

Ambiente

Gestão & Desenvolvimento

ISSN 1981-4127



I SiMAE

SIMPÓSIO DE
MEIO AMBIENTE E
ENERGIA

Realização:
Novembro de 2020.



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DO CEARÁ



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS NATURAIS



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE RORAIMA

Regys Odlare Lima de Freitas, Reitor.

Cláudio Travassos Delicato, Vice-Reitor.

Karine de Alcântara Figueiredo, Pró-Reitora de Ensino e Graduação.

Vinícius Denardin Cardoso, Pró-Reitor de Pesquisa e Inovação.

André Faria Russo, Pró-Reitor de Extensão e Cultura.

Alvim Bandeira, Pró-Reitor Planejamento e Administração.

Ana Lúcia Mendes, Pró-Reitora de Orçamento e Finanças.

Glória Maria Souto Maior Costa Lima, Pró-Reitora de Gestão de Pessoas.

DIREITOS AUTORAIS

Todo o conteúdo desta Revista está protegido pela Lei de Direitos Autorais (9.610/98). A reprodução parcial ou completa de artigos, fotografias ou artes no geral contidas nas publicações deve ser creditada ao autor em questão. Esta Revista é distribuída sob a licença Creative Commons – Atribuição – uso comercial – compartilhamento pela mesma licença (BY). Há permissão de uso e a criação de obras derivadas do material, contanto que haja atribuição de créditos (BY). As publicações são distribuídas gratuitamente no site oficial: <https://periodicos.uerr.edu.br/ambiente>.

TERMO DE RESPONSABILIDADE

Os conceitos e opiniões emitidas nos trabalhos são de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es), não implicando, necessariamente, na concordância do Conselho Editorial da Revista. As avaliações dos trabalhos apresentados foram feitas pela banca do evento "I SiMAE - Simpósio de Meio Ambiente e Energia". A responsabilidade pela correta citação das fontes que fundamentam as pesquisas também é totalmente dos respectivos autores.

UERR - Universidade Estadual de Roraima

Rua 7 de setembro 231 - Bairro Canarinho CEP. 69306-530

Tel. (95) 2121-0950

E-mail: reitoria@uerr.edu.br

<https://www.uerr.edu.br>

UERR Edições

CNPJ: 08.240.695/0001-90

Tel. (95) 2121-0944

E-mail: contato@edicoes.uerr.edu.br

<https://edicoes.uerr.edu.br>

Ambiente: Gestão e Desenvolvimento.

E-mail: contato@periodicos.uerr.edu.br

<https://periodicos.uerr.edu.br/ambiente>

ISSN 1981-4127.

Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação - PROPEI

Tel. (95) 2121-0944

E-mail: propei@uerr.edu.br

www.uerr.edu.br/propei



I SiMAE

SIMPÓSIO DE MEIO AMBIENTE E ENERGIA

SOBRE O EVENTO

A Universidade Estadual do Ceará (UECE) juntamente com a Universidade de São Paulo (USP), a Embrapa Agroindústria Tropical (EMBRAPA), a Embrapa Instrumentação e a Federação das Indústrias do Estado do Ceará (FIEC) organizaram, por meio do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (UECE – Embrapa) e do Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), o I SIMPÓSIO DE MEIO AMBIENTE E ENERGIA (SiMAE) que ocorreu no período de 25 a 27 de novembro de 2020 em plataforma online integrada. O SiMAE conta com o apoio da American Chemical Society (ACS), da Sociedade Brasileira de Química (SBQ, Regional do Ceará) e do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA).

A temática escolhida, meio ambiente e a sustentabilidade, teve como objetivo geral promover a sustentabilidade ambiental e oportunizar a integração entre a academia e o setor produtivo, bem como criar estratégias de desenvolvimento sustentável e propor soluções. Este tema é importantíssimo no contexto mundial e especialmente no Brasil.

Dessa forma, os temas das palestras, painéis temáticos e as divulgações de resultados de pesquisas do SiMAE, além de contemplarem as áreas de conhecimentos tradicionais das ciências naturais trazem discussões relevantes na escala global em monitoramento ambiental, tecnologias ambientais, energia e desenvolvimento sustentável e segurança ambiental.

As ciências naturais podem contribuir de forma efetiva com o conhecimento científico multi e interdisciplinar, técnicas, tecnologias e sugestões para futuras ações dos tomadores de decisão do governo (políticas públicas), das empresas e da sociedade civil. Esperamos que o Evento proporcione o fortalecimento das sinergias entre a comunidade científica e o setor produtivo.

REALIZAÇÃO:



Sumário

Chalcona (e)-3-(2-fluorofenil) -1-(2-hidroxi-3,4,6-trimetoxifenil) prop-2-en-1-ona reverte comportamento convulsivo em zebrafish (danio rerio) adulto.....6

Chalcona (e) -3- (2-fluorofenil) -1- (2-hydroxy-3,4,6-trimethoxyphenil) prop-2-en-1-ona reverses convulsive behavior in adult zebrafish (danio rerio).

Maria Kueirislene Amâncio Ferreira, Antônio Wlisses da Silva, Paulo Nogueira Bandeira, Helcio Silva dos Santos, Jane Eire Silva Alencar de Menezes.

Composição centesimal e avaliação antioxidante da polpa dos frutos de *Mauritia flexuosa* L. f. do Cariri cearense.....11

Proximate composition and antioxidant evaluation of the pulp of *Mauritia flexuosa* L. f. from Cariri Ceará.

Carla de Fatima Alves Nonato, Cicera Janaine Camilo, Débora Odília Duarte Leite, Jairo Ferreira da Silva Neto, Lucas Ribeiro Costa, Fabíola Fernandes Galvão Rodrigues, José Galberto Martins da Costa.

Effect of pH on the simultaneous sorption of Cr(III) and Cr(VI) by magnetic nanomodified lettuce roots in aqueous medium.....19

Efeito do pH na sorção simultânea de Cr(III) e Cr(VI) por raiz de alface nanomodificada magnética em meio aquoso.

Letícia Gabriel, Beatriz Caliman Soares, Gabriela Zutin Beretta, Thaís Eduarda Abilio, Geórgia Labuto, Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho.

Determinação experimental e simulada da produção de biogás usando o ADM1: Calibração do modelo.....26

Experimental and simulated determination of biogas production using ADM1: Model calibration.

Pedro Henrique de Lima Gomes, Lucinda Oliveira Amaro, Francisca Nayane Saraiva da Silva, Francisco Frederico dos Santos Matos, Ana Luiza Bessa de Paula Barros, Mona Lisa Moura de Oliveira.

Quinoxalinas naturais substituindo às alternativas semissintéticas e sintéticas como pesticidas um estudo in sílico.....31

Natural quinoxalines replacing semi-synthetic and synthetic alternatives as pesticides a in silico study.

Daniela Ribeiro Alves, Profa. Dra. Selene Maia de Moraes, Prof. Dr. Emmanuel Silva Marinho.

Avaliação da sustentabilidade do ciclo de vida de módulos fotovoltaicos: Uma comparação entre as tecnologias monocristalino e filme fino de CdTe.....37

Life cycle sustainability assessment of solar photovoltaic modules: A comparison between monocrystalline and CdTe thin-film technologies.

João Gabriel Lássio, David Castelo Branco, Alessandra Magrini.

