

ESTUDO DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE CORTIÇA

Fernanda Rasera*
Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes**
Andrei Goldbach***
Ricardo Manuel Nunes Salgado****

Resumo

As indústrias corticeiras demandam grandes quantidades de água em seu processo produtivo, gerando, conseqüentemente, altos volumes de efluentes líquidos com composições complexas e de difícil degradação. Por esses motivos e somado ao custo de um tratamento eficiente, muitas indústrias dispensam seus resíduos sem qualquer tratamento prévio, gerando grandes impactos no ambiente. Os ácidos fenólicos que estão presentes nessas águas são os poluentes de estrutura mais complexa e os mais significativos; entre eles estão ácidos gálico, protatéiquico, vanílico, siríngico, ferúlico e elágico. Diante desse contexto, o presente estudo teve como objetivo principal avaliar em escala laboratorial a remoção do micropoluinte ácido gálico, presente nas águas residuais de indústrias de cortiça, e como objetivos específicos analisar a ação de duas tecnologias distintas, fotólise direta com radiação ultravioleta e ozonização, comparar os dados obtidos pelos métodos e detectar os possíveis interferentes durante as análises. O estudo foi executado com uma solução de ácido gálico preparada inicialmente a 1000 ppm, depois verificou-se o perfil do composto para que os demais ensaios fossem executados. Os ensaios de ozonização e fotólise com radiação UV foram realizados com os mesmos intervalos de tempo de exposição da amostra. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro, e os produtos das reações analisados por HPLC; os dados obtidos foram tratados e interpretados. Após concluídos os experimentos, obteve-se uma taxa de remoção global pelo procedimento de fotólise após 40 minutos de exposição da amostra de 83,72% e um coeficiente de fotodegradação de 0,0626 min⁻¹. O processo de ozonização não foi eficiente na degradação do composto, dessa forma, não apresentando valores para as constantes cinéticas. O estudo verificou a formação de outros cinco produtos durante o processo de fotodegradação por radiação UV. Para futuros trabalhos, sugere-se a identificação destes produtos, pois esses podem ser prejudiciais e tóxicos ao meio ambiente.

Palavras-chave: Indústrias de cortiça. Ácido gálico. Fotólise com radiação UV. Ozonização.

1 INTRODUÇÃO

A atividade de produção e transformação da cortiça é um dos principais setores que movimenta a economia de Portugal. O material é retirado da árvore produtora, *Quercus suber L.*, mais conhecida como Sobreiro. Segundo a Associação Empresarial Portuguesa (2000), Portugal possui 33% da área mundial ocupada pelos sobreiros e detém 55% da produção (cerca de 185 mil toneladas) e 85% da transformação de cortiça em nível mundial; esse processamento localiza-se, essencialmente, em dois distritos – Aveiro e Setúbal. O país se destaca como o maior consumidor de cortiça, com um volume de compras na ordem de 100 mil toneladas, com o valor de 268,7 milhões de euros, e também como o maior importador mundial, com 45,8 mil toneladas, correspondendo ao valor de 131 milhões de euros (PESTANA; TINOCO, 2009).

*Graduanda do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade do Oeste de Santa Catarina de Videira; rasera_fernanda@yahoo.com

**2º Graduado em Química pela Universidade de Passo Fundo; Doutor e Mestre em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Professor do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade do Oeste de Santa Catarina; jean.menezes@unoesc.edu.br

***Mestre em Engenharia Ambiental; Professor do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade do Oeste de Santa Catarina; andrei.goldbach@unoesc.edu.br

****Coordenador do Curso de Especialização Tecnológica em Qualidade Ambiental; Coordenador do Curso de Licenciatura em Engenharia do Ambiente; ricardo.salgado@estsetubal.ips.pt

O processo de transformação da cortiça se divide em várias etapas, nas quais grandes volumes de água são utilizados, gerando, conseqüentemente, uma elevada produção de águas residuais. Para melhorar a textura do material e suas propriedades plásticas, utiliza-se água em altas temperaturas (cerca de 100 ° C) durante a ebulição, podendo ser reutilizada cerca de 20 a 30 vezes. As características da água residual após ter sido utilizada no cozimento da cortiça são, basicamente, elevada carga orgânica e toxicidade, alta demanda química de oxigênio (DQO), alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), além disso, são ricas em polifenóis, aminoácidos livres e outras substâncias que permanecem em solução contribuindo para a acidificação das águas, com um pH em torno de cinco (ASSOCIAÇÃO EMPRESARIAL PORTUGUESA, 2000).

Minhalma e De Pinho (2001) citam que os ácidos fenólicos mais abundantes na água de cozedura de cortiça são os ácidos gálico, protocatéquico, vanílico, siríngico, ferúlico e elágico.

