



PRODUÇÃO DE CONDICIONADORES CAPILARES CONTENDO CLORETO DE CETIL TRIMETIL AMÔNIO ADSORVIDOS COM ZEÓLITA CLINOPTILOLITA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES

Ana Clara Paes Assis Santos ^{1*}
Camilly Soglia dos Santos¹
Helena Cristina de Albuquerque Corrêa ¹
Lucas Luz Souza Pires ¹
Thalita da Silva Maurício ¹
Prof^a Me. Márcia Freitas da Silva

RESUMO

Atualmente, os condicionadores capilares são os cosméticos mais utilizados pela população, todavia, a presença de sais quaternários de amônio em sua formulação oferece risco aos ecossistemas aquáticos, uma vez que acelera o fenômeno da eutrofização. Este fenômeno consiste na elevação da quantidade de nutrientes disponíveis no ecossistema, gerando um acúmulo de algas na superfície e a diminuição da quantidade de oxigênio disponível para os seres vivos. Hodiernamente, o principal tensoativo catiônico e emulsificante dos condicionadores capilares é o cloreto de cetil trimetil amônio (CCTA), um sal quaternário de amônio que, apesar de apresentar baixo custo de utilização, coloca em risco a manutenção da homeostasia nos ecossistemas aquáticos. Desta forma, este trabalho visa propor um tratamento de baixo custo com material adsorvente (Zeólita Clinoptilolita) para os efluentes contaminados com cloreto de cetil trimetil amônio. Para tal, foram preparados três lotes de condicionador com a mesma formulação, os quais continham 2,5% m/m do sal quaternário. Cada lote passou por um sistema de adsorção com 5 e 10g de zeólita clinoptilolita tratada com uma solução de cloreto de sódio 0,1 mol.L⁻¹ e, ao fim do processo de adsorção, foi calculada a variação do Potencial Hidrogeniônico (pH) e a concentração de Nitrogênio Total Kjeldahl, nas quais os três lotes apresentaram valores semelhantes e condizentes com a Resolução do CONAMA n° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005* ALTERADA PELAS RESOLUÇÕES CONAMA n° 393/2007, N° 397/2008, n° 410/2009 e n° 430/2011.

Palavras-chave: Condicionadores. Zeólitas. Efluentes.

ABSTRACT

Currently, hair conditioners are the most used cosmetics by the population, however, the presence of quaternary ammonium salts in their formulation poses a risk to aquatic ecosystems, as it accelerates the phenomenon of eutrophication. This phenomenon consists of an increase in the amount of nutrients available in the ecosystem, generating an accumulation of algae on the surface and a decrease in the amount of oxygen

¹ Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina

Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil

* email@dominio.com

Recebido em: XX/XX/XXXX

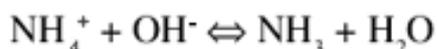
Apresentado à banca em: XX/XX/XXXX

available to the living beings. Currently, the main cationic surfactant and emulsifier in hair conditioners is cetrimonium chloride (CCTA), a quaternary ammonium salt that, despite its low cost of use, puts at risk the maintenance of homeostasis in aquatic ecosystems. Thus, this work aims to propose a low-cost treatment with adsorbent material (Clinoptilolite Zeolite) for effluents contaminated with cetrimonium chloride. To this end, three batches of conditioner with the same formulation were prepared, which contained 2.5% w/w of the quaternary salt. Each batch went through an adsorption system with 5 and 10g of clinoptilolite zeolite treated with a 0.1 mol.L⁻¹ sodium chloride solution and, at the end of the adsorption process, the variation of the Hydrogenionic Potential (pH) was calculated and the Kjeldahl Total Nitrogen concentration, in which the three batches had similar values and consistent with CONAMA Resolution No. 357, OF MARCH 17, 2005* AMENDED BY CONAMA RESOLUTIONS No. 393/2007, No. 397/2008, No. 410/2009 and No. 430/2011

Keywords: Conditioners. Zeolites. Effluents.