Adsorção competitiva de Cr(III) e Cr(VI) por bagaço de cana-de-açúcar nanomodificado magneticamente em meio aquoso: Um estudo de pH.....47

Competitive adsorption of Cr(III) and Cr(VI) by sugarcane bagasse magnetic nanocomposite in water matrix: A pH study.

Gabriela Zutin Beretta, Thais Eduarda Abilio, Leticia Gabriel, Geórgia Labuto, Elma Neide Vasconcelos Martins Carilho.

Estudo da combustão catalítica de GLP em queimador poroso contendo perovskitas.....55

LPG catalytic combustion study of porous burner containing perovskite.

Kelly Oliveira, Marcos Yuri Ferreira Santiago de Moraes, Livia Maria de Andrade Araújo, Daniel Silveira Serra, Rita Karolinny Chaves de Lima, Mona Lisa Moura de Oliveira.

Comparação entre tecnologias de recuperação energética de resíduos sólidos urbanos.....61

Comparison between technologies for energy recovery from municipal solid waste.

Gustavo de Lima Olivo, Maria Cristina Rizk.

Avaliação da atividade locomotora e teste de toxicidade do eugenol utilizando zebrafish (danio rerio) adulto.....67

Evaluation of locomotor activity and eugenol toxicity test using adult zebrafish (danio rerio).

Cecília Guimarães Lemos, Jean Parcelli Costa do Vale, Maria Kueirislene Amâncio Ferreira, Antônio Wlisses da Silva, Jane Eire Silva Alencar de Menezes.

Desenvolvimento de material bioadsorvente a partir da carboximetilação da goma do cajueiro.....71

Development of bioadsorbent material from carboximethylation of the cashew gum.

Wesithon Auday.

Uso da biomassa como fonte energética para produção de biocombustíveis.....75

Use of biomass as an energy source for the production of biofuels.

Jesyka Macêdo Guedes, Anne Gabriella Dias Santos, Helcio Silva dos Santos.

Síntese e caracterização de nanoemulsões poliméricas de goma xantana e goma arábica encapsulantes de óleo essencial de Eucalyptus-citriodora l.....84

Synthesis and characterization of polymeric nanoemulsions of xanthan gum and arabic gum encapsulating Eucalyptuscitriodora l. essential oil.

Henety Nascimento Pinheiro, Emanuela Feitoza da Costa, Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu.

Qualidade do ar em ambientes internos e externos de um cemitério do município de Fortaleza, Ceará.....91

Air quality inside and outside a cemetery in the city of Fortaleza, Ceará.

Camila Siebra, João Victor Freitas, Lydia Pantoja, Germana Paixão.

Variabilidade espaço-temporal da estrutura da paisagem e fragmentação florestal na APA da Serra de Baturité no Ceará.....96

Space-temporal variability of the landscape structure and forest fragmentation in the APA of Serra Baturité in Ceará.

Antonio Patrick Menezes de Brito, Ítalo Magno de Melo Santos, Raquel Morais Silva.

Gaseificação e pirólise da casca da castanha de caju (CCC) em estudos de avaliação do ciclo de vida (ACV) para fins energéticos.....105

Life-cycle assessment (LCA) study of gasification and pyrolysis to cashew nut shell (CNS) approach for energetic.

Lamec Sampaio Freitas, Daniel Menezes, Daniel Silveira Serra, Nara Angélica Policarpo, Mona Lisa Moura de Oliveira.

Upcycling glycerin and vinasse by means of microalgae cultivation – Minireview.....110

Valoração da glicerina e vinhaça por meio do cultivo de microalgas - minirevisão.

Gabriele Rodrigues Conceição, Dr. Chinalia.

Efeito do análogo do cardanol hidrogenado no controle in vitro do fitopatógeno *Lasiodiplodia theobromae*.....121

Effect of the hydrogenated cardanol analog in the in vitro control of the phytopathogen *Lasiodiplodia theobromae*.

Stéphany Swellen Vasconcelos Maia, Katiany do Vale Abreu, Sara Natasha Luna de Lima, Ana Luiza Bezerra da Silva, Maria Roniele Felix Oliveira, Carlucio Roberto, Alves.

Avaliação de propriedades de tração e flexão de compósitos de ABS reciclado reforçados com tecidos de fibras de Juta.....126

Evaluation of tensile and flexure properties of recycled ABS composites reinforced with Jute fiber fabrics.

Jane M. F. Paiva, Meire N. Hosokawa.

Element contents in the lower São Francisco river assessed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) analysis.....132

Análise elementar das águas do Baixo Rio São Francisco avaliados por espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplada (ICP OES).

Ana Lúcia Eufrazio Romão, Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho, Aristides Pavani Filho, Carlucio Roberto Alves.



Chalcona (e)-3-(2-fluorofenil) -1-(2-hidroxi-3,4,6-trimetoxifenil) prop-2-en-1-ona reverte comportamento convulsivo em zebrafish (danio rerio) adulto.

Chalcona (e) -3- (2-fluorofenil) -1- (2-hydroxy-3,4,6-trimethoxyphenil) prop-2-en-1-ona reverses convulsive behavior in adult zebrafish (danio rerio).

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.930>

Maria Kueirislene Amâncio Ferreira - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-4270-8109>

Antônio Wlisses da Silva - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-1686-1644>

Paulo Nogueira Bandeira - Universidade Estadual Vale do Acaraú <https://orcid.org/0000-0001-5374-1839>

Helcio Silva dos Santos - Universidade Estadual Vale do Acaraú <https://orcid.org/0000-0001-5527-164X>

Jane Eire Silva Alencar de Menezes - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0001-9632-5464>

RESUMO: O comportamento convulsivo é manifestado por convulsões causadas por atividade elétrica anormal dos neurônios do SNC. Chalconas são flavonoides de cadeia aberta distribuídas no reino vegetal. O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito anticonvulsivante da chalcona 2-flúor em zebrafish adulto. Os animais foram tratados com a chalcona 2-Flúor (4; 20 e 40 mg/kg); veículo (DMSO 3%); e (DZP; 40 mg/kg). Após 30 min, foram expostos, individualmente na solução de (PTZ; 7,5 mM). Três estágios da convulsão foram analisados. Todas as doses da chalcona 2-flúor aumentaram o tempo de latência para o primeiro estágio da convulsão em ZFa. No estágio 2 as mesmas doses aumentaram o tempo de latência para comportamento convulsivo e no estágio III a maior dose (40 mg/kg) foi capaz de aumentar a latência para o início da crise convulsiva. A metilação dos flavonoides, assim como a presença dos 3 substituintes metóxi (-OCH₃) da chalcona 2-flúor sugere melhor potencialização do efeito anticonvulsivo, pois facilita a absorção e afeta positivamente sua biodisponibilidade.

Palavras-chave: Flavonoides, Epilepsia, GABA_A, Chalconas.

ABSTRACT: Seizure behavior is manifested by seizures caused by abnormal electrical activity of CNS neurons. Chalcones are open-chain flavonoids distributed in the plant kingdom. The objective of this work was to investigate the anticonvulsant effect of chalcone 2-fluoride in adult zebrafish. The animals were treated with chalcone 2-Fluorine (4; 20 and 40 mg / kg); vehicle (3% DMSO;) and (DZP; 40 mg / kg). After 30 min, they were individually exposed in the (PTZ; 7.5 mM) solution. Three stages of the seizure were analyzed. All doses of chalcone 2-fluorine increased the latency time for the first stage of the ZFa seizure. In stage 2, the same doses increased the latency time for convulsive behavior and in stage III the highest dose (40 mg / kg) was able to increase the latency for the onset of the seizure. Methylation of flavonoids, as well as the presence of the 3 methoxy substituents (-OCH₃) of chalcone 2-fluorine suggests better potentiation of the anticonvulsant effect, as it facilitates absorption and positively affects its bioavailability.

