próximo dos cristais piezoelétricos no fundo dos banhos (2 cm do fundo). O controle de temperatura dos experimentos foi feito com auxílio de um banho termostático (modelo MCT 110 Plus, Servylab Equipamentos e Móveis para Laboratórios Ltda., Brasil), com recirculador de água que opera na faixa de temperatura de -3 a 110 °C. Os experimentos comparativos de agitação mecânica foram feitos em um agitador de alta rotação ultraturax, (PT 3100 D, Polytron, Canadá).

Após a aplicação do ultrassom e/ou agitação mecânica, foi feita a determinação de compostos fenólicos totais (método Folin-Ciocalteu) utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (modelo multispec 1501, Shimadzu, Japão). Foram coletadas alíquotas em frascos de vidro de volume de 1,5 mL, armazenados sob refrigeração a aproximadamente -3 °C para que fosse feita quantificação dos extratos por cromatografia a líquido de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massa com tempo de voo e ionização por *electrospray* (UPLC-ESI-ToF-MS, Xevo G2 qToF, Waters, Brasil).

Para purificação e isolamento do ácido gálico produzido, os compostos de interesse foram extraídos com solvente orgânico que posteriormente foi removido por rotaevaporação (rotaevaporador modelo V-700/710, Buchi, Suíça). A fração sólida resultante da rotaevaporação foi encaminhada para análise de NMR de ^1H e ^{13}C para confirmação estrutural.

Nos experimentos utilizando US as determinações de temperatura foram feitas diretamente na solução reacional com o auxílio de um termômetro digital em intervalos de 60 segundos. Para os procedimentos de pesagem, foi utilizada uma balança analítica (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, Brasil), com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g.

A confirmação estrutural do ácido gálico foi feita por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . Foi utilizado um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (modelo Bruker Avance III, Bruker, EUA), com frequências de 600,13 MHz e 150,92 MHz para ^1H e ^{13}C , respectivamente.

4.2 REAGENTES

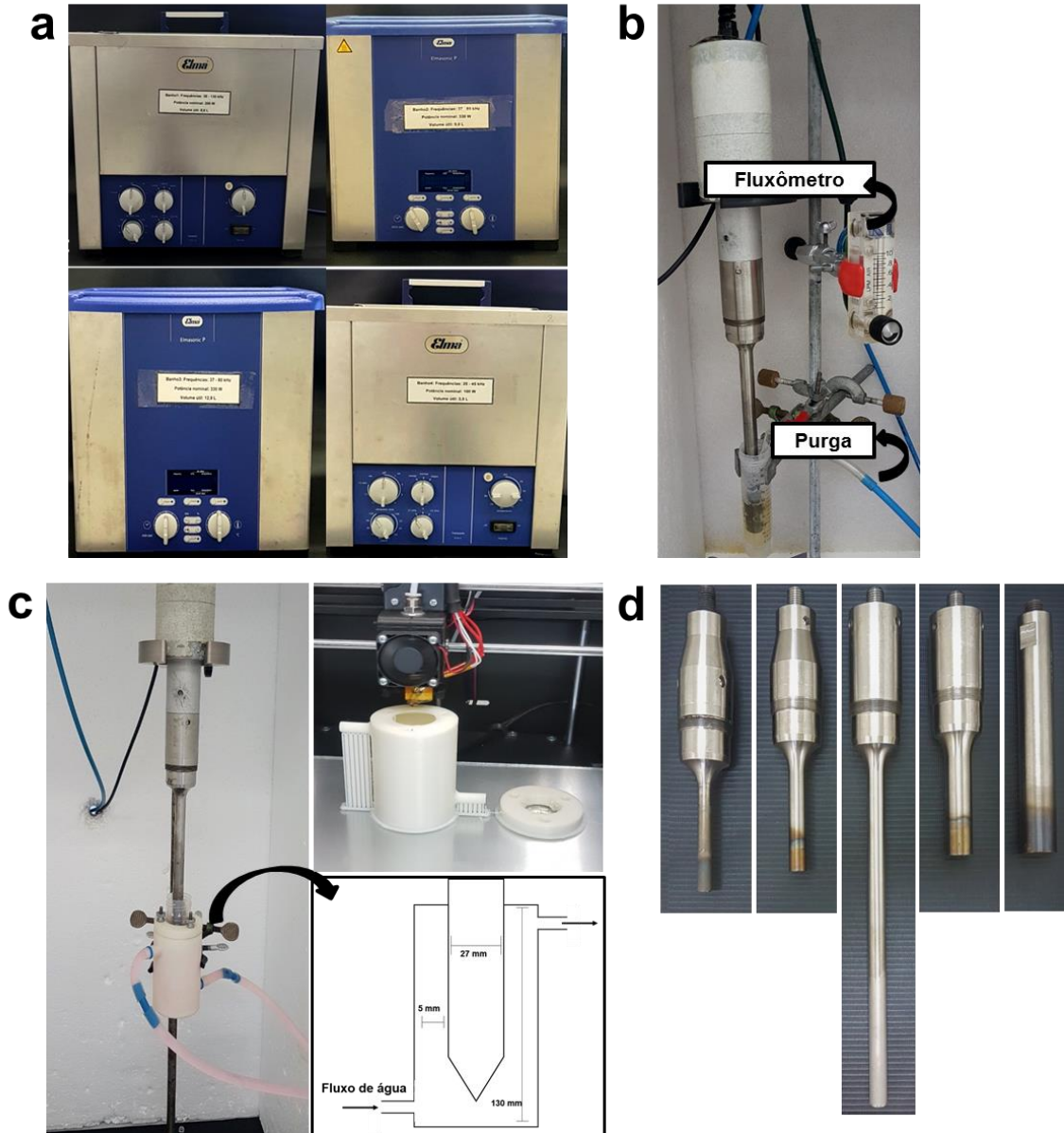
A água utilizada nesse estudo foi destilada, deionizada em uma coluna de troca iônica e purificada por um sistema Milli-Q® (Millipore, EUA). Os reagentes utilizados nesse estudo foram: H₂O₂ 50% (Vetec, Brasil), Na₂CO₃ (99%, Merck, EUA), C₄H₈O₂ (99%, Sigma-Aldrich, EUA), CHCl₃ (96%, Sigma-Aldrich, EUA), C₂H₃N (99%, Sigma-Aldrich, EUA), C₂H₆O (99%, Tedia, EUA) e CH₂O₂ (99%, Sigma-Aldrich, EUA). Todos os experimentos desse estudo foram feitos utilizando ácido tânico comercial (98%, Moderna, Brasil) e um padrão de grau cromatográfico de ácido gálico (99,6%, Sigma-Aldrich, EUA) foi utilizado como padrão externo para o método de quantificação por UPLC-ESI-ToF-MS.

Álcool etílico comercial, água destilada e detergente neutro foram utilizados para os procedimentos de limpeza de reatores e vidrarias. Os resíduos químicos oriundos do presente estudo foram encaminhados ao programa de gerenciamento de resíduos químicos da UFSM, responsável pela destinação final.

4.3 CONVERSÃO DE ÁCIDO TÂNICO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Para o desenvolvimento do processo de degradação de ácido tânico assistido por ultrassom, os seguintes parâmetros foram avaliados: tempo de reação (10 a 45 min), pH da solução (3 a 11), concentração de peróxido (0,0 a 8,6 mol L⁻¹), adição de gases (Ar, O₂ e ar comprimido), tipo de sonda (10 a 25 mm de diâmetro), amplitude de onda (20 a 70%), concentração de ácido tânico (170 a 1360 mg L⁻¹), temperatura da solução (30 a 70°C) e aplicação de ultrassom pulsado (ciclos de 10 a 60 s). Após as otimizações dos parâmetros de processo utilizando ultrassom, foram feitos experimentos adicionais com agitação mecânica a fim de verificar a necessidade do uso de ultrassom no processo proposto. A Figura 1 mostra um resumo de todos os sistemas de US utilizados no presente estudo para a degradação de ácido tânico visando à obtenção de ácido gálico.

Figura 1 - Sistemas de US utilizados para a degradação de ácido tânico. (a) banhos de ultrassom, (b) sistema para purga de gases, (c) sistema para controle de temperatura, e (d) sondas de ultrassom utilizados no presente estudo.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.3.1 Avaliação do tempo de sonicação

O tempo de aplicação do ultrassom foi avaliado de 10 a 45 min utilizando uma sonda de US operando a uma potência nominal de 750 W e frequência de 20 kHz, utilizando volume de solução de 20 mL (pH = 9), concentração H_2O_2 de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

utilizando uma sonda de dimensões de 15 mm por 26 cm, amplitude de ultrassom de 40%, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹ e temperatura reacional de 90 °C.

4.3.2 Avaliação do pH da solução

O pH da mistura reacional foi avaliado de 1 a 11, utilizando HCl 0,01 mol L⁻¹ e NaOH 0,01 mol L⁻¹ para ajuste do pH. Os experimentos foram feitos utilizando uma sonda de US operando a uma potência nominal de 750 W e frequência de 20 kHz, utilizando volume de solução de 20 mL, concentração H₂O₂ de 0,2 mol L⁻¹, utilizando uma sonda de dimensões de 15 mm por 26 cm, amplitude de ultrassom de 40%, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 90 °C por 30 min.

4.3.3 Avaliação da concentração de H₂O₂

A concentração de H₂O₂ foi avaliada de 0,2 a 8,6 mol L⁻¹. Os experimentos foram feitos utilizando uma sonda de US operando a uma potência nominal de 750 W e frequência de 20 kHz, utilizando volume de solução de 20 mL (pH = 3), utilizando uma sonda de dimensões de 15 mm por 26 cm, amplitude de ultrassom de 40%, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 90 °C por 30 min.

4.3.4 Avaliação de gás de purga

A adição de gás de purga foi avaliada por meio de borbulhamento de oxigênio, argônio ou ar comprimido. Todos os experimentos foram feitos com vazão de 1,5 L min⁻¹. Os experimentos foram feitos utilizando uma sonda de US operando a uma potência nominal de 750 W e frequência de 20 kHz, utilizando volume de solução de 20 mL, concentração H₂O₂ de 1 mol L⁻¹ (pH = 3), utilizando uma sonda de dimensões de 15 mm por 26 cm, amplitude de ultrassom de 40%, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 90 °C por 30 min.

4.3.5 Avaliação do tipo de sonda

O tipo de sonda foi avaliado de 10 a 25 mm de diâmetro da sonda. Os experimentos foram feitos utilizando uma sonda de US operando a uma potência nominal de 750 W e frequência de 20 kHz, utilizando volume de solução de 20 mL, concentração H_2O_2 de 1 mol L^{-1} (pH = 3), amplitude de ultrassom de 40%, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L^{-1} , temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

4.3.6 Avaliação da concentração de ácido tânico

A concentração de ácido tânico inicial foi avaliada de 170 a 1360 mg L^{-1} , em uma sonda de US operando a uma potência nominal de 750 W e frequência de 20 kHz, tempo de aplicação do ultrassom foi de 30 min utilizando volume de solução de 20 mL, pH da solução (pH = 3), concentração de H_2O_2 de 1 mol L^{-1} , amplitude de onda de 50%, temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

4.3.7 Avaliação da temperatura da solução

A temperatura do processo foi avaliada de 50 a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, fazendo o controle da temperatura por meio de um sistema de arrefecimento construído em uma impressora 3D. Os experimentos de degradação de ácido tânico foram feitos em uma sonda que opera a uma potência nominal de 750 W e frequência de 20 kHz, o tempo de aplicação do ultrassom foi de 30 min utilizando volume de solução de 20 mL (pH = 3), concentração de H_2O_2 de 1 mol L^{-1} , amplitude de onda de 50%, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L^{-1} e sonicação por 30 min.