1 INTRODUÇÃO

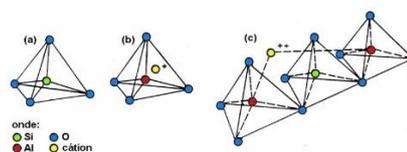
Com o advento da Revolução Técnico-científica e Informacional surgiu a necessidade de uma produção mais eficiente e consoante às normas e preceitos ambientais. Nesse cenário, fez-se imprescindível o desenvolvimento de metodologias que elevassem a produtividade e o lucro das empresas, diminuindo os impactos ao meio ambiente. Posto isto, tem-se que um dos fatores que apresentam maiores preocupações é a água. O fenômeno da eutrofização consiste na elevação na quantidade de nutrientes, principalmente, fósforo e nitrogênio, nos ecossistemas aquáticos. Apesar de mostrar-se como um processo natural do ciclo de vida em tais ambientes, a ação antrópica, ou seja, do homem, têm intensificado e acelerado a deposição de nutrientes e, conseqüentemente, a degradação desses locais. Um dos principais agentes despejados nos efluentes pelas indústrias e rede doméstica é o íon amônio (NH₄⁺). Embora sua aplicação abranja diversos segmentos industriais, como de fertilizantes, cosméticos e produtos químicos, o seu descarte - sem tratamento prévio - é alvo de forte preocupação, visto que contribui, diretamente, para o processo de eutrofização. O nitrogênio em sua forma amoniacal é altamente tóxico ao meio aquático, isto pois, reduz a concentração de O₂ dissolvido e, além disso, causa o processo de eutrofização. O nitrogênio amoniacal pode possuir duas formas, sendo essas gasosas, com sua estrutura NH₃, chamada de amônia e sua forma ionizada NH₄⁺, denominada amônio. No ambiente aquático, é presente as duas formas amoniacais, porém o seu equilíbrio pode se deslocar, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, dependendo do pH do meio.



Em pH básico, acima de 8,5, é presente em sua maioria a amônia gasosa, e em pH mais ácido há íons amônio NH₄⁺. Sua alta quantidade leva a um desequilíbrio ecológico e, com o amplo uso de sais quaternário de amônio hodiernamente em indústrias e domicílios, a necessidade de um meio adsorvente se fez preciso, isto pois, a adsorção, é um dos processos mais eficientes para o tratamento de águas residuais. Além disso, sabe-

se que o crescimento da indústria cosmética demandou a implementação de formulações mais eficazes e que mais agradassem ao consumidor. Nesse cenário, fez necessária a aplicação de cloreto de cetil trimetil amônio (CCTA) na formulação, uma vez que esse sal quaternário de amônio confere maciez e penteabilidade aos cabelos. Contudo, ao serem despejados nos efluentes, sua molécula sofre dissociação iônica, formando o amônio, responsável por agravar a degradação dos ecossistemas aquáticos. A adsorção consiste na acumulação de uma substância em uma interface, na qual a espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (RUTHVEN, 1984). O meio adsorvente utilizado para a proposta desse trabalho foi a zeólita clinoptilolita, sendo esses compostos de estruturas tetraédricas, formados por aluminossilicatos ligados por átomos de hidrogênio, são pertencentes à família dos tectossilicatos e, por haver a presença de pequenas cavidades e canais de diferentes dimensões, torna-se possível a circulação de moléculas de água e a transferência de massa entre o espaço cristalino, ou seja, a zeólita e o meio externo. A troca iônica ocorre quando a reação entre o soluto e a matriz adsorvente de uma ou mais diversas espécies iônicas (OLIVEIRA C. R. 2006). A zeólita clinoptilolita pertence ao grupo das heulanditas, sendo uma subdivisão das zeólitas, cuja fórmula de célula unitária pode ser descrita como (Na,K)₆(Al₆Si₃₀O₇₂).20.H₂O₁₉ ou (Na, K)₆(AlO₂)₆(SiO₂)₃₀.24.H₂O. Ela apresenta alta resistência térmica e uma suspensão desta zeólita em água pura não afeta o pH.

Figura 1 – Unidades estruturais básicas das zeólitas



- Tetraedro com um átomo de Si no centro e átomos de O nos vértices;
- Tetraedro com átomo de Al no centro ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de cargas entre o Si e o Al;

- (c) Átomo bivalente para balancear as cargas de dois átomos de Si

((FONTE: LUZ, A.B.1995)

Em 1967, foi demonstrado que a clinoptilolita tem particular preferência pelo íon NH_4^+ , comparada com outros cátions tais como Ca^{2+} e Mg^{2+} . Apesar de sua capacidade de troca ser inferior à de outras zeólitas naturais e sintéticas, sua alta seletividade para o íon NH_4^+ , vem atraindo a atenção para seu emprego (desde a década de 70) no tratamento de efluentes, inclusive sob baixas temperaturas. A capacidade de troca da clinoptilolita é sensível à concentração de íons NH_4^+ , no efluente, mas outros fatores também intervêm na eficiência do processo: tamanho de partícula, pré-tratamento da zeólita, condições operacionais e concentração de outros cátions que competem pelos sítios de troca. O íon K^+ é o principal competidor com o íon NH_4^+ , pelos sítios de troca, posto que ambos têm praticamente o mesmo raio iônico. A literatura cita que a máxima eficiência de remoção de NH_4^+ , é obtida quando os sítios intercambiáveis da clinoptilolita são convertidos para a forma sódica, basicamente com tratamento via solução de NaCl (LIMA R. M. G 2008). Além disso, é uma das mais abundantes, dentre as mais de 40 espécies existentes e, por ter grandes reservas naturais, o custo de utilização é baixo, facilitando o seu uso para a remoção de nitrogênio amoniacal e outros metais pesados de efluentes (CINCOTTI, A, LAI, N, ORRÚ, R, CAO, G, 2001).