Sabe-se que, frequentemente, efluentes das indústrias de cortiça são despejados sem qualquer tratamento prévio, isso ocorre em razão das limitações econômicas e técnicas, considerando os altos volumes produzidos e a complexidade da composição desses efluentes, exigindo processos de tratamento completos para que os parâmetros não excedam o que é estabelecido pelo Decreto-Lei n. 236, de 1998 (BRASIL, 1998). O não tratamento desses efluentes implica sérios problemas ambientais, já que possuem baixa biodegradabilidade, tornando-se inviável para o corpo receptor algum tipo de autodepuração.

Diante desse contexto, o presente estudo analisou a concentração dos micropoluentes presentes na água residual da indústria de cortiça, com maior foco no composto fenólico ácido gálico, e como se comporta a oxidação desse composto por meio da fotólise direta com radiação ultravioleta (UV) e também da ozonização.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REAGENTES QUÍMICOS

O composto fenólico, ácido gálico monohidratado (GA), utilizado para fazer a solução estoque, foi fornecido pela Sigma-Aldrich e não houve purificação adicional. O ácido gálico possui maior solubilidade em compostos orgânicos, dessa forma, o solvente utilizado foi o metanol fornecido pela AnalaR NORMAPUR. A Tabela 1 traz as informações químicas dos compostos.

Tabela 1 – Especificações químicas

	Ácido gálico	Metanol
N. CAS	5995-86-8	67-56-1
Fórmula molecular	(HO)3C6H2CO2H-H2O	CH3OH
Peso molecular (g/mol)	188,13	32,04

Fonte: os autores.

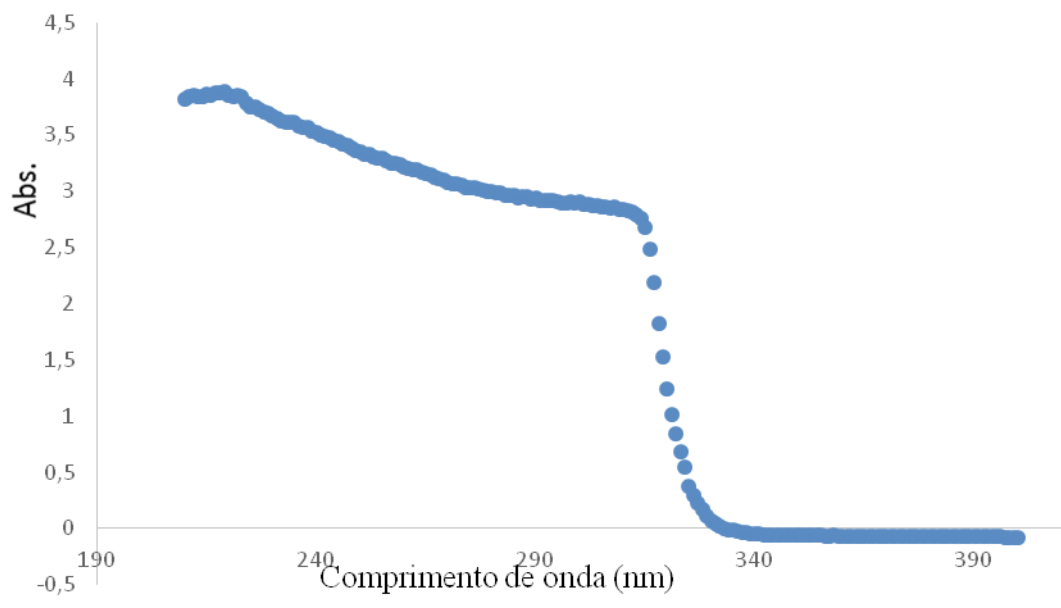
2.2 MÉTODOS DE ANÁLISE

Para a execução deste estudo, inicialmente, preparou-se uma solução estoque de ácido gálico dissolvido em metanol, com uma concentração inicial de 1000 ppm. A fim de verificar qual seria o melhor comprimento de onda para fazer as leituras posteriores de absorvância, foi realizado um varrimento nos comprimentos de 210 a 400 nm; o equipamento utilizado foi Espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 160.

Após análise do perfil de absorvância do composto, verificou-se que o comprimento de onda mais seletivo para as demais leituras seria de 240 nm.

O Gráfico 1 mostra a curva do varrimento, justificando a escolha do comprimento de onda.