4.3.8 Avaliação de ultrassom pulsado

Visando a economia de energia, foram feitos experimentos utilizando ultrassom no modo pulsado. Foram avaliados ciclos de 60 segundos com tempos de aplicação de US variando de 10 a 50 segundos. Os experimentos foram feitos utilizando uma sonda de US operando a uma potência nominal de 750 W, frequência

de 20 kHz, e amplitude de onda de 50%, utilizando volume de solução de 20 mL, concentração H_2O_2 de 1 mol L^{-1} (pH = 3), concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L^{-1} , temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

4.3.9 Avaliação de banhos de ultrassom

Os experimentos até aqui descritos, foram feitos utilizando uma sonda para aplicação direta de ultrassom. Tendo em vista que sistemas de aplicação indireta de ultrassom tem se mostrado alternativas promissoras para a intensificação de processos químicos, foram feitos experimentos adicionais utilizando sistemas de banho de ultrassom operando em frequências de 25 a 130 kHz. As condições experimentais foram selecionadas de acordo com o otimizado no sistema de aplicação direta por sonda.

4.4 COMPARAÇÃO COM AGITAÇÃO MECÂNICA

A fim de comprovar o real efeito do ultrassom para o processo proposto, foram feitos experimentos comparativos com agitação mecânica de alta rotação. Esses experimentos foram feitos aplicando a condição otimizada assistida por ultrassom em um ultraturrax (modelo PT3100D, Polytron, Kinematica, Suíça) em rotações variando de 100 a 1000 rpm.

4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.5.1 Determinação de compostos fenólicos totais pelo método Folin-Ciocalteu

A determinação de compostos fenólicos totais foi feita visando obter uma resposta rápida devido a degradação do produto gerado e um indicativo quanto à cinética da reação de degradação. Essas determinações foram feitas utilizando o método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu que consiste na reação de grupamentos fenólicos com fosfomolibdato e fosfotungstato e determinação da absorbância do produto da reação em 705 nm (VEBER *et al.*, 2015).

4.5.2 Determinação de ácido gálico por UPLC-ToF-MS

Os parâmetros cromatográficos para determinação de ácido gálico por UPLC-ToF-MS foram estabelecidos utilizando soluções de referência contendo $70 \mu\text{g L}^{-1}$ de ácido gálico e/ou ácido tânico em uma mistura de metanol:água (razão 1:2 com adição de 0,1% de ácido fórmico). As soluções de referência foram preparadas semanalmente a partir de reagentes de grau cromatográfico contendo pureza $\geq 95\%$. Para separação cromatográfica foi utilizada a coluna cromatográfica HSS T3 (100\AA , $1,8 \mu\text{m}$, $2,1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) conforme recomendação do fabricante. Os seguintes parâmetros cromatográficos foram avaliados: volume de injeção (1 a $10 \mu\text{L}$), composição da fase móvel (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, CH_4O), vazão de fase móvel ($0,1$ a $0,6 \text{ mL min}^{-1}$), proporção de solvente orgânico na fase móvel (0 a $70\% \text{ v v}^{-1}$) e temperatura da coluna (25 a $45 \text{ }^\circ\text{C}$).

Após as reações, os extratos foram filtrados em seringa de membrana de politetrafluoroetileno ($13 \text{ mm} \times 0,22 \mu\text{m}$), diluídos em metanol e injetados nos modos negativo e positivo para obtenção dos dados. Foram feitas duas injeções de cada extrato, primeiramente foi feita uma injeção utilizando o acoplamento ESI-ToF-MS para obter informações qualitativas quanto aos produtos formados e uma segunda injeção visando a quantificação de ácido gálico por UPLC-ToF-MS.

A separação cromatográfica foi feita utilizando uma coluna HSS T3 ($50 \times 2,1 \text{ mm}$, $1,8 \mu\text{m}$) com uma fase móvel consistindo em (A) solução aquosa contendo $0,1\% \text{ (v v}^{-1}\text{)}$ de ácido fórmico e (B) metanol. O seguinte gradiente de eluição foi utilizado: $0 \text{ min} - 5\% \text{ B}$; $0,5 \text{ min} - 20\% \text{ B}$; $7,0 \text{ min} - 50\% \text{ B}$; $11,0 \text{ min} - 80\% \text{ B}$; $11,5 \text{ min} - 100\% \text{ B}$; $13,0 \text{ min} - 5\% \text{ B}$. O fluxo de solução para coluna cromatográfica foi ajustado em $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ e o tempo total de corrida cromatográfica foi de 15 min . O volume de injeção foi de $5 \mu\text{L}$ e a temperatura da coluna foi fixada em $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Os parâmetros de ionização para espectrometria de massa foram otimizados pela injeção direta de soluções padrão de ácido gálico e ácido tânico diretamente no espectrômetro de massa. A Tabela 2 mostra as especificações operacionais do método proposto para quantificação de ácido gálico por UPLC-ToF-MS.

Tabela 2 - Especificações operacionais para a determinação de ácido gálico por UPLC-ToF-MS.

Parâmetro	Condição
Fase móvel A	Água + Ácido fórmico (0,1% v v ⁻¹)
Fase móvel B	Metanol
Coluna	HSS T3 1,8 um (2,1 x 50 mm)
<i>Condições de ionização:</i>	
Capilaridade	2,00 kV
Cone de Amostragem	20 V
Cone de Extração	2,0 V
Temperatura da Fonte	150 °C
Temperatura de Desolvatação	400 °C
Vazão de Nitrogênio	
Cone de Amostragem	100 L h ⁻¹
Desolvatação	500 L h ⁻¹
Modo	Negativo

4.5.3 Calorimetria

Para estimar a potência liberada ao meio, para cada sistema, 20 mL de solução com concentração de 170 mg L⁻¹ de ácido tânico foram submetidos à aplicação do US por 30 min e a variação de temperatura foi verificada em intervalos de 1 min. Assim, a potência (P) e a intensidade de potência liberada para o meio (I) foram calculadas de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente (KIMURA *et al.*, 1996; KODA *et al.*, 2003):

$$P = \frac{dT}{dt} \cdot Cp \cdot M \quad (\text{Equação 1})$$

$$D = \frac{\frac{dT}{dt} \cdot Cp \cdot M}{V} \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

P é a potência dissipada (W),

D é a densidade de potência ($W\ dm^{-3}$)

T é a temperatura (K),

t é o tempo (s),

C_p é o calor específico ($J\ g^{-1}\ K^{-1}$),

M é a massa (g) da substância submetida a aplicação do US e

V é o volume (dm^3) da solução ácida

4.5.4 Avaliação de solventes para extração e purificação

Para extração e isolamento de ácido gálico visando à confirmação estrutural por NMR ^{13}C e NMR 1H foi feita uma avaliação dos solventes, considerando um processo de extração líquido-líquido seguido pela rotaevaporação. Foram investigados os seguintes solventes: clorofórmio, acetato de etila e acetonitrila. A avaliação desses solventes para extração líquido-líquido foi feita utilizando 20 mL de uma solução padrão aquosa de ácido gálico a $170\ mg\ L^{-1}$, com adição de 3 frações de 7 mL de cada solvente avaliado separadamente. Após a etapa de separação das fases aquosa e orgânica, foi feita a remoção do solvente orgânico por rotaevaporação e a solubilização do extrato em metanol para a posterior determinação por UPLC-ToF-MS ou confirmação estrutural por NMR ^{13}C e NMR 1H .

4.6 CONFIRMAÇÃO ESTRUTURAL DOS PRODUTOS POR NMR DE 1H E ^{13}C

A técnica de NMR foi utilizada para confirmar a estrutura do produto de interesse. Os espectros de NMR de 1H e ^{13}C foram obtidos em temperatura de $22\ ^\circ C$, utilizando tubos de 5 mm, diluídos em solvente deuterado e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno de referência. A largura do pulso foi de $1,70\ \mu s$ para 1H e $11,20\ \mu s$ para ^{13}C , com número de varreduras de 4 a 32 para 1H e 32 a 4096 para ^{13}C . A reprodutibilidade dos dados de deslocamento químico foi estimada sendo $\pm 0,01\ ppm$.

4.7 CÁLCULOS DE RENDIMENTO

Após a determinação dos produtos gerados, o rendimento, em porcentagem, foi calculado a partir da quantidade de produto convertida (Pc) pela quantidade de ácido tânico utilizada (Mt), como mostra na Equação 3.

$$R = \frac{Pc}{Mt} \cdot 100 \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

R é o rendimento (%)

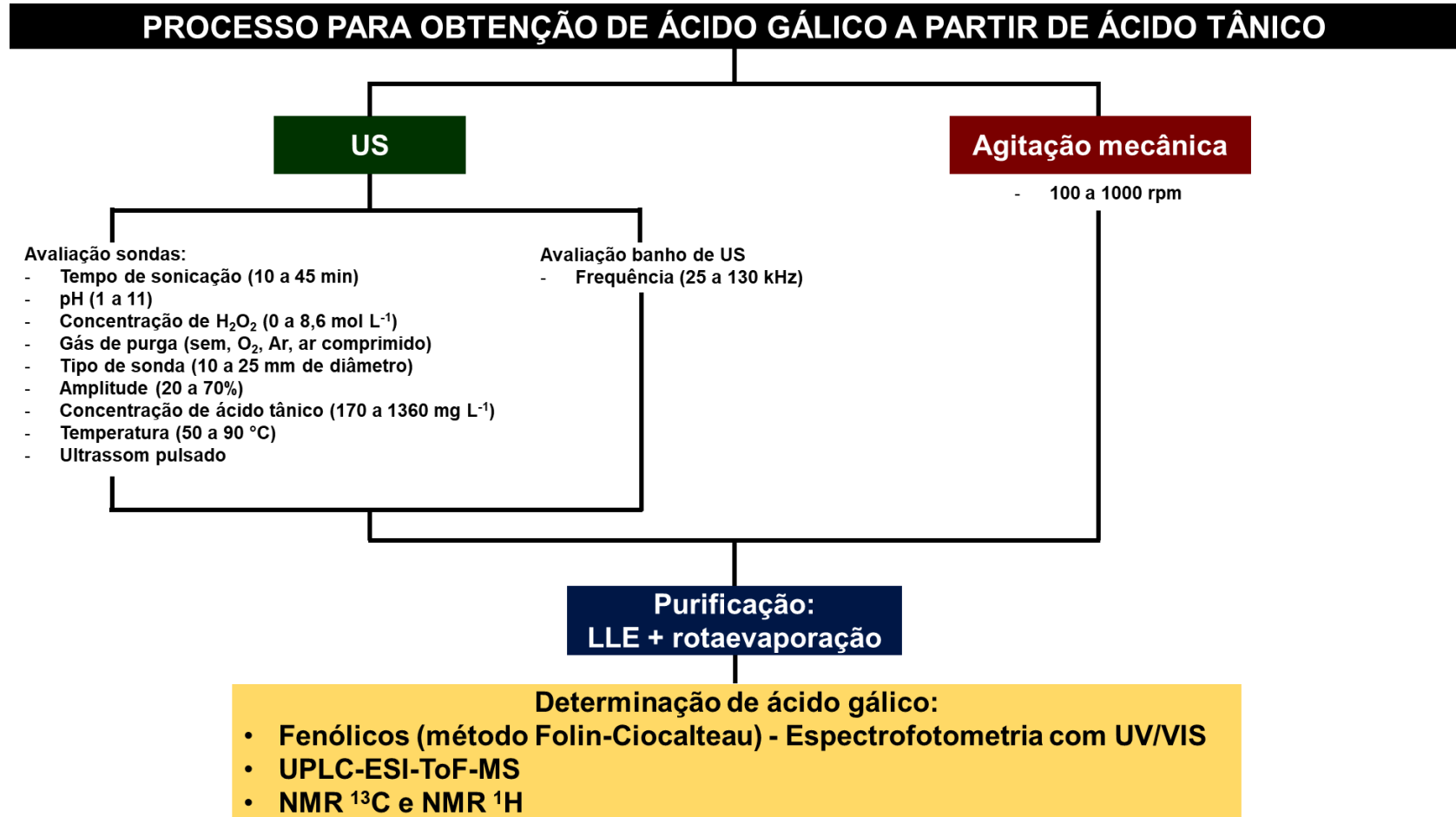
Pc é o produto convertido (massa de ácido gálico, g)

Mt é a massa de ácido tânico (g)

4.8 RESUMO DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O fluxograma da Figura 2 mostra as avaliações feitas no presente estudo para todos os parâmetros apresentados na seção, os quais serão discutidos no *Item 3 - Resultados e discussão*.