Keywords: Flavonoids, Epilepsy, GABA_A, Chalcones.

INTRODUÇÃO

A epilepsia é um distúrbio neurológico que afeta aproximadamente 65 milhões de pessoas em todo o mundo (MOSHÉ e colab., 2015). O comportamento convulsivo é manifestado por convulsões repetitivas causadas por atividade elétrica anormal dos neurônios. Os anticonvulsivantes (ASDs) atualmente disponíveis, usados no tratamento para a epilepsia, suprimem os sintomas da doença (convulsões), mas não aliviam o processo de epileptogênese (PERUCCA e GILLIAM, 2012).

As chalconas são consideradas flavonoides de cadeia aberta distribuídas no reino vegetal, são produtos intermediários e finais na biossíntese de flavonoides, considerados importantes na pigmentação de flores. Possui função atrativa para polinização, além de desempenharem ação contra patógenos e insetos e apesar da sua ocorrência em plantas, podem ser sintetizadas também em laboratório (BATOVSKA e TODOROVA, 2010). São características básicas desta a abertura de um terceiro anel, presentes nas classes de flavonoides, o que torna possível a formação de uma ligação dupla com os carbonos denominados α e β na função carbonila (VENTURELLI e colab., 2016).

Modelos farmacológicos são usados para triagem de alto rendimento de novos compostos para o tratamento de convulsões, o modelo mais comumente usado é o ensaio de convulsão induzida por pentilenotetrazol (PTZ), em que convulsões semelhantes a tônico-clônicas estão correlacionadas com hiperlocomoção nas larvas peixe-zebra (COPMANS e colab., 2018; GAWEL e colab., 2020).

Portanto, como essa classe de compostos são conhecidas por apresentar atividade de eliminação de radicais livres e o estresse oxidativo estar envolvido no início na progressão da epileptogênese (DINIZ e colab., 2019), o objetivo deste trabalho foi investigar

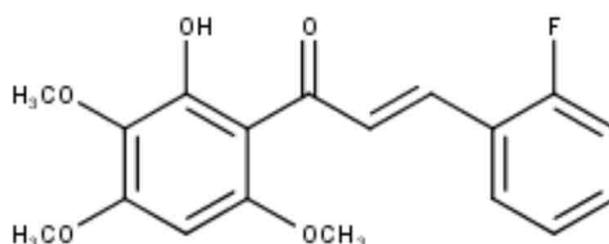
o efeito anticonvulsivante da chalcona (E)-3-(2-fluorofenil)-1-(2-hidroxi-3,4,6-trimetoxifenil) prop-2-en-1-ona em zebrafish adulto.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção da amostra

A chalcona (E)-3-(2-fluorofenil)-1-(2-hidroxi-3,4,6-trimetoxifenil) prop-2-en-1-ona (2-flúor) foi sintetizada com base na metodologia de (FERREIRA et al., 2019), a partir de um produto natural.

Figura 1: Estrutura química da chalcona 2-Flúor.



Animais e Comitê de ética

Foram utilizados zebrafish (*Danio rerio*) adultos (ZFa), selvagens, ambos os sexos com idade de 60-90 dias, tamanhos de $3,5 \pm 0,5$ cm e peso $0,4 \pm 0,1$ g, obtidos da Agroquímica: Comércio de Produtos Veterinários LTDA, um fornecedor em Fortaleza (Ceará, Brasil). Todos os procedimentos experimentais foram aprovados pelo Comitê de Ética do Uso de Animais da Universidade Estadual do Ceará (CEUA-UECE), sob protocolo nº 7210149/2016.

Atividade anticonvulsivante

Os animais ($n=6$ /grupo) foram tratados com 20 μ L via intraperitoneal com 2-Flúor (4 ou 20 ou 40 mg/kg) ou veículo (DMSO 3%; 20 μ L) ou Diazepam (DZP; 40 mg/kg). Após 30 min dos tratamentos via intraperitoneal, os animais foram expostos, individualmente, a solução de pentilenotetrazol (PTZ; 7,5 mM). O comportamento do tipo convulsivo foi analisado por observadores treinados e as cegas, medido em segundos, e classificado de

acordo com os estágios: Estágio I – atividade de natação drasticamente aumentada; Estágio II – natação em redemoínhos; Estágio III – convulsões semelhantes a clônus, seguida de perda de postura, quando o animal cai para o lado e permanece imóvel por 1-3 s (SIEBEL e colab., 2015).

Análise estatística

Os resultados foram expressos como valores da média \pm erro padrão da média para cada grupo de 6 animais. Depois de confirmar a normalidade de distribuição e homogeneidade dos dados, as diferenças entre os grupos foram submetidas à análise de variância (ANOVA unidirecional), seguido do teste de Tukey. Todas as análises foram realizadas com o software GraphPad Prism v. 6.0. O nível de significância estatística foi estabelecido em 5% ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as doses da chalcona 2-flúor (Fig. 2A) aumentaram significativamente ($p < 0,001$; $p < 0,0001$ vs. Naive ou veículo) o tempo de latência para o primeiro estágio da convulsão em ZFa Fig.3. No estágio 2 as mesmas doses aumentaram significativamente ($p < 0,0001$ vs. Naive ou veículo) o tempo de latência para comportamento convulsivo referente a este estágio. Em seguida foi observado que no estágio III a maior dose (40 mg/kg) foi capaz de aumentar a latência para o início da crise convulsiva. Esses efeitos anticonvulsivante da chalcona 2-flúor foram significativamente ($p > 0,05$) semelhante ao efeito do DZP (40 mg/kg).

O pentilenotetrazol é um convulsivante que atua alostericamente no receptor $GABA_A$

e já está bem documentado que convulsões induzidas por PTZ são produzidas devido à alteração do nível de GABA no cérebro. Portanto, os receptores $GABA_A$ estão envolvidos na epilepsia e sua ativação direta corresponde a um efeito antiepilético (MAHENDRAN e colab., 2014).

As chalconas são subclasses de compostos flavonoides, estes que são conhecidos por exercerem efeitos antiinflamatórios potentes no cérebro por meio da atividade de eliminação de radicais livres (DINIZ e colab., 2019), ou pela modulação direta de componentes-chave da cascata neuroinflamatória. Conseqüentemente, esta atividade neuroprotetora pode ser considerada para explicar o efeito anticonvulsivante desses compostos. (DINIZ e colab., 2015; GOLECHHA e colab., 2014; SPENCER e colab., 2012).