Gráfico 1 – Perfil de Absorbância do ácido gálico

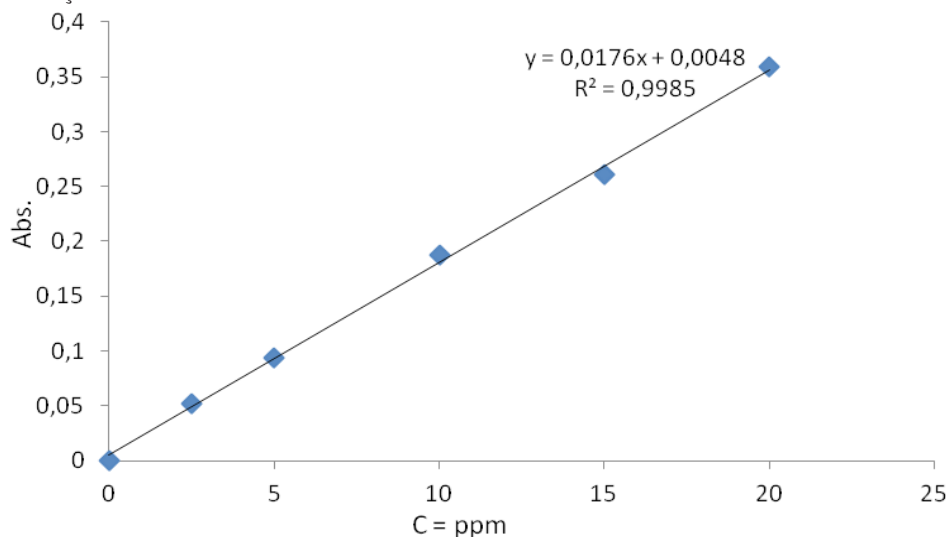


Fonte: os autores.

Sabendo-se o perfil de absorbância do composto, o próximo procedimento foi fazer cinco padrões a partir da solução estoque de 1000 ppm com as concentrações de 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20 ppm. A partir dessas soluções foi verificada a absorbância de cada uma, o que gerou uma reta de calibração do composto.

O Gráfico 2 mostra a reta de calibração, o coeficiente de determinação (R^2) e a equação representando a absorbância em função da concentração.

Gráfico 2 – Reta de calibração



Fonte: os autores.

Ao analisar a reta de calibração, selecionou-se a concentração de 15 ppm para os demais ensaios em razão da seletividade de absorbância, padronizando para os demais testes o comprimento de onda de 240 nm para leituras no espectrofotômetro e a concentração das soluções de 15 ppm, sempre feitas da mesma solução estoque.

Os dados obtidos pelas leituras no espectrofotômetro foram organizados e tratados no programa Excel.

Para a análise e a detecção dos produtos das reações ocorridas durante o processo de fotólise com luz UV e ozonização, as amostras foram analisadas por *High Performance Liquid Chromatography* (HPLCY), com um detector de foto díodos (Diode Array Detector – DAD) de 210 para 400 nm. Na análise das amostras, foi utilizada uma coluna de cromatografia em fase reversa (LiChroCART 250-4 Purospher Star RP18 endcapped, 5 μ m, column, Merck), com uma fase móvel de 0.1% água (H_2O)/ácido fórmico ($HCOOH$) (A) e acetonitrilo (CH_3CN) (B) a um caudal de 0.6

mL min⁻¹. Foi utilizado um desgaseificador para a fase móvel antes de esta passar pela coluna do HPLC. Utilizou-se um gradiente para a análise das amostras com 15% B and 85% A de 0 a 2,01 min, seguido de 100% B a 10 min e novamente de 15% B a 12 min, mantendo-se sempre o caudal a 0.6 mL min⁻¹. O tempo de corrida foi de 12 min. HPLC-DAD foi realizado em um sistema HPLC (Waters) conectado a bombas e controlador (Waters 600), uma linha desgaseificadora (X-Act-4 channels, Jour Research), um amostrador automático (Waters 717 plus) e um detetor de foto díodos (DAD, Waters 996). Todos os dados foram adquiridos e analisados pelo software e sistema de aquisição MassLynx™.

Os testes de fotodegradação foram realizados em um reator de vidro em forma cilíndrica com um volume de 700 mL, utilizando uma lâmpada que emite radiação na gama do ultravioleta (UV) de média pressão (MP) (Heraeus TQ Noblelight modelo 150 (150 W de potência nominal)), que emite radiações entre 200 e 450 nm. A lâmpada encontra-se envolvida em uma camisa de refrigeração de quartzo para evitar a absorção de radiação pela camisa de refrigeração. Nesta passou água da rede de abastecimento para efetuar a refrigeração (com absorção negligenciável de luz na gama de comprimentos de onda da radiação emitida pela lâmpada). A temperatura foi mantida a aproximadamente 25 ± 1 °C durante o processo de irradiação pela camisa de refrigeração da lâmpada.