Figura 2 - Fluxograma dos procedimentos utilizados na otimização do processo de degradação do ácido tânico.



Siglas: US: ultrassom, LLE: extração líquido-líquido, UV/VIS: ultravioleta/visível, UPLC-ESI-ToF-MS: cromatografia a líquido de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massa com tempo de voo e ionização por *electrospray*, NMR: ressonância magnética nuclear.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos após as avaliações feitas no presente trabalho, incluindo a avaliação dos parâmetros otimizados no processo proposto, identificação e quantificação de ácido gálico.

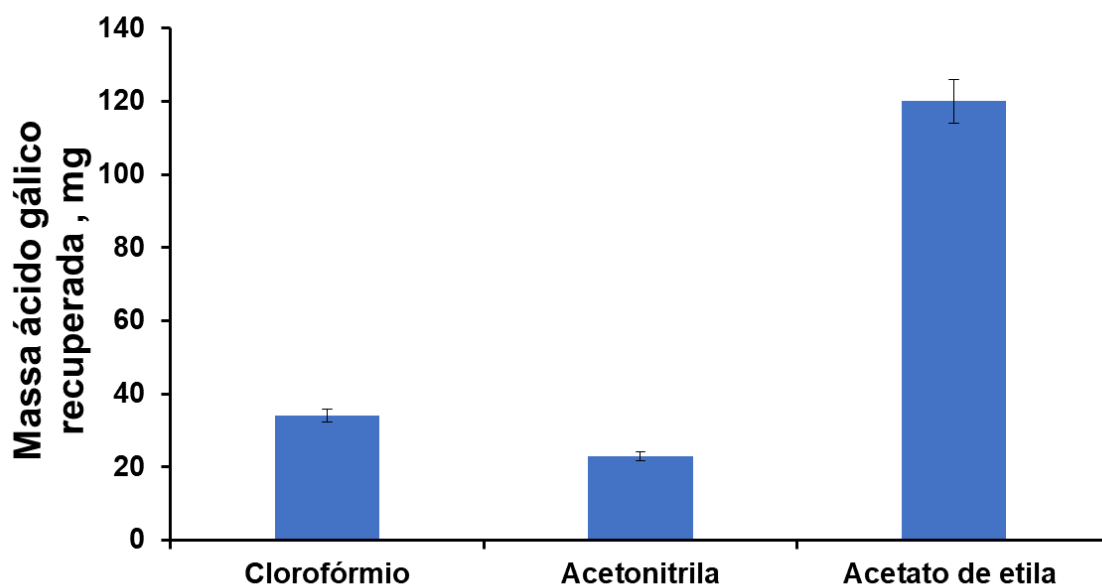
5.1 AVALIAÇÕES DE PARÂMETROS ANALÍTICOS PARA ISOLAMENTO IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDO GÁLICO

No presente estudo foram investigados parâmetros analíticos relacionados ao isolamento, identificação e quantificação de ácido gálico proveniente da degradação de ácido tânico. Foram propostas: uma investigação quanto ao solvente para extração líquido-líquido e isolamento de ácido gálico visando à confirmação estrutural por NMR ^{13}C e NMR ^1H e um método cromatográfico para determinação de ácido gálico por UPLC-ToF-MS.

5.1.1 Avaliação de solventes para extração e isolamento de ácido gálico

Na Figura 3 é mostrada a eficiência de recuperação de ácido gálico em cada um dos solventes avaliados.

Figura 3 - Recuperação de ácido gálico utilizando diferentes solventes para extração líquido-líquido. Concentração de ácido gálico de 170 mg L^{-1} , 21 mL de solução extratora, banho de rotaevaporação mantido a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e redução de pressão a 100 mPa.



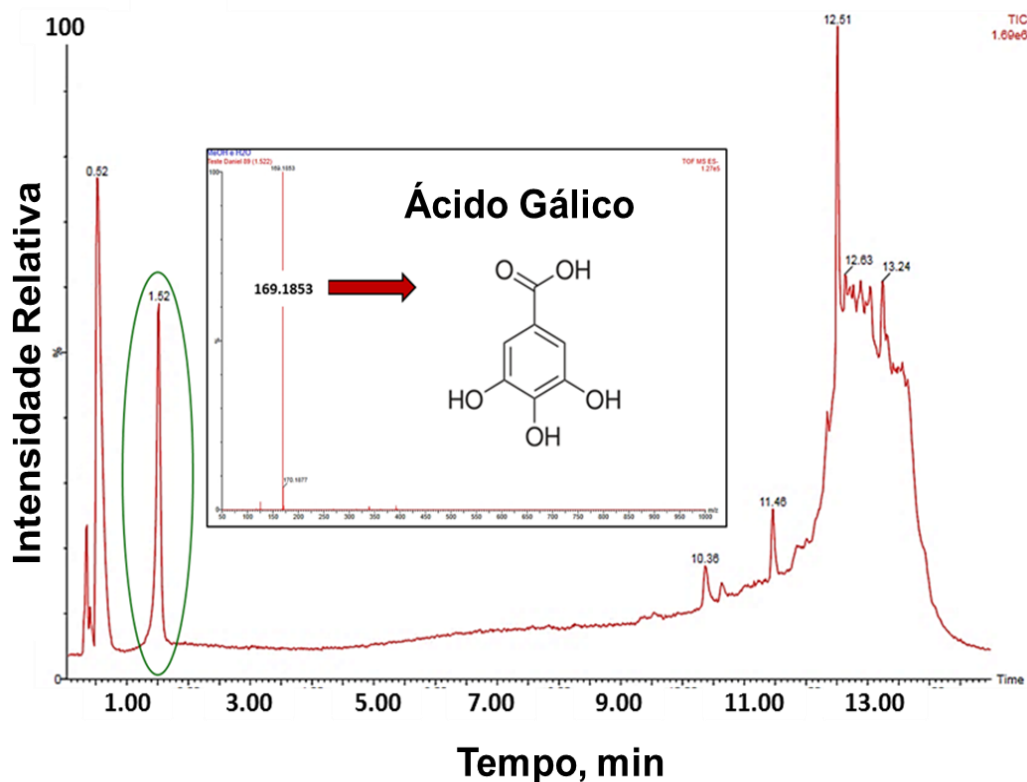
Quando avaliado o acetato de etila como fase orgânica, a eficiência de recuperação de ácido gálico foi de 71%. Para os demais solventes, os valores obtidos foram inferiores a 40%. Quando o processo de extração líquido-líquido seguido da rotaevaporação foi aplicado a amostras reais, foi constatada, pela adição de quantidades conhecidas de ácido gálico (*spikes*), a eficiência do processo proposto para amostras de degradação de ácido tânico assistida por ultrassom. Diante disso, o acetato de etila passou a ser utilizado como fase orgânica para a extração e purificação de ácido gálico.

5.1.2 Otimização de parâmetros cromatográficos para determinação de ácido gálico por UPLC-TOF-MS

As avaliações cromatográficas foram feitas comparando o formato e a área dos picos para cinco injeções consecutivas de padrão para cada condição experimental investigada. Os parâmetros de ionização para a detecção de ácido gálico por espectrometria de massa de alta resolução (HRMS) foram otimizados por injeção direta de soluções contendo ácido gálico e/ou ácido tânico na fonte de ionização do espectrômetro de massa. A Figura 4 mostra um cromatograma e o espectro de

massa do pico referente ao ácido gálico obtidos na condição otimizada do método de separação desenvolvido por UPLC-ToF-MS. Utilizando um volume de injeção de 5 μL , composição da fase móvel (a) H_2O e (b) CH_4O , vazão de fase móvel ($0,3 \text{ mL min}^{-1}$), proporção de solvente orgânico na fase móvel (0 a 70% v v⁻¹ em 15 min) e temperatura da coluna de 40 °C foram obtidos cromatograma sem deformações de picos e com áreas reprodutíveis para amostras e soluções de referência.

Figura 4 - Cromatograma e espectro de massa obtidos para a degradação de ácido tânico assistida por ultrassom utilizando a coluna HSS T3 (100Å, 1,8 μm , 2,1 mm X 50 mm), volume de injeção de 5 μL , composição da fase móvel (a) H_2O e (b) CH_4O , vazão de fase móvel ($0,3 \text{ mL min}^{-1}$), proporção de solvente orgânico na fase móvel (0 a 70% v v⁻¹ em 15 min) e temperatura da coluna de 40 °C (tempo de retenção do ácido gálico = 1,52 min).



A quantificação de ácido gálico por UPLC-ToF-MS foi feita utilizando a padronização externa com soluções de referência na faixa de 30 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ácido gálico. Uma curva de calibração analítica foi obtida por modelo de regressão linear ($y = 8,9013x + 62,556$, $r^2 = 0,9995$), relacionando concentração

de ácido gálico (eixo x) e a área do pico cromatográfico (eixo y). Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados seguindo as recomendações dos guias EURACHEM. Foram obtidos valores de 1,64 e 16,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ para LOD e LOQ, respectivamente.

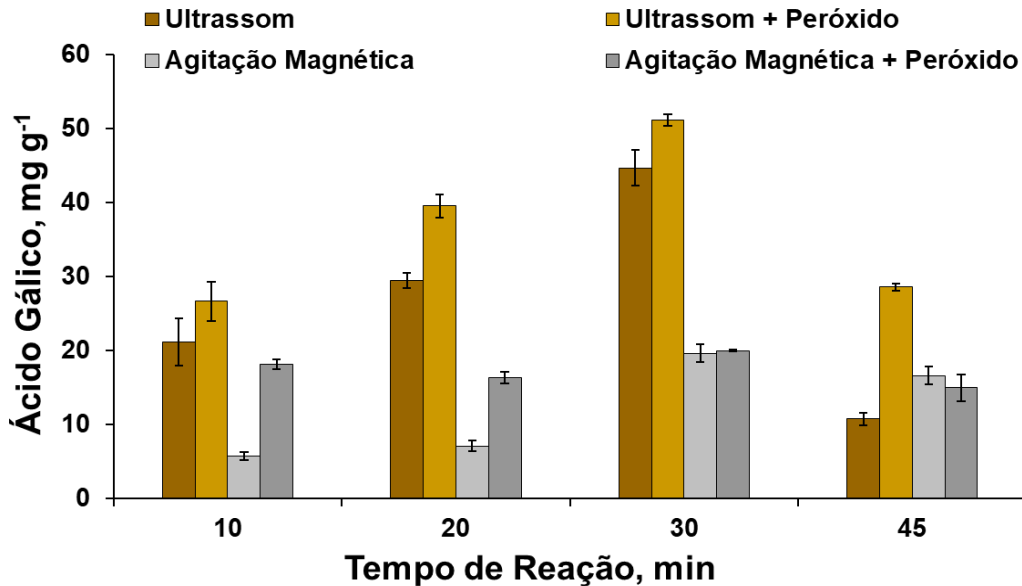
5.2 AVALIAÇÕES DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA A DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO TÂNICO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Nesse estudo foi investigado o papel do ultrassom na intensificação da degradação de ácido tânico visando a produção de ácido gálico. Foram feitos experimentos preliminares comparando o uso de ultrassom, agitação mecânica e a necessidade da adição de H_2O_2 na rota de degradação. Após as avaliações preliminares e constatação do papel do US no processo proposto, foram feitos experimentos univariados avaliando os demais parâmetros experimentais, tais como: pH da solução, concentração de H_2O_2 , adição de gases de purga, tipo de sonda, amplitude de ultrassom, concentração inicial de ácido tânico, temperatura de reação, uso de ultrassom pulsado, e avaliação de diferentes sistemas de aplicação de ultrassom.