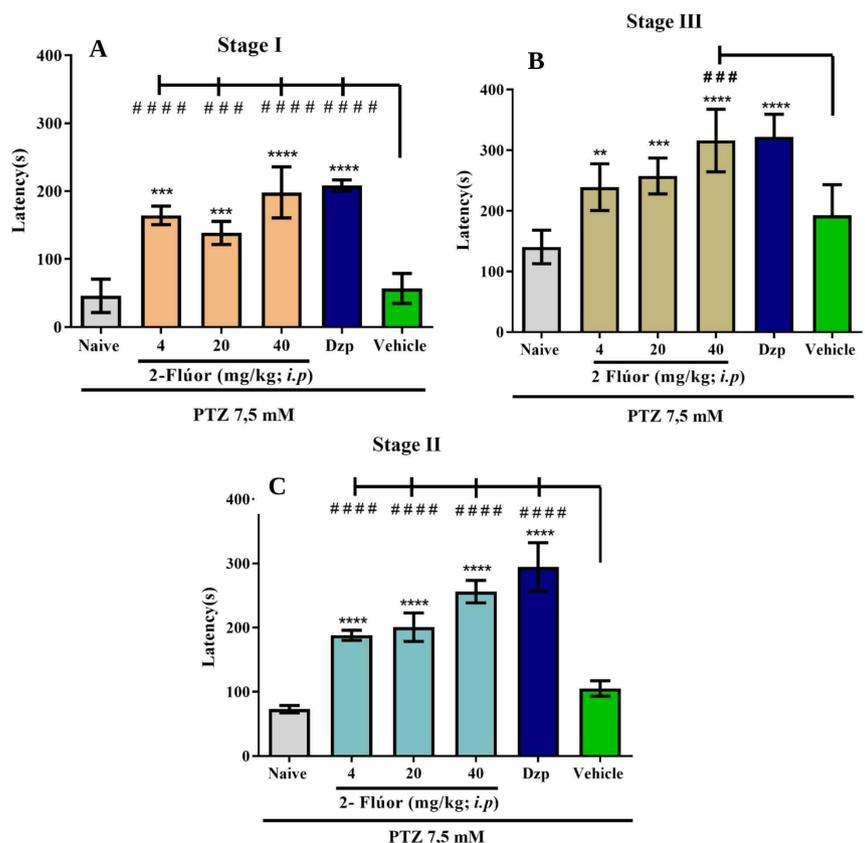


Figura 2: Efeito da chalcona 2-Flúor sob ação do Estágio Convulsivante I, II e III induzido por PTZ em zebrafish (Danio rerio) adulto. DZP – diazepam (Controle; 40 mg/kg; 20 μ L; i.p.). ANOVA seguida do Teste Tukey (** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; **** $p < 0,0001$ vs. Naive; ### $p < 0,0001$ vs Veículo).

No espectro estrutural da molécula, como pode ser visto na Fig.1, a estrutura química da chalcona 2-flúor possui 3 substituintes metóxi (-OCH₃). Em atribuição a isto, ao investigar a atividade anticonvulsivante de flavonoides metilados pelo modelo de convulsão induzida por PTZ em larvas de peixe-zebra, Copmans et al. (2018) observou que flavonóides não metilados como NRG (naringenina) e KFL (kaempferol) tiveram apenas atividade anticonvulsiva limitada e a metilação de NRGs (formando naringenina 7-O-metil éter (NRG-M), e naringenina 40,7-éter dimetílico (NRG-DM)), tiveram um claro impacto no resultado mostrando melhor efeito anticonvulsivo. Assim como os compostos metilados anteriores, nossos resultados mostram que a chalcona 2-flúor teve efeito anticonvulsivo em todos os estágios da convulsão. Diante disso, os autores perceberam que a metilação dos flavonoides favorece sua estabilidade metabólica e transporte de membrana, onde facilita a absorção e afeta positivamente sua biodisponibilidade (KOIRALA e colab., 2016).

CONCLUSÃO

Nossos achados são considerados relevantes porque, embora mais pesquisas sejam necessárias para elucidar os alvos moleculares anticonvulsivantes da chalcona 2-flúor, esses resultados em concordância com a literatura, indicam que a metilação de flavonóides produz um espectro farmacológico distinto que pode ser particularmente relevante na descoberta de novas drogas anticonvulsivantes.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Universidade Estadual do Ceará, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- CAPES e Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico- FUNCAP.

REFERÊNCIAS

BATOVSKA, Daniela Ilieva e TODOROVA, Iva

Todorova. Trends in utilization of the pharmacological potential of chalcones. *Current Clinical Pharmacology*, v. 5, n. January 2010, p. 1–29, 2010.

COPMANS, Daniëlle e colab. Methylated flavonoids as anti-seizure agents: Naringenin 4',7-dimethyl ether attenuates epileptic seizures in zebrafish and mouse models. *Neurochemistry International*, v. 112, p. 124–133, 2018.

DINIZ, Tâmara Coimbra e colab. Anticonvulsant, sedative, anxiolytic and antidepressant activities of the essential oil of *Annona vepretorum* in mice: Involvement of GABAergic and serotonergic systems. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, v. 111, n. July 2018, p. 1074–1087, 2019.

DINIZ, Tâmara Coimbra e colab. The role of flavonoids on oxidative stress in epilepsy. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, v. 2015, 2015.

FERREIRA, M.K.A. e colab. Anxiolytic-like effect of chalcone N-{{(4' -[(E)-3-(4-fluorophenyl)-1-(phenyl) prop-2-en-1-one]] acetamide on adult zebrafish (*Danio rerio*): Involvement of the GABAergic system. *Behavioural Brain Research*, v. 374, 2019.

GAWEL, Kinga e colab. The Influence of Palmatine Isolated from *Berberis sibirica* Radix on Pentylentetrazole-Induced Seizures in Zebrafish. *Cells*, Vol. 9, n. 5, p. 1233, 2020.

GOLECHHA, Mahaveer e colab. Naringin ameliorates pentylentetrazol-induced seizures and associated oxidative stress, inflammation, and cognitive impairment in rats: Possible mechanisms of neuroprotection. *Epilepsy and Behavior*, 2014.

KOIRALA, Niranjan e colab. Enzyme and Microbial Technology Methylation of flavonoids: Chemical structures, bioactivities, progress and perspectives for biotechnological production. v. 86, p. 103–116, 2016.

MAHENDRAN, G. e colab. Evaluation of

anticonvulsant, sedative, anxiolytic, and phytochemical profile of the methanol extract from the aerial parts of *Swertia corymbosa* (Griseb.) Wight ex C.B. Clarke. *BioMed Research International*, v. 2014, 2014.

MOSHÉ, Solomon L. e colab. Epilepsy: New advances. *The Lancet*, v. 385, n. 9971, p. 884–898, 2015.

PERUCCA, Piero e GILLIAM, Frank G. Adverse effects of antiepileptic drugs. *The Lancet Neurology*, v. 11, n. 9, p. 792–802, 2012.

SIEBEL, Anna Maria e colab. Role of adenosine signaling on pentylene-tetrazole-induced seizures in zebrafish. *Zebrafish*, v. 12, n. 2, p. 127–136, 2015.

SPENCER, Jeremy P.E. e colab. Neuroinflammation: Modulation by flavonoids and mechanisms of action. 2012, [S.l: s.n.], 2012.

VENTURELLI, Sascha e colab. Prenylated chalcones and flavonoids for the prevention and treatment of cancer. *Nutrition*, v. 32, n. 11–12, p. 1171–1178, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nut.2016.03.020>>.



Composição centesimal e avaliação antioxidante da polpa dos frutos de *Mauritia flexuosa* L. f. do Cariri cearense.