O ozonizador utilizado nos experimentos é da marca HAILEA – ISO 9001:2000, modelo HLO – 820A, debitando um caudal máximo de 15 L/h de ozônio e de débito máximo de ozônio de 2000 mg/h.

Para verificar o comportamento do composto submetido à ação de duas formas distintas de tratamento, preparou-se uma amostra na concentração de 15 ppm, a qual foi exposta primeiramente à radiação UV; os intervalos de tempo foram de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 minutos; após, retirou-se a amostra para posterior leitura da absorbância no espectrofotômetro com um comprimento de onda de 240 nm. As fotografias 1a e 1b mostram a execução desse ensaio.

Fotografia 1a – Procedimento de extração da amostra exposta à luz UV



Fonte: os autores.

Fotografia 1b – Armazenamento das amostras para posterior leitura



Fonte: os autores.

Para o ensaio de ozonização, seguiu-se o mesmo procedimento anterior, preparou-se a amostra na concentração de 15 ppm e foram utilizados os mesmos intervalos de tempo (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 minutos). Nesse ensaio, o tempo foi ajustado no aparelho duas vezes, primeiro realizou-se com 30 minutos, o que resultou em uma dosagem de ozônio de 0,1 ppm, e logo após, o tempo foi aumentado para 60 minutos, a fim de aumentar a concentração de ozônio na amostra, que, nesse caso, ficou em 0,3 ppm. A ozonização também foi realizada com uma amostra de água biodestilada, para que, posteriormente, os valores encontrados nessas leituras fossem subtraídos dos valores encontrados nas amostras de ácido gálico, tentando fazer diminuir a interferência das moléculas de água presentes no composto. As leituras também foram feitas no espectrofotômetro com o mesmo comprimento de onda. A Fotografia 2 mostra o procedimento sendo realizado.

Fotografia 2 – Procedimento de ozonização



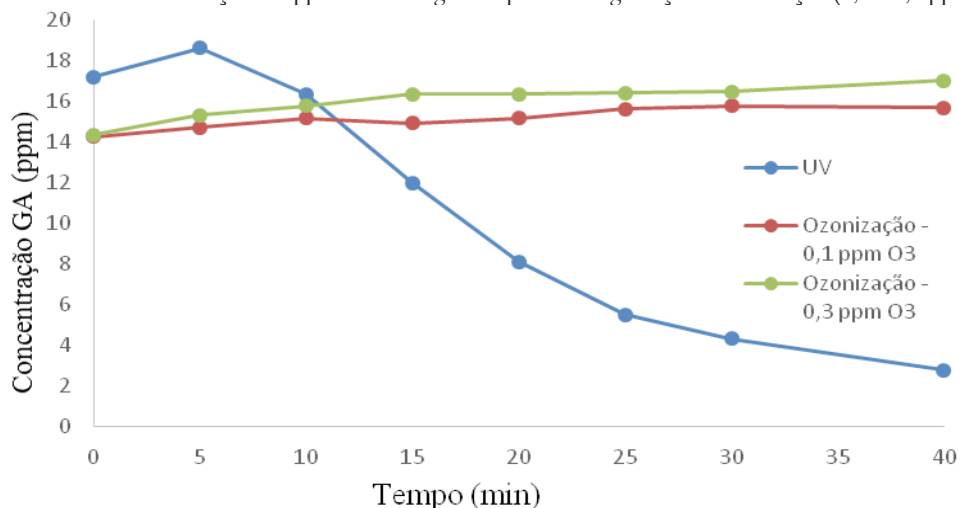
Fonte: os autores.

3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.1 CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO GÁLICO OBTIDOS PELOS DOIS PROCESSOS – FOTODEGRADAÇÃO E OZONIZAÇÃO

Após realizados os experimentos nos devidos intervalos de tempo, as leituras realizadas no espectrofotômetro mostraram os valores de absorbância, os quais foram convertidos para concentração em ppm a partir da equação obtida na reta de calibração. O Gráfico 3 representa como o composto respondeu sob a ação da fotodegradação com luz UV e sob a ação do ozonizador, este com duas concentrações de ozônio.