5.3 AVALIAÇÕES PRELIMINARES

Foram feitos experimentos preliminares utilizando uma sonda de 20 kHz/750 W de potência nominal (50% de amplitude) com um agitador mecânico (rotação a 500 rpm). A necessidade do uso de peróxido de hidrogênio foi investigada em experimentos com adição de 0,2 mol L^{-1} e em ausência desse reagente. Esses experimentos foram feitos utilizando 20 mL de uma solução padrão de ácido tânico a 170 mg L^{-1} , em temperatura controlada (50 ± 2 °C) por até 45 min de reação. A verificação da produção de ácido gálico foi feita por injeção direta dos extratos (15 $\mu\text{L min}^{-1}$) por ESI-ToF-MS. Identificado o íon molecular referente ao ácido gálico (+169,1853 Da), os extratos eram analisados por UPLC-ToF-MS. A Figura 5 mostra os resultados das avaliações preliminares.

Figura 5 - Avaliações preliminares de degradação de ácido tânico assistida por ultrassom visando à obtenção de ácido gálico. Condições experimentais: volume de solução de 20 mL (pH = 9), concentração de H_2O_2 de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L^{-1} .



De acordo com os resultados obtidos na Figura 5, é possível observar que o uso combinado de US/ H_2O_2 viabilizou um incremento de 17% na produção de ácido gálico durante a rota de degradação no tempo de 30 min usando ultrassom e peróxido. Comparando os valores referentes à agitação mecânica, mesmo com a adição de H_2O_2 , a produção de ácido gálico foi inferior a obtida com o uso de US. A aplicação de US pode intensificar os efeitos físicos do meio reacional, garantindo um contato maior entre os núcleos reativos do ácido tânico e os radicais gerados pela degradação do H_2O_2 . Além disso, o uso de US pode favorecer quebras específicas em estruturas orgânicas, o que representa uma condição inicial promissora para avaliações posteriores.

Com relação ao tempo de reação, a partir de 30 min foi observado um decaimento na produção de ácido gálico em todas as condições avaliadas. O que pode estar associado com o excesso de energia, radicais, e/ou efeitos físicos do US, resultando na fragmentação do ácido tânico em produtos de menor massa

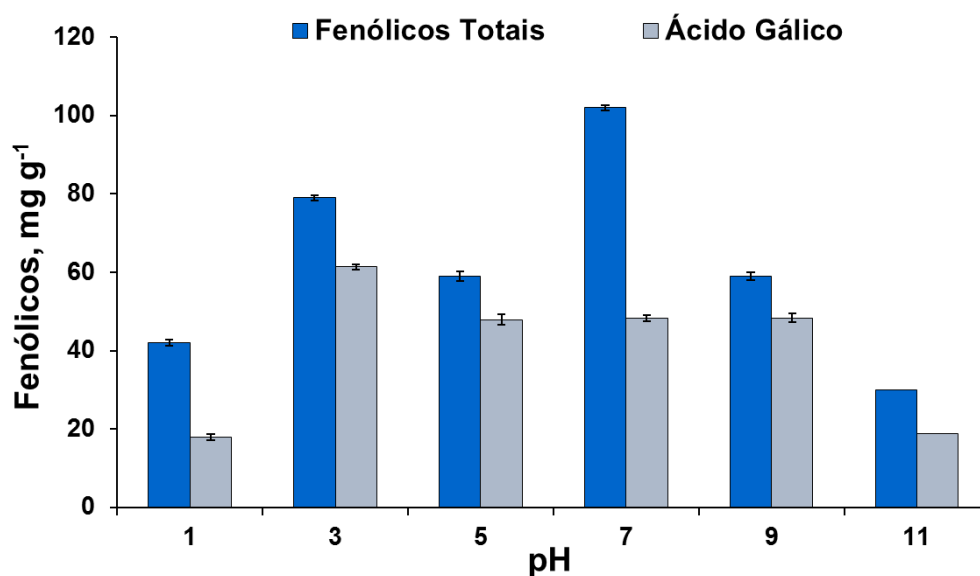
molecular, tais como pirogalol, 1,2,3,5-tetrahidroxibenzeno, ácido oxálico e ácido maleico.

Contudo, a partir dessas avaliações preliminares, o uso combinado de US/H₂O₂ em um sistema de sonda operando a 20 kHz/750 W de potência nominal (50% de amplitude) foi considerado promissor para a intensificação da produção de ácido gálico a partir de ácido tânico. Adicionalmente, o tempo de reação de 30 min foi selecionado para as avaliações posteriores.

5.4 AVALIAÇÃO DO pH E CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂

O pH do meio reacional foi avaliado de 1 a 11, utilizando HCl e NH₄OH para os ajustes em solução. Os experimentos foram feitos com 170 mg L⁻¹ de ácido tânico, 20 mL de solução contendo 0,2 mol L⁻¹ de H₂O₂ e aplicação de US a 50 °C por 30 min (sonda 20 kHz/750 W de potência nominal operando a 50% de amplitude). A produção de ácido gálico foi quantificada por UPLC-ToF-MS. Na Figura 6 são mostrados os resultados obtidos para produção de ácido gálico em função do pH da solução reacional.

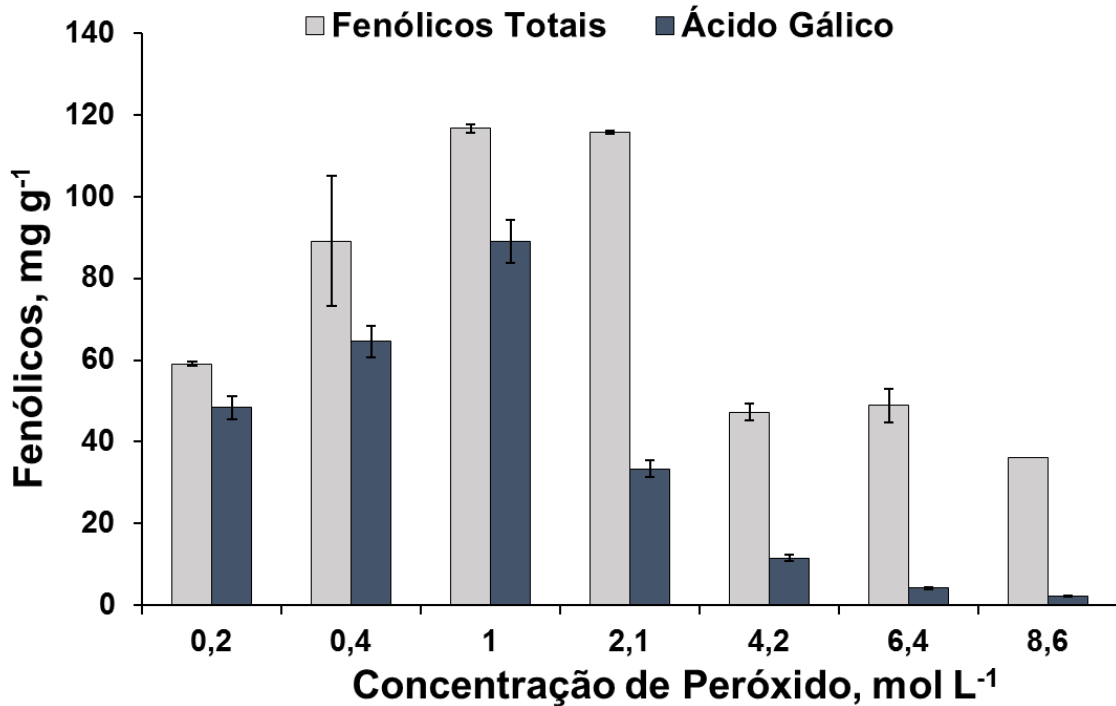
Figura 6 - Degradação de ácido tânico a ácido gálico em função do pH da solução reacional. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal e 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL contendo 0,2 mol L⁻¹ de H₂O₂, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 50 °C por 30 min.



Nos experimentos utilizando a solução reacional com pH = 3, maiores conversões a ácido gálico foram obtidas (62 mg g⁻¹). Com o aumento do pH, houve uma redução na eficiência de degradação, o que pode estar associado com a geração de espécies (O₂⁻) e (HOO⁻) em meio alcalino (HO *et al.*, 2019). Esses radicais tendem a fragmentar o ácido tânico em estruturas de massa molecular menor, tais como, pirogalol, 1,2,3,5-tetrahidroxibenzeno, ácido oxálico e ácido maleico (BENSALAH, CHAIR e BEDOUI, 2018). Quando avaliado o pH = 1, houve um decréscimo significativo na produção de ácido gálico, o que pode ser justificado pelo aumento na produção de radicais (H^{*}), o que também culmina na fragmentação completa da estrutura do ácido gálico ou na quebra em compostos de menor massa molecular (HO, ONG e WU, 2019). Desta forma, o pH = 3 foi escolhido para os experimentos posteriores.

Após a avaliação do pH reacional, foi feita uma investigação quanto a concentração de H₂O₂ (0,2 a 8,6 mol L⁻¹) no processo proposto. Os experimentos foram feitos utilizando 170 mg L⁻¹ de ácido tânico, 20 mL de solução (pH = 3) e aplicação de US a 50 °C por 30 min (sonda 20 kHz/750 W de potência nominal operando a 50% de amplitude). Na Figura 7 são mostrados os resultados obtidos para a conversão de ácido tânico a ácido gálico nas diferentes condições de concentração de H₂O₂.

Figura 7 - Degradação de ácido tânico a ácido gálico utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal e 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L^{-1} , temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.