Proximate composition and antioxidant evaluation of the pulp of Mauritia flexuosa L. f. from Cariri Ceará.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.940>

Carla de Fatima Alves Nonato - Universidade Regional do Cariri/URCA <https://orcid.org/0000-0002-7869-356X>

Cícera Janaine Camilo - Universidade Regional do Cariri/URCA <https://orcid.org/0000-0003-0374-9589>

Débora Odília Duarte Leite - Universidade Regional do Cariri/URCA <https://orcid.org/0000-0003-3557-8366>

Jairo Ferreira da Silva Neto - Centro Universitário Doutor Leão Sampaio/UNILEÃO <https://orcid.org/0000-0002-5466-9821>

Lucas Ribeiro Costa - Centro Universitário Doutor Leão Sampaio/UNILEÃO <https://orcid.org/0000-0002-1688-5320>

Fabíola Fernandes Galvão Rodrigues - Centro Universitário Doutor Leão Sampaio/UNILEÃO <https://orcid.org/0000-0003-3901-6758>

José Galberto Martins da Costa - Universidade Regional do Cariri/URCA <https://orcid.org/0000-0003-4268-663X>

RESUMO: O conhecimento sobre a composição de alimentos regionais é de suma importância para a orientação nutricional da população. Os frutos de *Mauritia flexuosa* L. f. são fonte alimentar que vem gerando interesse devido sua composição química e farmacológica. O objetivo desse estudo foi avaliar a composição centesimal e a atividade antioxidante dos frutos de *M. flexuosa* do Cariri cearense. Sua polpa foi submetida às análises de umidade, acidez total, pH, proteínas, glicídios redutores e não redutores, cinzas, lipídios e vitamina C. Foram realizados os testes de DPPH e FRAP com as frações obtidas da polpa. Todas as análises foram realizadas em triplicata, sendo determinadas a média e desvio-padrão. A polpa apresentou teores de 21,68% de umidade, 12,29% de acidez total, 3,84 de pH, 58,48% de proteínas, glicídios redutores e não redutores de 39,10% e 8,40%, respectivamente, bem como valores de 3,82% de cinzas, 5,91% de lipídios e 60,63 mg/100g de vitamina C. A fração acetato de etila mostrou potencial antioxidante em ambas as análises. Assim, pelo seu teor nutricional, o consumo do fruto do buriti pode ser encorajado, tanto no aproveitamento industrial como em enriquecimento de produtos.

Palavras-chave: Buriti, Alimentos funcionais, DPPH, FRAP.

ABSTRACT: Knowledge about the composition of regional foods is of paramount importance for the nutritional orientation of the population. The fruits of *Mauritia flexuosa* L. f. are a food source that has been generating interest due to their chemical and pharmacological composition. The objective of this study was to evaluate the centesimal composition and the antioxidant activity of *M. flexuosa* fruits from the Cariri cearense. Its pulp was analyzed to determine humidity, total acidity, pH, proteins, reducing and non-reducing glycid, ashes, lipids and vitamin C. DPPH and FRAP tests were performed with the obtained pulp fractions. All analyzes were carried out in triplicate, with the mean and standard deviation being determined. The pulp showed contents of 21.68% moisture, 12.29% total acidity, 3.84 pH, 58.48% proteins, 39.10% and 8.40% reducers and non-reducers, respectively, as well as values of 3.82% ashes, 5.91% lipids and 60.63 mg / 100g of vitamin C. The ethyl acetate fraction showed antioxidant potential in both analyzes. Thus, due to its nutritional content, the consumption of buriti fruit can be encouraged, both in industrial use as in product enrichment.

Keywords: Buriti, Functional foods, DPPH, FRAP.

INTRODUÇÃO

O Brasil detém grande número de espécies frutíferas exóticas e nativas que ainda são pouco exploradas, embora possuam potencial para a agroindústria e são possível fonte de renda futura para a população local. O consumo de frutos tropicais aumenta gradativamente nos mercados domésticos e internacionais devido ao crescente reconhecimento de seu valor nutricional e terapêutico (RUFINO et al., 2010).

O conhecimento sobre a composição destes alimentos consumidos é de suma importância para a orientação nutricional baseadas em elementos de desenvolvimento local e diversificação da alimentação, que vão de contrapartida à massificação de dietas monótonas e desequilibradas (TACO, 2011).

Dentro desse contexto, está inserido o fruto de *Mauritia flexuosa* L. f., uma palmeira tropical, conhecida popularmente como buriti, com alto valor ecológico, cultural e econômico (KOOLEN et al., 2013). Seus frutos se caracterizam como uma drupa globoso-alongada com epicarpo formado de escamas de cor castanho-avermelhada, mesocarpo formado por uma massa espessa de cor alaranjada e endocarpo esponjoso envolvendo a semente muito dura (LORENZI et al., 2006).

Como fonte alimentar, estes são usados *in natura* ou na forma de sucos, vinhos fermentados, doce, bolos, geleias, dentre outros (SAMPAIO; CARAZZA, 2012). Além disso, o óleo da sua polpa desperta interesse devido à sua composição química, sendo rico em carotenoides, ácidos graxos e tocoferol, que apresentam atividade antioxidante e provitamina A (AQUINO et al., 2012), sugerindo boa perspectiva para seu uso terapêutico, nutricional e cosmético.

Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a composição bromatológica e a capacidade antioxidante dos frutos de *M. flexuosa* do Cariri Cearense.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta do material vegetal e obtenção das frações

A coleta do material vegetal e a obtenção das frações foram descritas em estudos anteriores (NONATO et al., 2018, 2020), onde os frutos do buriti foram coletados na Área de Proteção Ambiental - APA da Chapada do Araripe (7°15'33.37"S 39°28'6.95"O) no município de Crato, Ceará, Brasil em outubro de 2016, sendo uma exsicata depositada no Herbário Caririense Dárdano de Andrade-Lima - HCDAL da Universidade Regional do Cariri - URCA sob o número de registro 12620. Assim como, as frações clorofórmio (FCB), acetato de etila (FAB) e etanólica (FEB) foram obtidas em aparelho Soxhlet com extrações de 8 h em cada solvente, por ordem de polaridade e após evaporação completa do anterior, e concentradas em evaporador rotativo a 50°C, sob pressão reduzida.

Análises bromatológicas

Foram utilizadas 287 g de polpa, obtidas a partir do despulpamento manual de frutos maduros. Todas as análises seguiram as metodologias propostas pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), sendo estas realizadas em triplicata.

A acidez total (016/IV) foi determinada por titulação utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M, fator= 0,97) até uma coloração rosa constante por 30 s, utilizando solução de fenolftaleína (2%) como indicador. O pH foi determinado pelo método potenciométrico (017/IV), onde a leitura foi realizada através de um peagâmetro digital, previamente calibrado.

A umidade foi medida pelo método de secagem em estufa (012/IV) através da perda de peso da amostra aquecida a 105° ± 1°C, até peso constante. As cinzas (018/IV) foram obtidas pela carbonização da amostra em chapa aquecedora e posterior incineração em

mufla a 550 ° C, até a eliminação da matéria orgânica volátil.

Os glicídios redutores em glicose (038/IV) e não redutores em sacarose (039/IV) foram mensurados através do método de redução utilizando o reagente Fehling. As proteínas foram determinadas pelo método de Kjeldahl (036/IV), pela conversão de nitrogênio em proteína utilizando um fator de conversão de 6,25. Os lipídios totais (032/IV) foram mensurados através de extração contínua em um aparelho Soxhlet, usando éter etílico como solvente sob refluxo por 8 horas.