Gráfico 3 – Concentração em ppm do ácido gálico após fotodegradação e ozonização (0,1 e 0,3 ppm O₃)



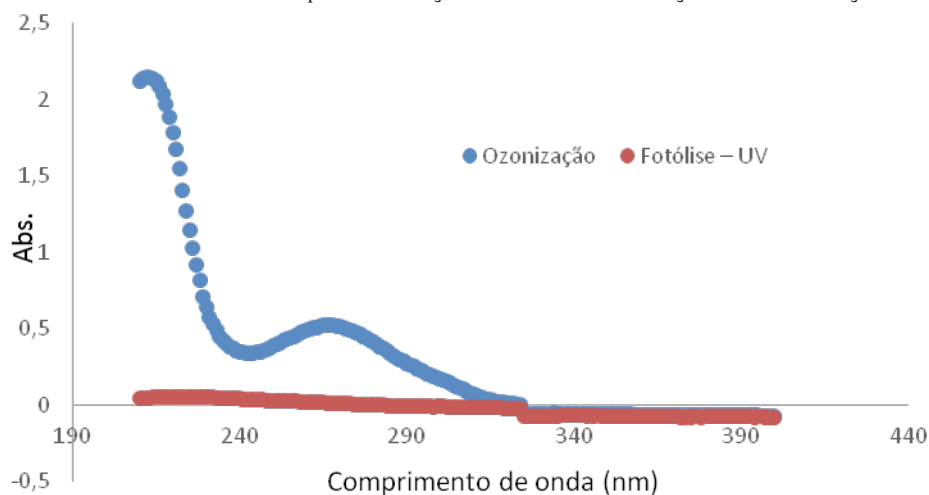
Fonte: os autores.

É evidente a eficácia da ação da luz UV sobre o composto; os valores de concentração que se iniciaram em 17,2 caíram significativamente para valores próximo de 2,5; em contrapartida, o mesmo não ocorreu com o processo de ozonização, pois mesmo aumentando a dosagem de ozônio, o composto não teve nenhuma degradação.

3.2 EFEITO DA LUZ UV E DO OZÔNIO NO PERFIL DE ABSORBÂNCIA DO COMPOSTO

Para demonstrar a ação das duas técnicas no perfil de absorvância do composto, foi selecionado o tempo de 40 minutos em que o ácido gálico estava exposto aos dois métodos e foi realizada uma varredura desses pontos, os gráficos foram sobrepostos e o que se percebe é uma visível mudança nos perfis.

Gráfico 4 – Absorbância do composto sob a ação da fotólise com radiação UV e ozonização

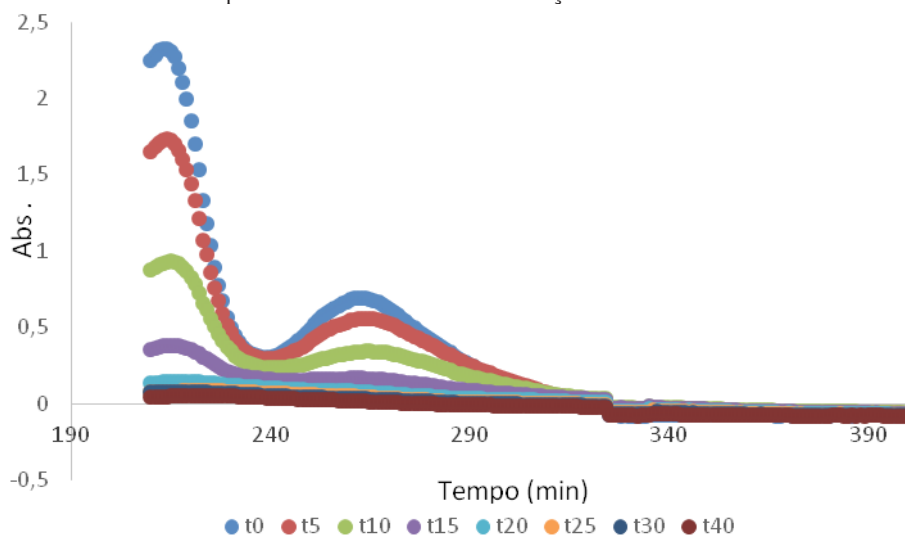


Fonte: os autores.

É possível observar, nesse Gráfico 4, que o perfil de absorvância do composto quando exposto à ozonização é muito semelhante ao perfil demonstrado no Gráfico 1, quando a varredura foi realizada no ácido gálico sem a ação de nenhum tratamento. Isso mostra que o processo de ozonização não apresenta significativa alteração no perfil do composto, bem como a degradação dele.

A alteração do perfil de absorvância do composto, quando exposta à radiação UV, foi tão significativa que, por meio do Gráfico 5, pode-se perceber como o composto altera sua estrutura durante os intervalos de tempo.