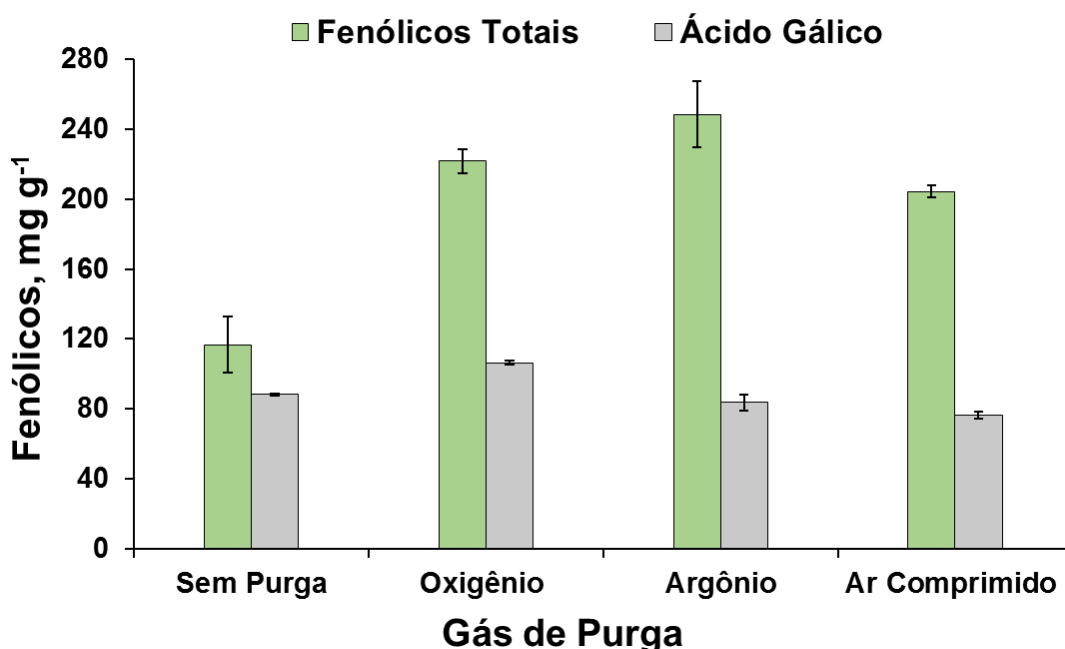
De acordo com a Figura 7, a produção de ácido gálico aumentou até a concentração de 1 mol L^{-1} de H_2O_2 . Quando a concentração de H_2O_2 foi superior a 1 mol L^{-1} , houve uma diminuição na produção de ácido gálico, o que pode estar associado com a oxidação excessiva do ácido tânico em produtos de massa molecular menor. Quando os experimentos foram feitos na ausência de H_2O_2 , a produção de ácido gálico foi inferior a 25 mg g^{-1} . Contudo, a condição utilizando 1 mol L^{-1} de H_2O_2 foi selecionada para os experimentos posteriores.

5.5 AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE GASES DE PURGA

Alguns estudos tem demonstrado que a adição de gases em processos sonoquímicos pode favorecer a formação de nucleações e aumentar a eficiência da cavitação acústica (LAUGIER *et al.*, 2008). Nesse sentido, foi proposta a purga do meio reacional com oxigênio (gás reativo), argônio (gás inerte) e ar comprimido. Os

experimentos foram feitos com 170 mg L^{-1} de ácido tânico, 20 mL de solução contendo 1 mol L^{-1} de H_2O_2 ($\text{pH} = 3$) e aplicação de US a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min (sonda 20 kHz/750 W de potência nominal operando a 50% de amplitude). Na Figura 8 estão mostrados os resultados obtidos para essas avaliações.

Figura 8 - Degradação de ácido tânico a ácido gálico utilizando gases de purga. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal e 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L^{-1} , temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.



Quando os experimentos foram feitos sem a adição de gases, a produção de ácido gálico foi de aproximadamente 90 mg g^{-1} . O uso de ar comprimido e argônio como gases de purga não afetou significativamente a produção de ácido gálico (teste *t-student*, *p-value* = 0,10). O uso de oxigênio resultou em um aumento na produção de ácido gálico de 7 mg g^{-1} , o que representa um ganho inferior a 6% de conversão. Desta forma, considerando que a adição de gases não resultou em ganhos expressivos na produção de ácido gálico, a ausência de gases de purga foi selecionada para os experimentos posteriores.

5.6 AVALIAÇÃO DO TIPO DE SONDA E AMPLITUDE DE ULTRASSOM

O tipo de sonda é um parâmetro importante para processos sonoquímicos. A sonda é responsável pela transmissão da onda mecânica para o meio líquido e pela ampliação da vibração mecânica produzida pelo transdutor (ASHOKKUMAR *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2012). A densidade acústica entregue a solução pode ser modificada, de acordo com o diâmetro, formato e comprimento da sonda de ultrassom (ASHOKKUMAR *et al.*, 2016; CHEN, SHARMA e MUDHOO, 2012). Nesse sentido, foi feita uma investigação sobre os efeitos do tipo de sonda na produção de ácido gálico a partir de ácido tânico. Os experimentos foram feitos com 170 mg L⁻¹ de ácido tânico, 20 mL de solução contendo 1 mol L⁻¹ de H₂O₂ (pH = 3) e aplicação de US a 50 °C por 30 min (sonda 20 kHz/750 W de potência nominal a 40% de amplitude). Os resultados obtidos para todos os tipos de sonda avaliados são mostrados na figura 9.

Figura 9 - Degradação de ácido tânico a ácido gálico utilizando diferentes tipos de sonda. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal e 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 50 °C por 30 min.

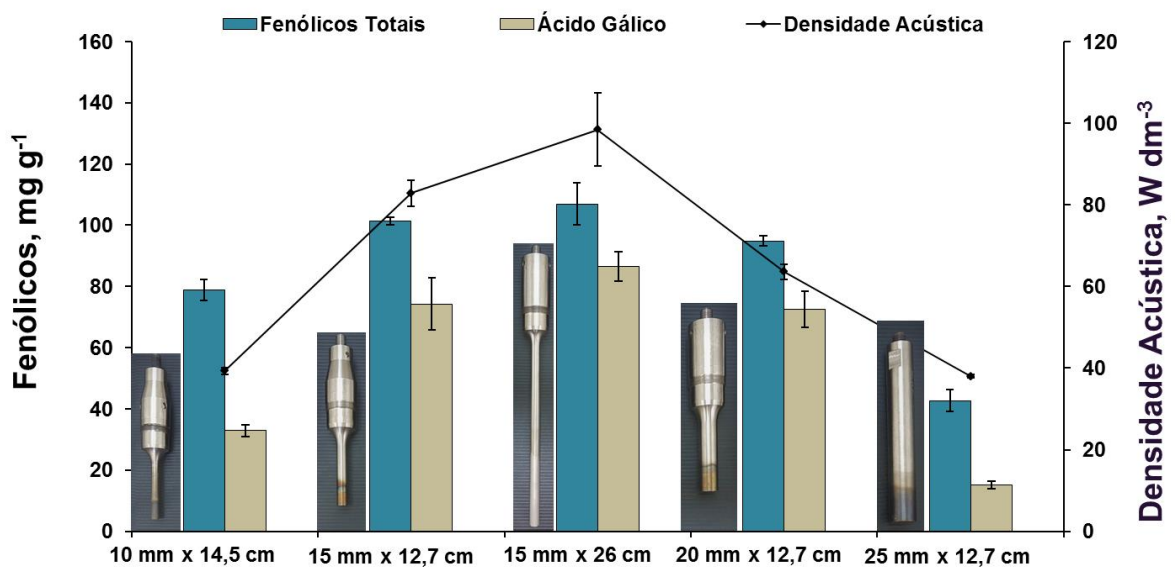
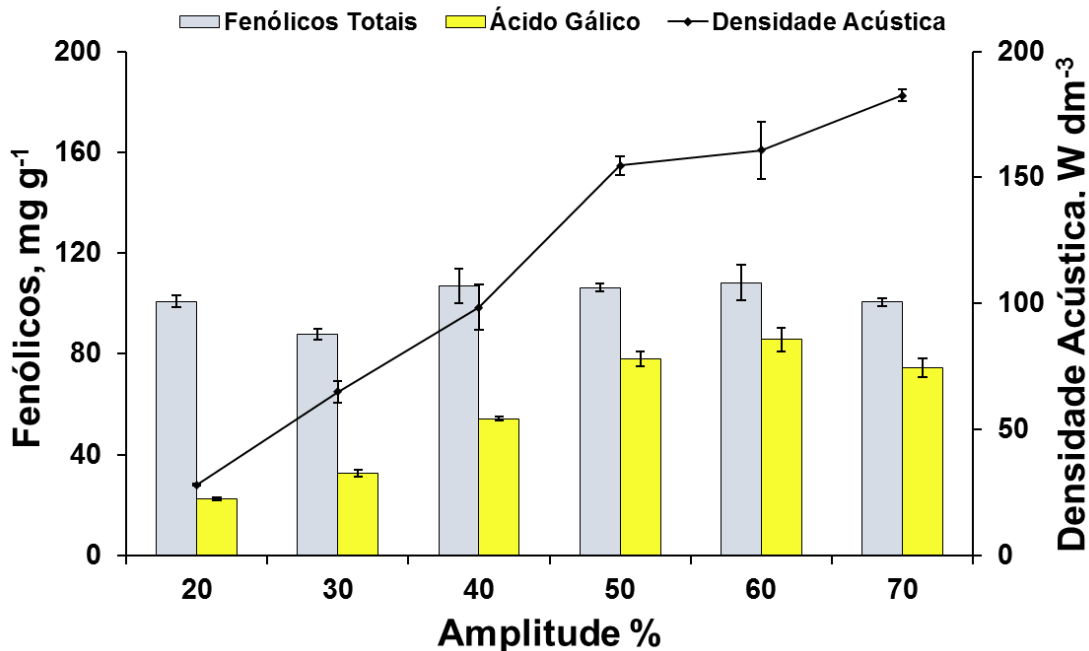


Figura 9, a produção de ácido gálico variou de 17 a 89 mg g⁻¹ de ácido tânico inicial. O comprimento e o diâmetro de maior eficiência foram considerados de 26 cm e 15 mm, respectivamente. A densidade acústica do meio reacional variou de 0,4 a 13 W cm³, o que viabilizou um aumento significativo na transferência de massa e na interação entre o ácido tânico e os radicais produzidos a partir da combinação US/H₂O₂ no experimento com a sonda de 15 mm de diâmetro e 26 cm de comprimento. Diante disso, a sonda de ultrassom com 26 cm de comprimento e 15 mm de diâmetro foi selecionada para as avaliações posteriores.

Após a avaliação do tipo de sonda foi feita uma investigação quanto a amplitude de ultrassom. Os experimentos foram feitos com 170 mg L⁻¹ de ácido tânico, 20 mL de solução contendo 1 mol L⁻¹ de H₂O₂ (pH = 3) e aplicação de US a 50 °C por 30 min (sonda 20 kHz/750 W de potência nominal com comprimento de 26 cm e diâmetro de 15 mm). A amplitude de ultrassom foi avaliada de 20 a 70% e a densidade acústica foi estimada por meio da calorimetria. Os resultados dessas avaliações estão mostrados na Figura 10.

Figura 10 - Degradação de ácido tânico a ácido gálico utilizando diferentes amplitudes de ultrassom. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal, volume de solução de 20 mL, concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 50 °C por 30 min.



Quando 50% de amplitude foi aplicada, a produção de ácido gálico foi de aproximadamente 80 mg g⁻¹ de ácido tânico inicial e em amplitudes maiores (60 e 70%) os rendimentos permaneceram constantes (teste *t-student*, *p-value* = 0,05). Quando amplitudes menores foram avaliadas (de 20 a 40%) a produção de ácido gálico foi reduzida em pelo menos 30 mg g⁻¹ de ácido tânico inicial. Em relação ao consumo energético, aumentando a amplitude de 20 a 70%, a energia média consumida no sistema de sonda foi de 11,5 a 183,6 kJ, respectivamente. A condição de 50% de amplitude foi selecionada como condição de compromisso entre a produção de ácido gálico e a economia energética e passou a ser utilizada nos experimentos subsequentes.