2 METODOLOGIA

2.1. MATERIAIS

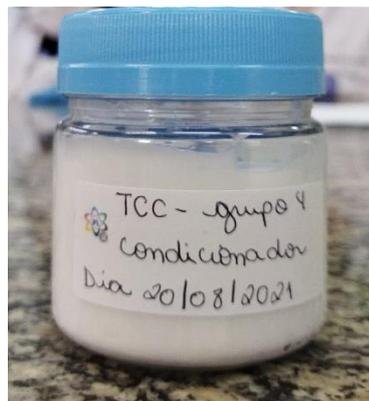
Foram utilizados os seguintes materiais: Béquero, balão volumétrico, baqueta de vidro, espátula metálica, pipeta Pasteur, tubo de ensaio e pipeta automática. Foram também utilizados os seguintes equipamentos: Bico de Bunsen, chapa de aquecimento e agitação magnética, agitador mecânico, agitador magnético, barra magnética, pHmetro, estufa, centrífuga, balança analítica; bloco Digestor; lavador de gases; aparelho de destilação; pipetas volumétricas; bureta de 50 mL; dispenser e frasco Kjeldahl. Os seguintes reagentes foram utilizados ao longo do trabalho: Água destilada, álcool cetosteárilico, cloreto de cetil trimetil amônio, propilparabeno, metilparabeno, propileno glicol, d-Pantenol, metanol, cloreto de sódio, ácido sulfúrico, sulfato de potássio, sulfato de cobre, ácido bórico, hidróxido de sódio, tiosulfato de sódio, indicador vermelho de metila e azul de metileno, álcool etílico e carbonato de sódio.

2.2. MÉTODOS

2.2.1 PREPARO DO CONDICIONADOR

O preparo do condicionador foi feito em duas fases: A (Oleosa) e B (Aquosa). Em um béquer A, foram adicionados 5 g de álcool cetosteárilico, 2,5 mL de cloreto de cetil trimetil amônio, 0,5 g de óleo de semente de uva e 0,1 g de propilparabeno. Em outro béquer B, foram adicionados 0,2 g de metilparabeno, 1,5 mL de propileno glicol, e 8 mL de água destilada. Em seguida, ambas as fases foram levadas para aquecimento até 70°C , misturadas manualmente e levadas para o agitador mecânico, adicionando, lentamente, 50 mL de água destilada. Após o resfriamento, foi adicionado 1 g de d-Pantenol e 30 mL de água destilada. Repetiu-se o processo, a fim de obter 3 lotes de condicionador capilar com a mesma formulação. Ao final do processo, os condicionadores foram armazenados longe da umidade e do calor, conforme a Figura 1.

Figura 2 – Condicionador capilar embalado após a fabricação



(FONTE: Próprio Autor, 2021)

2.2.2. PRODUÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para o preparo da solução de condicionador a 5 g.L^{-1} foram pesadas 5 g de condicionador em um béquer. Em seguida, adicionou-se uma pequena quantidade de água destilada ao béquer para homogeneizá-lo e transferi-lo para um balão volumétrico de 1000 mL, completando-o com água destilada. O processo foi realizado para os três lotes de condicionador.

2.2.3. LAVAGEM DAS ZEÓLITAS

A lavagem da zeólita foi realizada para garantir uma maior eficiência de adsorção. Primeiramente, foi necessário o preparo solução de cloreto de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pesando 1,47 g de NaCl, adicionando-o a um balão volumétrico de 250 mL. Foram pesadas 40 g da zeólita in natura e transferidas a um béquer de 600 mL, juntamente à solução de NaCl (Figura 3). Manteve-se o sistema

em agitação e aquecimento em 70°C por 30 minutos. Em seguida, o material foi transferido para uma estufa a 100°C até a completa remoção da água.