Gráfico 5 – Perfil de absorvância do composto sob efeito somente da radiação UV



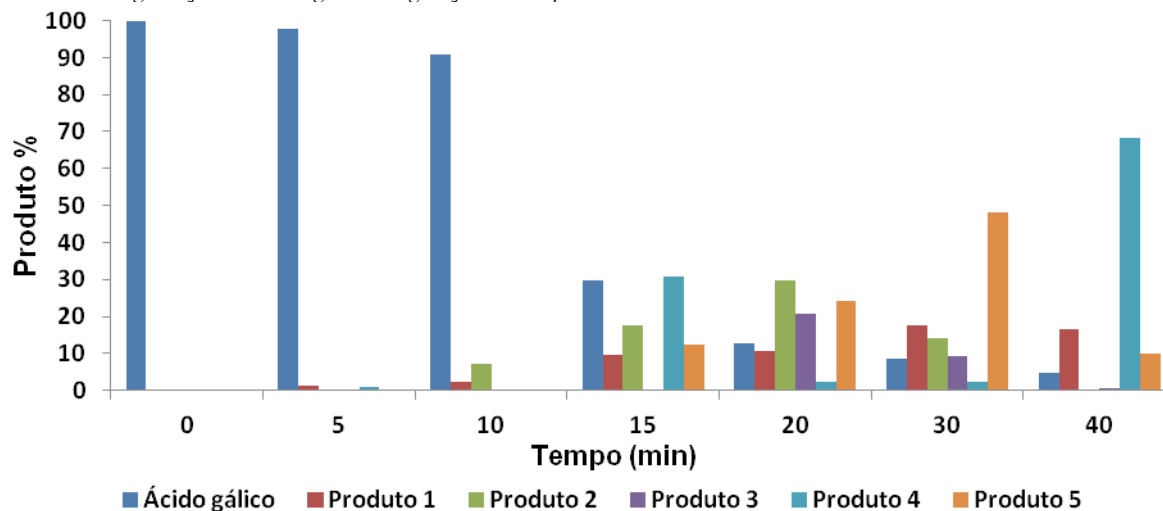
Fonte: os autores.

No Gráfico 5 é evidente a alteração do composto com o passar do tempo, diferentemente da técnica de ozonização. No intervalo de 40 minutos, o perfil se altera completamente do que se observa no tempo inicial.

3.3 PRODUTOS DA FOTODEGRADAÇÃO

Como mencionado anteriormente, para a análise e a detecção dos produtos gerados durante o processo de fotólise, utilizou-se a análise por HPLC. Após verificação neste, o intervalo de tempo utilizado para fazer a análise dos produtos e demonstrá-los foi de 20 minutos de exposição à radiação UV; esse tempo foi escolhido em razão da melhor visualização e distribuição dos vários produtos no cromatograma. O Gráfico 6 representa a degradação do ácido gálico ao decorrer do tempo e a geração de novos produtos durante a fotólise.

Gráfico 6 – Fotodegradação do ácido gálico e a geração de subprodutos



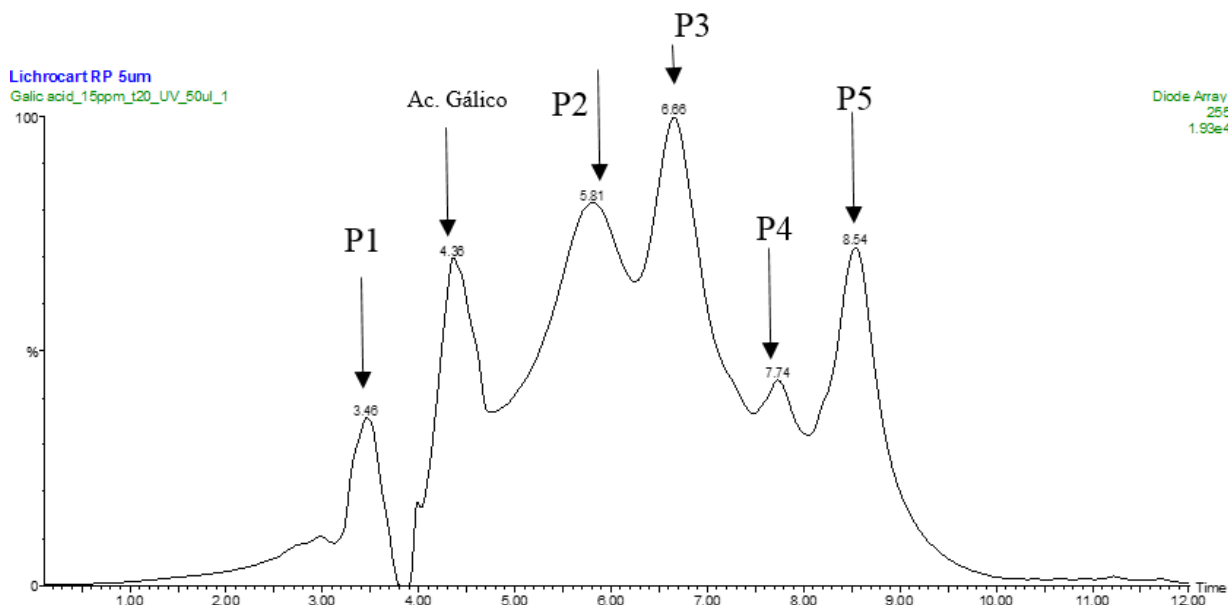
Fonte: os autores.