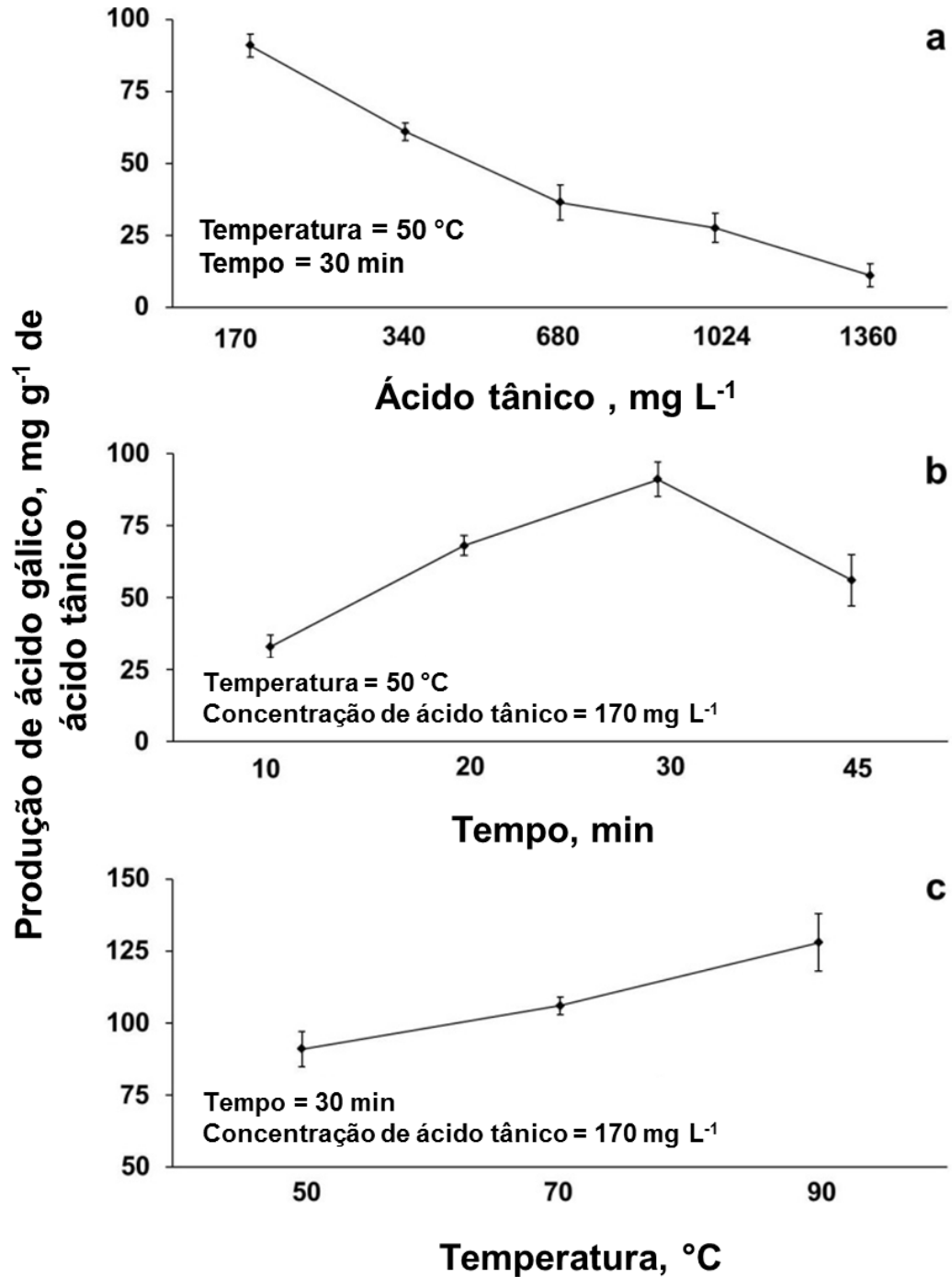
5.7 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO TÂNICO, TEMPO E TEMPERATURA

Após a escolha do tipo de sonda e da amplitude de US, foram feitas avaliações quanto a concentração de ácido tânico inicial (170 a 1360 mg L⁻¹), tempo (10 a 45 min) e temperatura (50 a 90 °C). Os experimentos foram feitos com 20 mL de

solução contendo 1 mol L^{-1} de H_2O_2 ($\text{pH} = 3$) e aplicação de US (sonda 20 kHz/750 W de potência nominal com comprimento de 26 cm e diâmetro de 15 mm operando a 50% de amplitude).

Na Figura 11 são mostrados os resultados obtidos para a conversão de ácido tânico a ácido gálico em função de (a) concentração inicial de ácido tânico, (b) tempo de reação e (c) temperatura.

Figura 11 - Degradação de ácido tânico a ácido gálico em função de (a) concentração inicial de ácido tânico, (b) tempo de reação e (c) temperatura. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz, 750 W de potência nominal operando a 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL.



De acordo com os resultados obtidos na Figura 11a, o aumento da concentração inicial de ácido tânico resultou na diminuição do rendimento de ácido gálico de 80 para 20 mg g⁻¹ de ácido tânico inicial. Na menor concentração de ácido tânico (170 mg L⁻¹) ocorre um maior equilíbrio em relação a quantidade de peróxido disponível para reação, aumentando a taxa de conversão de ácido tânico à ácido

gálico. Diante disso, a concentração de 170 mg L^{-1} de ácido tânico foi selecionada para a continuação do estudo tendo em vista que não há nenhuma regeneração de peróxido de hidrogênio.

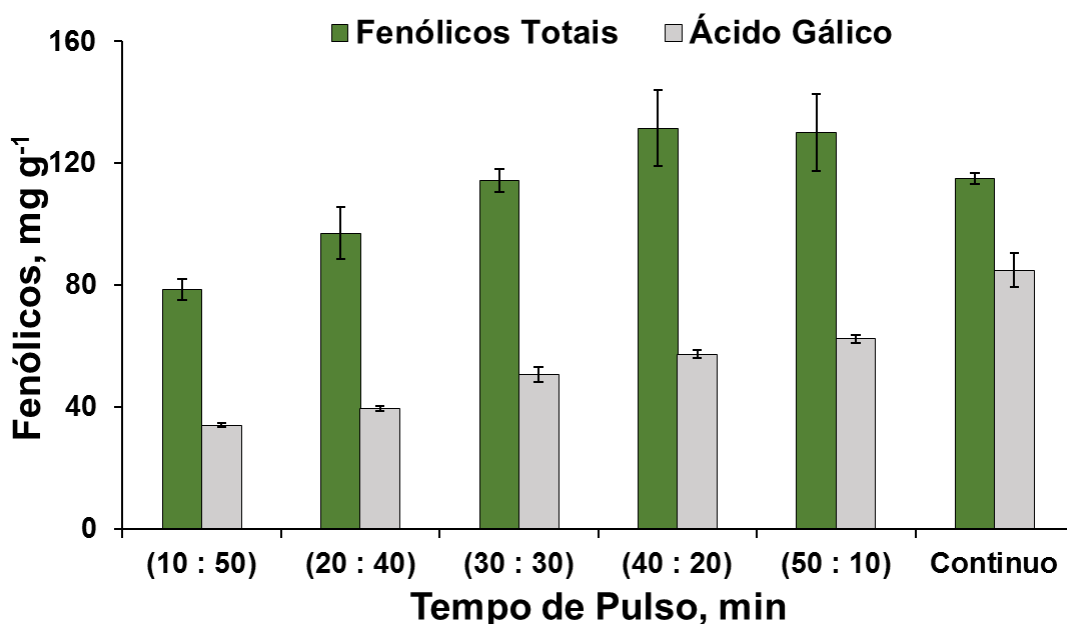
Quanto a avaliação do tempo reacional na Figura 11b, após 30 minutos de sonicação, a produção de ácido gálico atingiu aproximadamente 90 mg g^{-1} de ácido tânico inicial. Um aumento adicional no tempo de sônica (45 min) resultou em uma diminuição da produção de ácido gálico (65 mg g^{-1} de ácido tânico inicial). Para os tempos de sonicação inferiores a 30 min, foram obtidos rendimentos de produção de ácido gálico inferiores aos obtidos em 30 min de tratamento (30 e 60 mg g^{-1} de ácido tânico inicial) por 10 e 20 min, respectivamente. Contudo, o tempo reacional de 30 min foi escolhido para os experimentos posteriores.

Com relação à avaliação da temperatura a Figura 11c, o aumento de temperatura de 50 à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ resultou em um aumento na taxa de conversão do ácido tânico em ácido gálico (de 90 para 125 mg g^{-1} de ácido tânico inicial). O aumento de temperatura pode afetar significativamente a cinética de reações orgânicas, o que associado a decomposição de H_2O_2 , pode acarretar no aumento da produção de ácido gálico. Com base nesses resultados, a temperatura reacional de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ foi selecionada para os experimentos posteriores.

5.8 AVALIAÇÃO DO USO DE ULTRASSOM PULSADO

Para complementar as avaliações acerca dos parâmetros de ultrassom, o uso de ultrassom pulsado foi avaliado utilizando ciclos de 60 segundos com tempo de pulso de ultrassom variando de 10 a 60 segundos. Os experimentos foram feitos com 170 mg L^{-1} de ácido tânico, 20 mL de solução contendo 1 mol L^{-1} de H_2O_2 ($\text{pH} = 3$) e aplicação de US à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min (sonda $20 \text{ kHz}/750 \text{ W}$ de potência nominal com comprimento de 26 cm e diâmetro de 15 mm operando a 50% de amplitude). Os resultados dessas avaliações estão mostrados na Figura 12.

Figura 12 - Degradação de ácido tânico a ácido gálico utilizando ultrassom pulsado. Condições experimentais: sonda de ultrassom operando a 20 kHz , 750 W de potência nominal operando a 50% de amplitude, volume de solução de 20 mL , concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L^{-1} , temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.



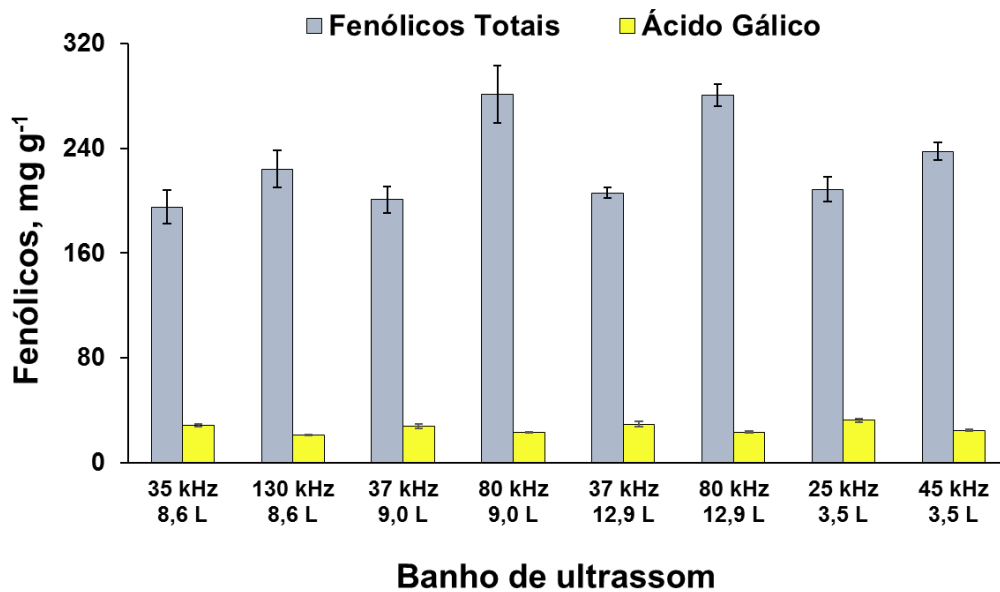
Quando comparado o uso de ultrassom pulsado com a aplicação em modo contínuo, foi observada uma redução na produção de ácido gálico de pelo menos 20 mg g⁻¹ de ácido tânico inicial. O uso de pulsos de 50 segundos de propagação de ultrassom e 10 segundos sem aplicação culminou em uma redução na produção de ácido gálico. Diante disso, o uso de ultrassom no modo contínuo foi escolhido para as avaliações subsequentes.