O teor de vitamina C foi medido pelo método por redução de íons cúpricos (366/IV), onde a leitura foi realizada em espectrofotômetro a 545 nm (CONTRERAS-GUZMÁN; STRONG III; GUERNELLI, 1984). Utilizou-se padrão de ácido ascórbico para curva analítica e todo o ensaio foi realizado em ambiente escuro.

Avaliação antioxidante

Sequestro do radical livre DPPH

Foram avaliadas concentrações das frações que variaram de 5 a 500 µg/mL. Em ambiente escuro, foi transferida uma alíquota de 0,1 mL de cada concentração das frações para tubos de ensaio com 3,9 mL da solução do radical DPPH (0,06 mM). Como controle positivo foi utilizado ácido ascórbico. As soluções foram incubadas por 30 min ao abrigo da luz e as leituras realizadas em espectrofotômetro a 515 nm (RUFINO et al., 2007). Os resultados foram normalizados e analisados pela curva de regressão linear para a obtenção da IC₅₀.

Poder de redução do íon ferro (FRAP)

O reagente FRAP foi obtido pela mistura de 25 mL de tampão acetato (0,3 M; pH 3,6), 2,5 mL de uma solução de TPTZ (10 mM) e 2,5 mL de uma solução aquosa de cloreto férrico (20 mM). Foi transferida uma alíquota de 90 µL de cada concentração das frações (5 a 500 µg/mL) para tubos de ensaio, assim como 270 µL de

água destilada e 2,7 mL do reagente FRAP, onde foram mantidas em banho de aquecimento a 37 ° C por 30 min. Após a reação, a leitura foi realizada em espectrofotômetro a 595 nm. O reagente FRAP foi usado como branco e sulfato ferroso como controle positivo (RUFINO et al., 2006). Obteve-se a atividade antioxidante total substituindo na equação da reta das absorbâncias aquela equivalente a 1000 µM do padrão sulfato ferroso.

Análise estatística

Os resultados foram expressos como média ± desvio padrão (n=3). Os testes antioxidantes, foram avaliados por ANOVA de uma via e teste de Tukey para comparação múltipla entre pares (p <0,05), utilizando o software GraphPad Prism 8.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analises bromatológicas

Os resultados da composição da polpa encontram-se dispostos na Tabela 1. Pode-se observar um valor baixo de umidade (21,68%), quando comparado aos frutos de indivíduos do Acre, Mato Grosso e Piauí, que variam de 48,11%, 59,69% e 54,35%, respectivamente (CARNEIRO; CARNEIRO, 2011; MESQUITA et al., 2014; SANDRI et al., 2017). Essa variação no teor de umidade pode estar relacionada ao período de coleta ou condições climáticas a que esses frutos estavam expostos (CICONINI, 2012; TANGO; CARVALHO; SOARES, 2004). O teor de cinzas exibido (3,82%) foi próximo ao obtido por Mesquita et al. (2014) de 2,31% e um pouco acima dos obtidos por Sandri et al. (2017) e Castro et al. (2014) de 1,04% e 1,05%, respectivamente.

Tabela 1: Composição bromatológica da polpa *in natura* dos frutos de *Mauritia flexuosa*.

Constituintes	Polpa <i>in natura</i> *
Acidez (%)	12,29±0,62
Cinzas (%)	3,82±0,03
Glicídios não redutores em sacarose (%)	8,40±0,31
Glicídios redutores em glicose (%)	39,10±3,01
Lipídios (%)	5,91±0,00
pH	3,84±0,01
Proteínas (%)	58,48±27,86
Umidade (%)	21,68±1,15
Vitamina C (mg/100g)	60,63±0,79

*Os dados apresentados estão representados por média ± desvio padrão.

O pH obtido (3,84) apresentou valor semelhante ao encontrado por Castro et al. (2014) de 3,47±0,01 e por Sandri et al. (2017) de 3,78±0,04. Quanto a acidez total, o buriti exibiu um percentual elevado (12,29%) em relação a macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart) e ao tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer), com percentuais de 0,73% e 0,69%, respectivamente (SANJINEZ-ARGANDOÑA; CHUBA, 2011; YUYAMA et al., 2008), o que demonstra uma resistência maior de sua polpa a deterioração causada por microrganismos (AROUCHA et al., 2010).

O valor expresso para proteínas (58,48%) foi mais elevado do que os relatados na literatura, que variaram de 1,30% a 11,42% (CARNEIRO; CARNEIRO, 2011; MESQUITA et al., 2014; SANDRI et al., 2017). A polpa apresentou índice superior de açúcares redutores (39,10%) quando comparado ao de não-redutores (8,40%), o que corrobora com a maioria dos frutos que apresentam teor de açúcar não-redutor menor que o anterior (BAMPI et al., 2010).

O percentual de lipídios obtido (5,91%) foi pequeno comparado aos relatados por Mesquita et al. (2014) de 23,55% e por Carneiro e Carneiro (2011) de 18,16%. A discrepância dos resultados obtidos com a literatura pode estar

relacionada há possível desidratação de frutos durante os estágios de transporte e armazenamento, bem como a aspectos metodológicos não equiparáveis (SANDRI et al., 2017).

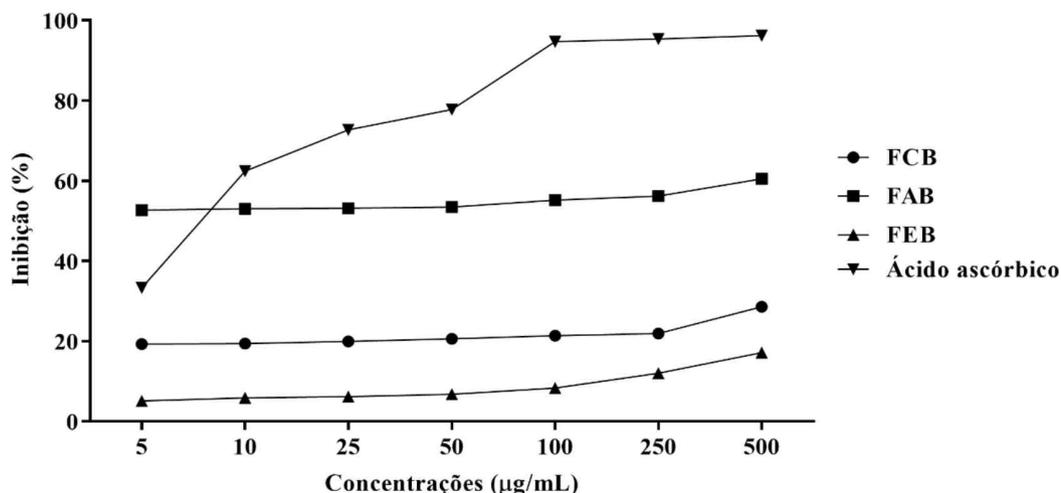
A vitamina C é um nutriente hidrossolúvel envolvido na proteção contra a peroxidação lipídica, eliminando os radicais peróxido antes que eles iniciem o processo da peroxidação, e ainda, regenerando a forma ativa da

vitamina E, e de outros antioxidantes como os flavonoides e a glutathione (FERREIRA et al., 2010). O teor dessa vitamina (60,63 mg/100g) na polpa em estudo foi maior do que os valores obtidos também para o buriti de 49,67 mg/100g e para a macaúba e o coquinho (*Butia capitata* Becc.) com valores de 34,57 mg/100g e 43 mg/100g, respectivamente (GENOVESE et al., 2008; SANDRI et al., 2017; SANJINEZ-ARGANDOÑA; CHUBA, 2011).