Ao analisar esses dados, é possível concluir que a exposição do ácido gálico durante os 40 minutos pode não ser uma opção viável, já que nesse intervalo de tempo outros compostos são formados, com composições químicas ainda desconhecidas, podendo ser também prejudiciais à biota do meio. É relevante lembrar que a ação da lâmpada UV é similar à ação da luz solar, o que levanta uma importante questão. A falta de tratamento desses efluentes com ácido gálico, combinada com a exposição natural à luz solar, pode gerar outros produtos, os quais podem ser tóxicos para a fauna e a flora, prejudicando de maneira significativa o ambiente em questão.

O intervalo de tempo que possui uma boa decomposição do composto e a formação ainda em proporção menor de outros seria o de 20 minutos, considerando que no intervalo de 30 minutos há grande produção do produto 5 e no intervalo de 40 minutos, do produto 4.

De maneira geral os produtos que foram gerados, os picos e os tempos de retorno de cada um podem ser visualizados no Gráfico 7. O intervalo de tempo escolhido para a construção desse gráfico foi de 20 minutos de exposição à luz UV, como comentado anteriormente; foi nesse intervalo que as reações ocorreram de maneira mais significativa e que se pode ter uma melhor visualização no cromatograma.

Gráfico 7 – Cromatograma do composto com exposição de 20 minutos à luz UV



Fonte: os autores.

4 CONCLUSÃO

O principal objetivo deste trabalho era avaliar a remoção do micropoluinte ácido gálico em escala laboratorial presente nas águas residuais de cortiça, utilizando a fotólise com radiação UV e a ozonização.

Por meio da execução dos procedimentos e a análise dos dados obtidos, pôde-se concluir que:

- a) a fotólise com radiação UV é um procedimento eficaz na remoção do ácido gálico, apresentando uma taxa de remoção global de 83,72%;
- b) o processo de ozonização não demonstrou nenhuma degradação do composto;
- c) o processo de fotólise é eficaz, porém, a geração dos produtos é um fato que deve ser considerado, visto que estes podem ser prejudiciais para o meio ambiente.

Ao concluir o trabalho, é importante lembrar que todos os ensaios foram realizados em escala laboratorial. Para o uso dessas técnicas na planta de uma indústria, por exemplo, vários fatores externos devem ser cuidadosamente estudados, como a interferência dos muitos outros resíduos que a água residual apresenta, bem como a operação da indústria, fatores ambientais, etc.

Para futuros trabalhos, sugere-se uma caracterização dos produtos que foram gerados pelo processo de fotodegradação, bem como a verificação de toxicidade desses compostos.

Study of removal of micropollutants in waste water of cork industries

Abstract

The cork industries require large amounts of water in their production process, generating high volumes of wastewater with complex compositions and that are difficult to degrade, for these reasons and added to the cost of an efficient treatment, many industries dispense their waste without any pretreatment, generating large impacts on the environment. Phenolic acids that are present in water are more complex structure and the most significant pollutants, among which are gallic, protatéquico, vanillic, syringic, ferulic acid and ellagic acids. Given this context, this study aimed to evaluate in laboratory scale the removal of micropollutants gallic acid in waste water of cork industries, and also in analyze the performance of two different technologies, direct photolysis with ultraviolet radiation and ozonation, compare the data obtained by the methods and detect possible interferences during analysis. The study was performed with a gallic acid solution prepared initially to 1000 ppm, then checked the profile of

the compound so that the other tests could be performed. The ozonation tests and photolysis with UV radiation were performed with the same sample exposure time intervals. Readings were taken in a spectrophotometer and the products of the reactions analyzed by HPLC, the data were processed and interpreted. After completed the experiments yielded an overall removal rate by photolysis procedure after 40 minutes of sample exposure of 83.72% and a photodegradation coefficient of 0.0626 min⁻¹. The ozonation process was not efficient in the degradation of this compound, thus, not showing values for the rate constants. The study checked the formation of five other products during the photodegradation process by UV radiation. For future studies it is suggested the identification of these products, as they may be harmful and toxic to the environment.

Keywords: Cork industries. Gallic acid. Photolysis with UV radiation. Ozonation.