Figura 3 – Zeólita in natura em agitação com solução de NaCl



(FONTE: Próprio Autor, 2021)

2.2.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO E CENTRIFUGAÇÃO

Foram realizados a partir de duas massas de zeólita lavada (5 g e 10 g). Em 3 erlenmeyers, foram adicionados 100 mL da solução de condicionador capilar, junto com a massa de zeólita previamente escolhida. Este sistema (Figura 4) foi então submetido a agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, foram realizadas centrifugações, coletando o sobrenadante da solução (Figura 5)

Figura 4 – Sistema de adsorção



(FONTE: Próprio Autor, 2021)

Figura 5 – Amostra antes e após a centrifugação



(FONTE: Próprio Autor, 2021)

2.2.5. ANÁLISE DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

Em um pHmetro calibrado, as amostras, antes e após a adsorção (com 5 g e 10 g de zeólita), foram analisadas em triplicata.

2.2.6. ANÁLISE DE NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL

Para a quantificação da redução do nitrogênio amoniacal nas amostras de condicionador, foi empregada a metodologia de Nitrogênio Total Kjeldahl, o qual foi subdividido em três etapas: digestão, destilação e titulação.

2.2.6.1. DIGESTÃO

Para a etapa de digestão foi necessária a preparação de uma solução digestora, na qual, foram necessárias dissolver, em aproximadamente 600 mL de água destilada, 134 g de sulfato de potássio (K_2SO_4), 7,3 g de sulfato de cobre ($CuSO_4$) e, cuidadosamente, 134 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, os quais foram transferidos para um balão volumétrico de 1 L e completados com água destilada. Uma alíquota de 50 mL da amostra foi adicionada a um tubo digestor com 50 mL da solução digestora. Este tubo foi então levado para um aparelho digestor, no qual permaneceu até o final do processo, em que aparentou cor esverdeada característica. O tubo ficou em repouso até atingir uma temperatura mais baixa. Após o resfriamento, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio/tiosulfato de sódio, para a qual fez-se necessário dissolver, em aproximadamente 800 mL de água destilada, 500 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 25 g de tiosulfato de sódio ($Na_2SO_3 \cdot H_2O$).

2.2.6.2. DESTILAÇÃO

Dentro de um destilador, ocorre a transformação definitiva do amônio em amônia, a qual pôde ser ebulida, ocorrendo através da injeção de água pura fervente na alíquota da amostra analisada, ocorrendo, então, o arraste da amônia e sua solubilização na solução, liberando hidroxilas (OH^-). O processo foi feito após a resfriamento das amostras saídas da digestão; o volume foi completado para 1 L. Ao mesmo tempo, para o preparo do indicador misto, foram dissolvidos 200 mg de vermelho de metila em 100 mL de álcool etílico e 100 mg de azul de metileno em 50 mL de álcool etílico. Com o preparo das duas soluções indicadoras, elas são misturadas. Para o preparo da solução absorvente de ácido bórico (H_3BO_3), que futuramente será misturada à solução de indicador misto, foram dissolvidos 20 g de ácido bórico em 800 mL de água destilada, e enfim adicionado 10 mL de indicador misto, transferido para um balão volumétrico de 1 L até completar o menisco. No preparo da solução estoque de H_2SO_4 , foi realizado a pipetagem de 27 mL do ácido

sulfúrico concentrado, o qual foi transferido para um balão volumétrico de 1 L.

2.2.6.3. TITULAÇÃO

A etapa da titulação foi realizada com o intuito de identificar a concentração de nitrogênio amoniacal na amostra. Para tal, fez-se necessário o preparo de uma solução padrão de ácido sulfúrico 0,02N, em um balão volumétrico de 1L, conforme a equação 1, a partir de 20 mL de uma solução estoque 1N, previamente preparada. Foi feita a padronização com 20 mL de uma solução de carbonato de sódio 0,05N, a qual foi titulada até atingir o pH de 4,5 (pH padrão). Após a padronização, a amostra foi titulada com ácido sulfúrico 0,02N até o pH padrão. O cálculo da concentração de nitrogênio amoniacal seguiu a equação 2.

(Equação 1)

$$N = \frac{A.B}{53.C}$$

Onde:

A: Massa de carbonato de sódio no balão (g); B: Volume de carbonato de sódio usado na padronização (mL); C: Volume de ácido sulfúrico usado na titulação (mL).

(Equação 2)

$$mgN - NKT.L^{-1} = \frac{Volume\ de\ \acute{A}c.\ Sulfurico \cdot 280}{Volume\ da\ amostra}$$

Onde:

280 = N ácido sulfúrico * miliequivalente do nitrogênio = 0,02 * 14000.

2.2.7. PREPARO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE CETIL TRIMETIL AMÔNIO.

Para o preparo da solução de CCTA 5 g.L⁻¹ foram recolhidos 5 mL de CCTA 50% m/m – tendo em vista que a densidade do mesmo é aproximadamente 1 – e diluída, cuidadosamente em um béquer, com o intuito de evitar a formação de bolhas, e, após a diluição, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL e completada com água destilada.