Atividade antioxidante

Na análise da atividade sequestradora de DPPH, as frações apresentaram capacidade de doação de hidrogênio com variação entre as amostras, conforme pode ser observado na Figura 1. Os resultados demonstraram que a atividade antioxidante aumentou na seguinte ordem: FAB > FCB > FEB, com uma porcentagem máxima de redução de 60,58%. No entanto, esses valores estão abaixo dos obtidos para o ácido ascórbico, que apresentou percentuais de redução de 96%.

Figura 1: Inibição do radical livre DPPH pelas frações da polpa do fruto de *M. flexuosa* e do ácido ascórbico.



A fração acetato de etila apresentou valor de IC₅₀ menor do que a obtida pelo ácido ascórbico, conforme mostrado na Tabela 2, apresentando potencial atividade redutora. Isso pode estar relacionado a esta fração ter apresentado o maior conteúdo fenólico quando comparado as demais (NONATO et al., 2018). Para Pérez-Jiménez e Saura-Calixto (2006), o tipo de solvente e a polaridade deste podem afetar a transferência de elétrons e do átomo de hidrogênio, que são aspectos fundamentais nas medições da capacidade antioxidante.

Tabela 2: Valores de IC₅₀ obtidas pelas frações da polpa dos frutos de *M. flexuosa* e do ácido ascórbico pela redução do radical livre DPPH.

Amostras	IC ₅₀ (µg/mL)
FCB	-
FAB	5,4± 0,26a
FEB	-
Ácido ascórbico	8,7± 2,2a

As médias seguidas de letras iguais não diferem pelo teste de Tukey com p < 0,05.

Em estudo comparativo de frutos comestíveis da Amazônia, Curimbaba et al. (2020) apresentaram valores de IC₅₀ para extratos dos frutos do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), buriti e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (Willd. ex Spreng.) K.Schum.) de 49, 415 e 983 µg/mL, respectivamente,

mostrando eficácia de redução do DPPH bem abaixo do obtido nesse estudo.

A vitamina C também é reconhecida por sua atividade antioxidante, onde a nível estrutural, ela apresenta 4 grupos -OH que podem doar hidrogênio para

um sistema oxidante, sendo capaz de quelar íons metálicos (Fe²⁺), eliminar os radicais livres, extinguir o radical superóxido e atuar como agente redutor (BREWER, 2011). Assim, a atividade antioxidante obtida também pode estar relacionada ao teor apresentado desta vitamina.

No teste de redução do íon ferro, a fração acetato de etila apresentou maior atividade redutora quando comparada às demais frações, que também demonstraram atividade relevante (Tabela 3). O resultado obtido pelas amostras foi diretamente proporcional as suas

composições quantitativas de polifenóis (NONATO et al., 2018). Segundo Pulido e colaboradores (2000), a eficiência antioxidante determinada pelo método FRAP depende do potencial redox dos compostos em estudo, os quais se caracterizam pela complexidade de suas

moléculas, bem como pelas propriedades redutoras dos polifenóis, que dependem do nível de hidroxilação e grau de conjugação.

Tabela 3: Valores da atividade antioxidante (AA) das frações da polpa dos frutos de *M. flexuosa* pela redução do íon ferro.

Amostras	AA ($\mu\text{M Fe}_2\text{SO}_4/\text{mg}$)
FCB	59,18 \pm 0,41a
FAB	86,09 \pm 1,08b
FEB	70,98 \pm 0,04c

As médias seguidas de letras diferentes diferem pelo teste de Tukey com $p < 0,05$.

Quando comparadas a outros frutos da família *Arecaceae*, as frações da polpa apresentaram moderado poder redutor de ferro, mostrando atividade maior que as frações clorofórmio e acetato de etila da polpa da tamareira (*Phoenix loureirii* Kunth) de 2,56 e 10,09 $\mu\text{M Fe(II)}/\text{mg}$, respectivamente, bem como ao do extrato aceto-aquoso da bacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart.) de 0,23 $\mu\text{M Fe}_2\text{SO}_4/\text{mg}$ (FINCO et al., 2012; MURUGAN; CHANDRAN; PARIMELAZHAGAN, 2016).

CONCLUSÃO

A polpa do buriti obtida no Cariri cearense apresentou altos teores de proteína e carboidratos, podendo ser incorporado nas dietas de indivíduos com baixo peso devido seu possível teor calórico elevado. Suas frações mostraram atividade antioxidante relevante, especialmente a fração acetato de etila, demonstrando potencial para estudos sobre sua aplicação terapêutica. Além disso, seu teor de vitamina C atende a necessidade dos consumidores que buscam frutos ricos em antioxidantes. Assim, pelo seu teor nutricional, o consumo do fruto do buriti deve ser encorajado, bem como seu uso no aproveitamento industrial ou enriquecimento de produtos.

REFERÊNCIAS

AQUINO, Jailane de Souza; PESSOA, Débora C. N. de Pontes; ARAÚJO, Kassandra de Lourdes G. V; EPAMINONDAS, Poliana S.; SCHULER, Alexandre Ricardo P.; SOUZA, Antônio G. de Souza; STAMFORDB, Tânia Lúcia M. Refining of

buriti oil (*Mauritia flexuosa*) originated from the Brazilian cerrado:

Physicochemical, thermal-oxidative and nutritional implications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 2, p. 212–219, 2012. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140054>

AROUCHA, Edna Maria Mendes; GOIS, Vilson Alves de; LEITE, Ricardo Henrique de Lima; SANTOS, Maria Célia Aroucha; SOUZA, Marcelo Sobreira. Acidez em frutas e hortaliças. *Revista Verde*, v. 5, n. 2, p. 1–4, 2010.

BAMPI, Marlene; BICUDO, Milene Oliveira Pereira; FONTOURA, Paulo Sérgio Growoski; RIBANI, Rosemary Hoffman. Composição centesimal do fruto, extrato concentrado e da farinha da uva-do-japão. *Ciência Rural*, v. 40, n. 11, p. 2361–2367, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782010001100018>

BREWER, M. S. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 10, n. 4, p. 221–247, 2011. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x>

CARNEIRO, Theídes Batista; CARNEIRO, Júlia Geracila de Mello e. Frutos e polpa desidratada buriti (*Mauritia flexuosa* L.): aspectos físicos, químicos e tecnológicos. *Revista Verde*, v. 6, n. 2, p. 105–111, 2011.

CASTRO, Deise Souza de; SOUSA, Elisabete Piancó de; NUNES, Jarderlany Sousa; SILVA, Luzia Márcia de Melo; MOREIRA, Inácia dos Santos. Caracterização física e físico-química de polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*). *Revista Verde*, v. 9, n. 2, p. 117–120, 2014.

CICONINI, G. Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil. 128f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2012.