REFERÊNCIAS

- ANGELO, P.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 232-240, 2007.
- ASSOCIAÇÃO EMPRESARIAL PORTUGUESA. **Manual de Boas Práticas Ambientais e Energéticas – Indústria da Cortiça**. 2000. Disponível em: <<http://www.apcor.pt/artigo/comercializacao-cortica.htm>>. Acesso em: nov. 2014.
- ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DA CORTIÇA. **A produção subericola**. 2010. Disponível em: <<http://www.apcor.pt/artigo.php?art=289>>. Acesso em: out. 2014.
- ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DA CORTIÇA. **Processo – do montado à garrafa**. Disponível em: <<http://www.apcor.pt/artigo/cortica-do-montado-a-garrafa.htm>>. Acesso em: nov. 2014.
- BENITEZ, F. J. et al. Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential applications. **Water Res.**, v. 37, p. 4081-4090.
- BRASIL. Decreto-lei n. 236, de 01 de agosto de 1998. Estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático [...] vigilância e classificação e inventário das águas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 06 ago. 1998.
- CANONICA, S.; MEUNIER, L.; VON GUNTEN, U. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. **Water Res.**, v. 42, 2008.
- CHANG, L. et al. Review on preparation and application of Gallic acid. **Biomass Chem Eng.** v. 4, p. 48-52, 2010.
- DANESHFAR A., GHAZIASKAR H. S, HOMAYOUN, N. Solubility of gallic acid in methanol, ethanol, water, and ethyl acetate. **J Chem Eng.**, 2008.
- EUROPEAN CORK FEDERATION. **Código Internacional das Práticas Rolheiras**, versão 6.03. Disponível em: <<http://www.apcor.pt/userfiles/File/CIPR/CIPR2011PT.pdf>>. Acesso em: nov. 2014.
- GERALDES, V. et al. (2009). Nanofiltration of cork wastewaters and their possible use in leather industry as tanning agents. **Polish J. of Environ. Stud.**, v. 18, n. 3, p. 353-357, 2009.
- GIL, L. **Ciência e Engenharia de Materiais de Construção – Cortiça**. 2012, Disponível em: <<http://repositorio.lneg.pt/handle/10400.9/1582>> Acesso em: out. 2014.
- GIL, L. **Cork powder waste**: an overview. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação. Barcarena, 1997.
- GONÇALVES, J.; AMARO, A. M.; GOMES, E. A utilização e a valorização da propriedade industrial no sector da cortiça. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. 2005.
- HE, Z., XIA, W. Preparative separation and purification of phenolic compounds from *Canarium album* L. by macroporous resins. **J Sci Food Agric.**, v. 88, p. 493-498, 2008.
- MACHADO, D. M. et al. Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. **Chemosphere**, v. 64, n. 3, p. 455-462, 2006.

MADUREIRA, J. **Estudo do efeito da radiação ionizante na capacidade antioxidante dos compostos presentes na água de processo da indústria corticeira.** Lisboa, 2011.

MARCO, S. L. et al. Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 14, n. 11, 2008.

MENDONÇA, E. et al. Fungal biodegradation and detoxification of cork boiling wastewaters. **Eng. Life Sci.**, v. 4, p. 144–149, 2004.

MINHALMA, M.; DE PINHO, M. N. Flocculation/Flotation/Ultrafiltration integrated process for the treatment of cork processing wastewaters. **Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 35, p. 4916-4921, dez. 2001.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA. **Estatísticas.** Disponível em: <<http://www.fao.org/portugal/pt/>>. Acesso em: nov. 2014.

PESTANA, M., TINOCO, I. A Indústria e o Comércio da Cortiça em Portugal durante o século XX. **Silva Lus.**, Lisboa, v. 17, n. 1, jan. 2009.

PINTOR, A. et al. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: a review. **Water research**, v. 46, p. 3152- 3166, 2012.

PUOCI, F. et al. Selective extraction and purification of gallic acid from actual site olive mill wastewaters by means of molecularly imprinted microparticles. **Chem Eng J.** v. 198, p. 529-535, 2012.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Analysis of Polyphenols in Foods. In: ÖTLES, S. (Ed.). **Methods of Analysis of Food Components and Additives**, Boca Raton: Taylor e Francis Group, 2005.

SPILIOTI, E. et al. Phenolic acid composition, antiatherogenic and anticancer potential of honeys derived from various regions in Greece. **PloS One**, v. 9, p. 1-10, 2014.

STALIKAS, C. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. **J. Sep. Sci.**, v. 30, p. 3268-3295, 2007.

SPIGNO, G. et al. Recovery of gallic acid with colloidal gas aphrons generated from a cationic surfactant. **Sep Purif Technol.** v. 71, p. 56-62, 2010.

SPIGNO, G.; JAUREGI, P. Recovery of gallic acid with colloidal gas aphrons (CGA). **Int J Food Eng.**, v. 1, p. 1-10, 2005.

YUNDONG, W. et al. Recovery of gallic acid from gallic acid processing wastewater. **Environmental Technology**, v. 36, n. 5, 2014.