3 RESULTADOS

Foram realizados três lotes de produção de condicionador capilar, contendo as mesmas formulações. Os resultados obtidos com as

análises de potencial hidrogeniônico (pH) estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1 – Potencial hidrogeniônico das amostras de condicionador capilar e do CCTA

Lotes	pH antes da adsorção	Massa de zeólita (g)	pH após a adsorção
1	5,89	5	6,27
		10	7,67
2	6,03	5	6,36
		10	7,21
3	5,55	5	6,78
		10	6,30
CCTA puro	8,50	5	6,50

(FONTE: Próprio Autor, 2021)

A partir da leitura da tabela é possível notar uma elevação dos valores de pH por parte dos condicionadores e uma diminuição no CCTA, contraposição esta, justificada pela adsorção de outros componentes presentes no condicionador. Além disso, são notadas as transformações sofridas pelo nitrogênio amoniacal, ou seja, os íons amônio transformam-se na molécula amônia, fazendo com que seja possível calcular a redução da concentração de Nitrogênio Total Kjeldahl em comparação com o CCTA fora do condicionador (Tabela 2).

Tabela 2 – Análise da concentração de Nitrogênio Total Kjeldahl das amostras de condicionador capilar e do CCTA

Lotes	Antes da adsorção (mgN-NH3/L)	Após a adsorção (mgN-NH3/L)
1	56	25
2	54	22
3	62	28
CCTA	134	67

(FONTE: Próprio Autor, 2021)

4 CONCLUSÃO

Tendo em vista a problemática apresentada, pode-se concluir que, de acordo com os resultados obtidos nesse projeto, a zeólita clinoptilolita mostrou-se eficiente na adsorção de cloreto de cetil trimetil amônio em efluentes contaminados, a partir dos testes de pH e Kjeldahl. Através da Resolução do Conama N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005* ALTERADA PELAS RESOLUÇÕES CONAMA N° 393/2007, N° 397/2008, N° 410/2009 e N° 430/2011, o padrão de Nitrogênio amoniacal total é de 0,5 mg/L N, para pH > 8,5, estando em plena concordância com os números obtidos pelo grupo ao longo dos testes.

5 REFERÊNCIAS

VACLAVIK, F. G. de V., **avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais**, UFRGS, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/28611/000769947.pdf?sequence=1>

SOARES, F. S. C. de S., **caracterização e aplicação de zeólitas naturais**, UFSCAR, São Carlos, 2010.

LIMA, R.M.G.; WILDHAGEN, G.R.S.; CUNHA, J.W.S.D.; AFONSO, J.C. **remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita**. Química Nova, v. 31, n. 5, p.1237-1242, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/4BB9FHZ6PfTnSjXQyBRgQsK/?lang=pt>

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. CONAMA. Brasília: 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano**. Brasília: 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas. **Indicadores de qualidade - índice de qualidade das águas (IQA)** Brasília: 2005.

MARCONDES, M. V. **Adsorção de nitrogênio amoniacal e nitrato em zeólita natural e modificada**: Dissertação de mestrado - curso de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. UNICENTRO: 2018.

FONSECA, André Lemos. **Determinação do índice de nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal na água da lagoa de Extremoz/RN**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CARVALHO, C. V. M. de C., **Zeólita clinoptilolita: estudo da sua interação com íon cálcio usando dinâmica molecular de Car-Parrinello**, 2015. Disponível em: <https://periodicos.ifgoiano.edu.br/index.php/multiscience/article/view/60/38>

RESENDE, S. M. de. **Projeto e Construção de um Filtro Destinado ao Tratamento de Efluentes de Pequenas Tinturarias Utilizando Materiais de Baixo Custo**: Dissertação de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável. Universidade Federal de São João Del-Rei: 2013.

BAIRD, Rodger B.; EATON, Andrew D.; RICE, Eugene W. (ed.). **Stantard Methods: for the**

examination of water and wastewater. 23. ed. Washington Dc: American Public Health Association, 2017. 1546 p. Disponível em: www.standardmethods.org. Acesso em: 09 nov. 2021.

Manual de Procedimentos e técnicas laboratoriais voltado para análises de águas e esgotos sanitário e industrial, 2004. Disponível em: http://www.leb.esalq.usp.br/leb/disciplinas/Fernando/leb360/Manual%20de%20Tecnicas%20de%20Laboratorio_Aguas%20e%20Esgotos%20Sanitarios%20e%20Industriais.pdf