5.9 AVALIAÇÃO DOS BANHOS DE ULTRASSOM

Tendo em vista que a forma de aplicação de ultrassom (direta ou indireta), frequência de ultrassom e potência dissipada podem afetar o rendimento de reações químicas. Foram feitos experimentos de aplicação indireta de US utilizando sistemas de banho operando em frequências de 25 a 130 kHz. As condições experimentais utilizadas foram as obtidas nas otimizações anteriormente descritas. Na Figura 13

estão mostrados os resultados obtidos para a avaliação dos diferentes banhos de ultrassom.

Figura 13 - Degradação de ácido tânico a ácido gálico utilizando diferentes banhos de ultrassom. Condições experimentais: 20 mL de solução contendo 1 mol L⁻¹ de H₂O₂ (pH = 3), concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L⁻¹, temperatura de 90 °C por 30 min.



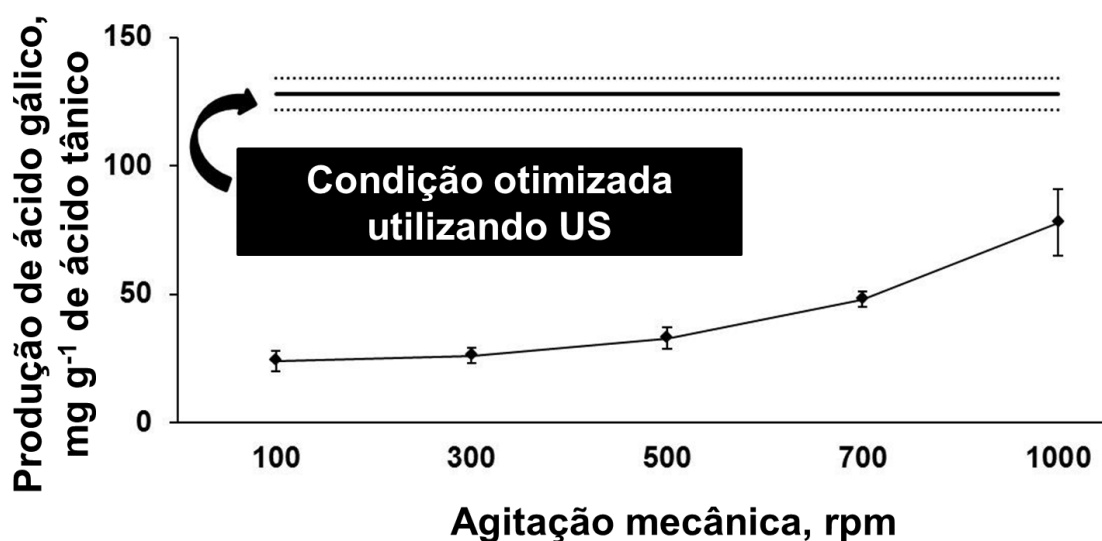
O uso de aplicação indireta de US foi considerado inadequado para a degradação de ácido tânico visando à produção de ácido gálico. Na aplicação indireta de US, fenômenos de atenuação (contato das ondas ultrassônicas com fundo do reator) e a reduzida potência dissipada quando comparado com a sonda de ultrassom podem ter afetado significativamente o rendimento da reação (ASHOKKUMAR, 2011; CHEMAT *et al.*, 2017). Cabe destacar que utilizando a aplicação direta de US, os efeitos físicos, tais como microfluxo, agitação, contato entre reagentes tende a ser superior ao observado em sistemas indiretos (ASHOKKUMAR, 2011; CHEMAT *et al.*, 2017). Cabe destacar que o uso de sistemas indiretos de aplicação de ultrassom pode ser de interesse para a obtenção de intermediários de massa molecular maior que o ácido gálico, uma vez que o teor de

fenólicos em todos os experimentos foi superior a 180 mg g^{-1} . Estudos futuros utilizando banhos de ultrassom são necessários para compreensão da reação em sistemas indiretos de aplicação de ultrassom.

5.10 COMPARAÇÃO DO SISTEMA US/H₂O₂ COM AGITAÇÃO MECÂNICA

A fim de investigar se o processo proposto foi de fato auxiliado pela propagação do US, a condição otimizada no processo US/H₂O₂ foi comparada com a agitação mecânica (rotações de 100 a 1000 rpm). Os experimentos foram feitos com 170 mg L^{-1} de ácido tânico, 20 mL de solução contendo 1 mol L^{-1} de H₂O₂ (pH = 3) e aplicação de US á 90 °C por 30 min. A densidade acústica foi estimada por meio da calorimetria. Os resultados dessa comparação são mostrados na Figura 14.

Figura 14 - Degradação de ácido tânico a ácido gálico em comparação com agitação mecânica. Condições experimentais: 20 mL de solução contendo 1 mol L^{-1} de H₂O₂ (pH = 3), concentração inicial de ácido tânico de 170 mg L^{-1} , temperatura de 90 °C por 30 min.

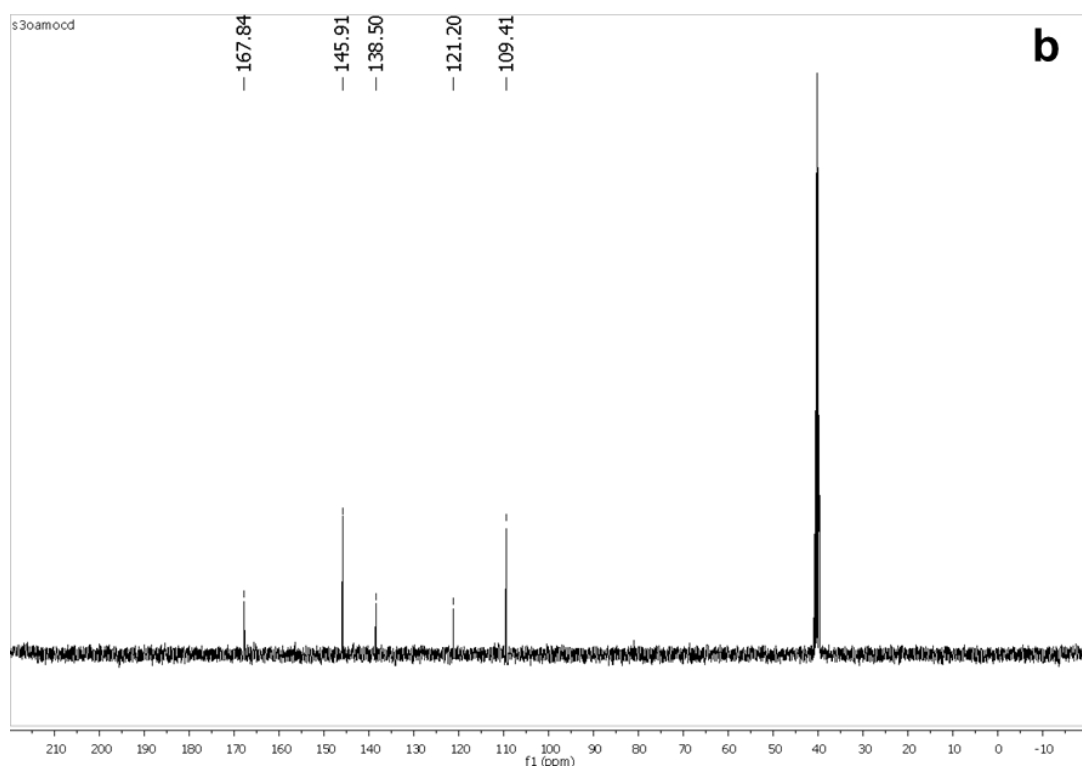
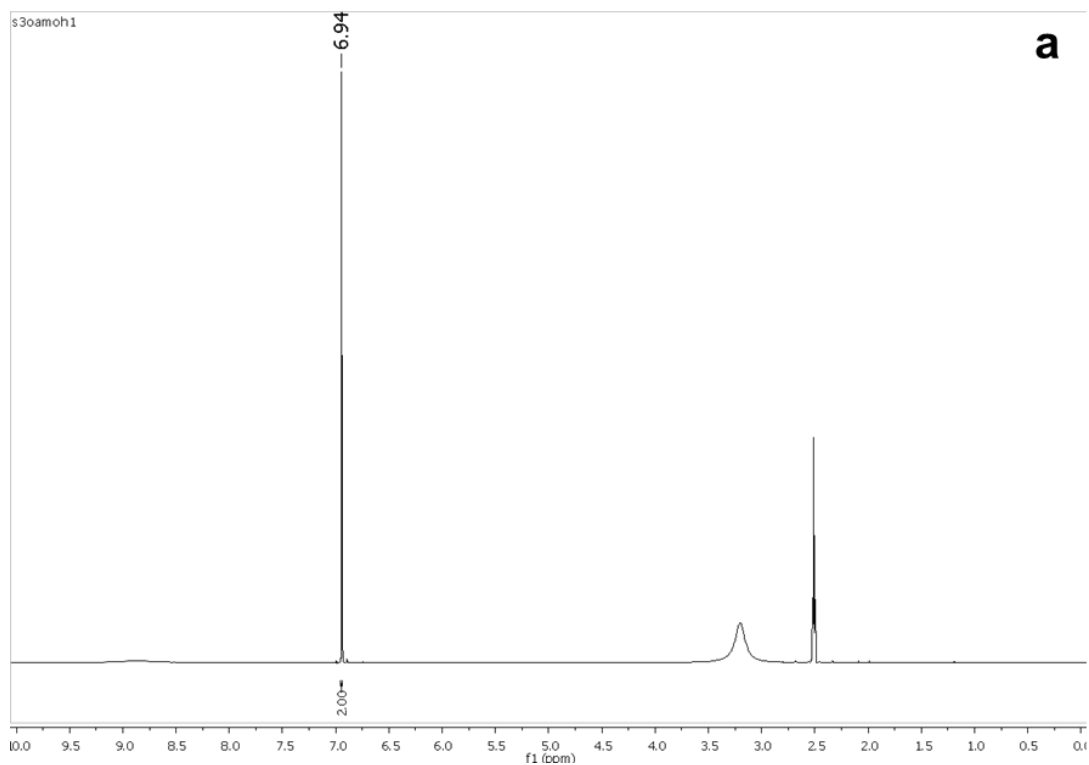


Utilizando apenas a agitação mecânica, a produção de ácido gálico foi inferior a 78 mg g⁻¹ para todas as rotações avaliadas. A redução da produção de ácido gálico pode ser atribuída à baixa energia à qual a mistura de reação foi exposta apenas por agitação mecânica. Quando o sistema US/H₂O₂ foi avaliado, a densidade acústica obtida por calorimetria foi de aproximadamente 13 W cm⁻³, enquanto para agitação mecânica, os valores foram inferiores a 0,4 W cm⁻³. Esses resultados, combinados com as evidências da dependência do tipo de sonda e da amplitude de US para uma produção eficiente de ácido gálico, demonstram que o US possui um efeito sinérgico para a produção de ácido gálico a partir de ácido tânico.

5.11 CONFIRMAÇÃO ESTRUTURAL DO ÁCIDO GÁLICO POR NMR ¹³C E NMR ¹H

Para confirmação estrutural da síntese de ácido gálico a partir da degradação de ácido tânico, foi feita a avaliação do produto, por NMR ¹³C e NMR ¹H. Os espectros foram obtidos do produto das reações de 170 mg L⁻¹ de ácido tânico, 20 mL de solução contendo 1 mol L⁻¹ de H₂O₂ a pH = 3 e aplicação de US á 90 °C por 30 min. Os espectros obtidos para condição otimizada do processo US/H₂O₂ são mostrados na Figura 15.

Figura 15 - Confirmação estrutural de ácido gálico por (a) ¹³C NMR (250 MHz, CDCl₃, 22 °C) e (b) ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, 22 °C).



No espectro de NMR de ^1H foi possível observar três sinais em deslocamentos de 8,20, 6,95 e 2,5 ppm, respectivamente. A análise do espectro de NMR de ^{13}C mostra cinco sinais de deslocamentos em 167,86, 145,91, 138,51, 121,21 e 109,44 ppm, respectivamente. Contudo, após a avaliação dos resultados obtidos por HRMS,

UPLC-ToF-MS e NMR, o produto formado no sistema US/H₂O₂, possui propriedades idênticas ao ácido gálico, reforçando dessa forma a aplicabilidade do processo proposto.

6 CONCLUSÃO

O processo proposto foi considerado promissor para a conversão de ácido tânico a ácido gálico utilizando a degradação com apenas ultrassom e H_2O_2 diluído como rota tecnológica. Foram avaliados diferentes sistemas de aplicação de ultrassom, os quais quando aplicados indiretamente foram insuficientes para garantir o rendimento da reação. Utilizando uma sonda de ultrassom (20 kHz e 750 W de potência nominal) foram obtidos os maiores rendimentos em ácido gálico. Quando comparado com a agitação mecânica, foi observado um aumento de até 64% na conversão em ácido gálico utilizando ultrassom. As seguintes condições foram otimizadas: 170 mg L^{-1} de ácido tânico com 1 mol L^{-1} de H_2O_2 , amplitude de 50%, a 90 °C e 30 min, foi alcançada uma produção de ácido gálico de 128 ± 4 mg g^{-1} de ácido tânico inicial. As principais vantagens do tratamento proposto foram: *i*) uso de soluções diluídas (1 mol L^{-1} de H_2O_2), *ii*) tempo de sonicação relativamente baixo (30 min), *iii*) reator operando sob pressão atmosférica, e *iv*) não há necessidade do uso de solventes orgânicos.

7 REFERÊNCIAS

- AHARWAR, A.; PARIHAR, D. K. Tannases: Production, properties, applications. **Biocatal. Agric. Biotechnol.**, v. 15, p. 322-334, 2018.
- AL ZHRANI, N. A.; EL-SHISHTAWY, R. M.; ASIRI, A. M. Recent developments of gallic acid derivatives and their hybrids in medicinal chemistry: A review. **Eur. J. Med. Chem.**, v. 204, p. 112609, 2020.
- ANANDAN, S.; PONNUSAMY, V. K.; ASHOKKUMAR, M. A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment. **Ultrason. Sonochem.**, v. 67, p. 105130, 2020.
- ASHOKKUMAR, M. The characterization of acoustic cavitation bubbles - An overview. **Ultrason. Sonochem.**, v. 18, n. 4, p. 864-872, 2011.
- ASHOKKUMAR, M. *et al.* **Handbook of ultrasonics and sonochemistry**. 1 ed. Berlin: Springer, 2016.
- ATES, N. *et al.* Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey. **J. Hazard. Mater.**, v. 142, n. 1, p. 526-534, 2007.
- BADHANI, B.; SHARMA, N.; KAKKAR, R. Gallic acid: A versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications. **RSC Adv.**, v. 5, n. 35, p. 27540-27557, 2015.
- BAJPAI, B.; PATIL, S. A new approach to microbial production of gallic acid. **Braz. J. Microbiol.**, v. 39, p. 708-711, 2008.
- BANERJEE, R.; MUKHERJEE, G.; PATRA, K. C. Microbial transformation of tannin-rich substrate to gallic acid through co-culture method. **Bioresour. Technol.**, v. 96, n. 8, p. 949-953, 2005.
- BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. **Alim. Nutr.**, v. 15, n. 1, p. 63-72, 2004.
- BELE, A. A.; JADHAV, V. M.; KADAM, V. J. Potential of tannins: A review. **Asian J. Plant Sci.**, v. 9, p. 209-214, 2010.
- BENIWAL, V. *et al.* Recent advances in industrial application of tannases: A review. **Recent Pat. Biotechnol.**, v. 7, n. 3, p. 228-233, 2013.
- BENSALAH, N.; CHAIR, K.; BEDOUI, A. Efficient degradation of tannic acid in water by UV/H₂O₂ process. **Sustain. Environ. Res.**, v. 28, n. 1, p. 1-11, 2018.
- BHANGU, S. K. *et al.* Sono-transformation of tannic acid into biofunctional ellagic acid micro/nanocrystals with distinct morphologies. **Green Chem.**, v. 20, n. 4, p. 816-821, 2018.

- BLAKEPERUTZ, J. R. *et al.* Acoustic cavitation and its chemical consequences. **Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.**, v. 357, n. 1751, p. 335-353, 1999.
- BRAGA, B. *et al.* **Introdução à engenharia ambiental**. 2 ed. São Paulo: Pearson, 2005.
- CAÑIZARES, P. *et al.* Tannic acid removal from aqueous effluents using micellar enhanced ultrafiltration at pilot scale. **Desalination**, v. 200, n. 1, p. 310-312, 2006.
- CHÁVEZ-GONZÁLEZ, M. L. *et al.* Production profiles of phenolics from fungal tannic acid biodegradation in submerged and solid-state fermentation. **Process Biochem.**, v. 49, n. 4, p. 541-546, 2014.
- CHEMAT, F. *et al.* Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrason. Sonochem.**, v. 34, p. 540-560, 2017.
- CHEN, D.; SHARMA, S. K.; MUDHOO, A. **Handbook on applications of ultrasound: Sonochemistry for sustainability**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- DENG, Y. *et al.* Highly efficient removal of tannic acid from aqueous solution by chitosan-coated attapulgite. **Chem. Eng. Technol.**, v. 181-182, p. 300-306, 2012.
- DHIMAN, S.; MUKHERJEE, G.; SINGH, A. K. Recent trends and advancements in microbial tannase-catalyzed biotransformation of tannins: A review. **Int. J. Microbiol.**, v. 21, n. 4, p. 175-195, 2018.
- GOVINDARAJAN, R. K. *et al.* Microbial tannase: Current perspectives and biotechnological advances. **Biocatal. Agric. Biotechnol.**, v. 6, p. 168-175, 2016.
- HO, M. C.; ONG, V. Z.; WU, T. Y. Potential use of alkaline hydrogen peroxide in lignocellulosic biomass pretreatment and valorization - A review. v. 112, p. 75-86, 2019.
- KIMURA, T. *et al.* Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction. **Ultrason. Sonochem.**, v. 3, n. 3, p. S157-S161, 1996.
- KODA, S. *et al.* A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. **Ultrason. Sonochem.**, v. 10, n. 3, p. 149-156, 2003.
- LAUGIER, F. *et al.* Ultrasound in gas-liquid systems: Effects on solubility and mass transfer. **Ultrason. Sonochem.**, v. 15, n. 6, p. 965-972, 2008.

- MASON, T. J. *et al.* New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound. **Ultrason. Sonochem.**, v. 18, n. 1, p. 226-230, 2011.
- MONTEIRO, J. M. *et al.* Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Quim. Nova**, v. 28, p. 892-896, 2005.
- MOUSAVI, M. F.; GHASEMI, S. Sonochemistry: A suitable method for synthesis of nano-structured materials. In: F. M. Nowak. **Sonochemistry: Theory, reactions, syntheses, and applications**. 1 ed. New York: Nova Science, 2009.
- MUELLER-HARVEY, I. Analysis of hydrolysable tannins. **Anim. Feed Sci. Technol.**, v. 91, n. 1, p. 3-20, 2001.
- NADDEO, V.; LANDI, M.; BELGIORNO, V. Application of ultrasound for water disinfection In: F. M. Nowak. **Sonochemistry: Theory, reactions, syntheses and applications**. 1 ed. New York: Nova Science, 2009.
- NAIR, B. *et al.* Tannic acid-phosphonium combination: A versatile chrome-free organic tanning. **J. Am. Leather Chem. Assoc.**, v. 101, p. 161-168, 2006.
- PEPI, M. *et al.* Tannic acid degradation by bacterial strains *Serratia spp.* and *Pantoea sp.* isolated from olive mill waste mixtures. **Int. Biodeterior. Biodegradation**, v. 64, n. 1, p. 73-80, 2010.
- PHILIPPE, K. K. *et al.* Photocatalytic oxidation of natural organic matter surrogates and the impact on trihalomethane formation potential. **Chemosphere**, v. 81, n. 11, p. 1509-1516, 2010.
- POUYSÉGU, L. *et al.* Synthesis of ellagitannin natural products. **Nat. Prod. Rep.**, v. 28, n. 5, p. 853-874, 2011.
- RAYAROTH, M. P.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process. **Environ. Chem. Lett.**, v. 14, n. 3, p. 259-290, 2016.
- SANTIAGO-MEDINA, F. J. *et al.* Projectable tannin foams by mechanical and chemical expansion. **Ind. Crop. Prod.**, v. 120, p. 90-96, 2018.
- SAVUN-HEKIMOĞLU, B.; INCE, N. H. Reprint of: Decomposition of PPCPs by ultrasound-assisted advanced Fenton reaction: A case study with salicylic acid. **Ultrason. Sonochem.**, v. 40, p. 46-52, 2018.
- SHARMA, K. P. Tannin degradation by phytopathogen's tannase: A plant's defense perspective. **Biocatal. Agric. Biotechnol.**, v. 21, p. 101342, 2019.

- SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Ind. Crop. Prod.**, v. 126, p. 316-332, 2018.
- SIENIAWSKA, E.; BAJ, T. Chapter 10 - Tannins. In: S. Badal and R. Delgoda. **Pharmacognosy: Fundamentals, applications and strategies**. 1 ed. Boston: Academic Press, 2017.
- VEBER, J. *et al.* Determinação dos compostos fenólicos e da capacidade antioxidante de extratos aquosos e etanólicos de Jambolão (*Syzygium cumini*L.). **Rev. Bras. Pl. Med.**, v. 17, p. 267-273, 2015.
- VINOD, V. P.; ANIRUDHAN, T. S. Sorption of tannic acid on zirconium pillared clay. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 77, n. 1, p. 92-101, 2002.
- WANG, J. *et al.* Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology. **Ultrason. Sonochem.**, v. 55, p. 273-278, 2019.
- WANG, J. *et al.* Tannic acid adsorption on amino-functionalized magnetic mesoporous silica. **Chem. Eng. Technol.**, v. 165, n. 1, p. 10-16, 2010.
- YAO, Y.; PAN, Y.; LIU, S. Power ultrasound and its applications: A state-of-the-art review. **Ultrason. Sonochem.**, v. 62, p. 104722, 2020.
- ZHOU, Y. *et al.* Enhanced coagulation of ferric chloride aided by tannic acid for phosphorus removal from wastewater. **Chemosphere**, v. 72, n. 2, p. 290-298, 2008.