CONTRERAS-GUZMÁN, Emílio; STRONG III, Frederick C.; GUERNELLI, Ottílio. Determinação de Ácido Ascórbico (Vitamina C) por Redução

de Íons Cúpricos. *Química Nova*, v. 7, n. 2, p. 60-64, 1984.

CURIMBABA, T. F. S.; ALMEIDA-JUNIOR, L. D.; CHAGAS, A. S.; QUAGLIO, A. E. V.; HERCULANO, A. M.; DI STASI, L. C. Prebiotic, antioxidant and anti-inflammatory properties of edible Amazon fruits. *Food Bioscience*, v. 36, p. 100599, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100599>

FERREIRA, Rafaella Martins de Araújo; FERNANDES, Paula Lidiane de Oliveira; FONTES, Larissa de Oliveira; RODRIGUES, Ana Paula Medeiros dos Santos; SILVA, Laiane Torres. Antioxidantes e sua importância na alimentação. *Revista Verde*, v. 5, n. 5, p. 26-30, 2010.

FINCO, Fernanda D. B. Abadio; KAMMERER, Dietmar R.; CARLE, Reinhold; TSENG, Wen-Hsin; BÖSER, Sabrina; GRAEVE, Lutz. Antioxidant activity and characterization of phenolic compounds from bacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart.) Fruit by HPLC-DAD-MSn. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 31, p. 7665-7673, 2012. <https://doi.org/10.1021/jf3007689>

GENOVESE, M. I.; PINTO, M. S.; GONÇALVES, A. E. S. S.; LAJOLO, F. M. Bioactive compounds and antioxidant capacity of exotic fruits and commercial frozen pulps from Brazil. *Food Science and Technology International*, v. 14, n. 3, p. 207-214, 2008. <https://doi.org/10.1177/1082013208092151>

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4a ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KOOLEN, Hector H. F.; SILVA, Felipe M. A. da; GOZZO, Fábio C.; SOUZA, Antonia Q. L. de; SOUZA, Afonso D. L. de. Antioxidant, antimicrobial activities and characterization of phenolic compounds from buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) by UPLC-ESI-MS/MS. *Food Research International*, v. 51, n. 2, p. 467-473, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.039>

LORENZI, Henri; BACHER, Luis ; LACERDA, Marco;

SARTORI, Sergio. Frutas Brasileiras e Exóticas Cultivadas. São Paulo: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2006.

MESQUITA, Fabrício Rivelli; LIMA, Maurifran Oliveira; ARAÚJO, James Maciel de; RIBEIRO, Otávio Augusto Silva; CRAVEIRO, Rogério Lopes. Composição centesimal de frutos típicos da região do Vale Juruá - Amazônia ocidental. *Enciclopédia Biosfera*, v. 10, n. 19, p. 2849-2857, 2014.

MURUGAN, Rajan; CHANDRAN, Rahul; PARIMELAZHAGAN, Thangaraj. Effect of in vitro simulated gastrointestinal digestion of Phoenix loureirii on polyphenolics, antioxidant and acetylcholinesterase inhibitory activities. *LWT - Food Science and Technology*, v. 74, p. 363-370, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.07.075>

NONATO, Carla de Fatima Alves; LEITE, Débora Odília Duarte; PEREIRA, Rafael Caldas; BOLIGON, Aline Augusti; RIBEIRO-FILHO, Jaime; RODRIGUES, Fabiola Fernandes Galvão; COSTA, José Galberto Martins da. Chemical analysis and evaluation of antioxidant and antimicrobial activities of fruit fractions of *Mauritia flexuosa* L. f. (Arecaceae). *PeerJ*, v. 6, p. e5991, 2018. <https://doi.org/10.7717/peerj.5991>

NONATO, Carla de Fatima Alves; LEITE, Débora Odília Duarte; CARVALHO, Natália Kelly Gomes de; LIMA, Sidney de; RODRIGUES, Fabiola Fernandes Galvão; COSTA, José Galberto Martins da. Chemical characterization and evaluation of antioxidant and antimicrobial properties of the pulp oil of fruits of *Mauritia flexuosa* L. f. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromaticas*, v. 19, n. 4, p. 408-419, 2020. <https://doi.org/10.37360/blacpma.20.19.4.28>

PÉREZ-JIMÉNEZ, Jara; SAURA-CALIXTO, Fulgencio Diego. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. *Food Research International*, v. 39, n. 7, p. 791-800, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.02.003>

PULIDO, Raquel; BRAVO, Laura; SAURA-CALIXTO,

- Fulgencio Diego. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, n. 8, p. 3396–3402, 2000. <https://doi.org/10.1021/jf9913458>
- RUFINO, Maria do Socorro Moura; ALVES, Ricardo Eslebão; BRITO, Edy Sousa de; MORAIS, Selene Maia de, SAMPAIO, Caroline de Goes, PÉREZ-JIMÉNEZ, Jara, SAURA-CALIXTO, Fulgencio Diego. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre DPPH. Comunicado Técnico on line 127. Fortaleza, CE.
- RUFINO, Maria do Socorro Moura; ALVES, Ricardo Eslebão; BRITO, Edy Sousa de; MORAIS, Selene Maia de, SAMPAIO, Caroline de Goes, PÉREZ-JIMÉNEZ, Jara, SAURA-CALIXTO, Fulgencio Diego. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pelo Método de Redução do Ferro (FRAP). Comunicado Técnico on line 125. Fortaleza, CE, 2006.
- RUFINO, Maria do Socorro Moura; ALVES, Ricardo Eslebão; BRITO, Edy Sousa de; PÉREZ-JIMÉNEZ, Jara; SAURA-CALIXTO, Fulgencio; MANCINI-FILHO, Jorge. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Food Chemistry*, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.037>
- SAMPAIO, Maurício Bonesso; CARAZZA, Luis Roberto. Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Buriti (*Mauritia flexuosa*). 1a ed. Brasília-DF: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2012.
- SANDRI, Dayane de Oliveira; XISTO, Andrea Luiza Ramos Pereira; RODRIGUES, Erika Cristina; MORAIS, Elaine Carvalho de; BARROS, Wander Miguel de. Antioxidant activity and physicochemical characteristics of buriti pulp (*Mauritia flexuosa*) collected in the city of Diamantino – MTS. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 39, n. 3, p. 1–6, 2017. <https://doi.org/10.1590/0100-29452017864>
- SANJINEZ-ARGANDOÑA, Eliana Janet; CHUBA, Carlos Alberto Machado. Caracterização biométrica, física e química de frutos da palmeira bociuva *Acrocomia aculeata* (Jacq) Lodd. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 33, n. 3, p. 1023–1028, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452011000300040>
- TACO. Tabela brasileira de composição de alimentos. 4a ed. Campinas: NEPA - Unicamp, 2011.
- TANGO, João Shojiro; CARVALHO, Cássia Regina Limonta; SOARES, Nilberto Bernado. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 26, n. 1, p. 17–23, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452004000100007>
- YUYAMA, Lucia Kiyoko Ozaki; MAEDA, Roberto Nobuyuki; PANTOJA, Lílian; AGUIAR, Jaime Paiva Lopes; MARINHO, Helyde Albuquerque. Processing and shelf-life evaluation of dehydrated and pulverized tucuman (*Astrocaryum aculeatum* Meyer). *Ciência e Tecnologia em Alimentos*, v. 28, n. 2, p. 408–412, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000200021>



Effect of pH on the simultaneous sorption of Cr(III) and Cr(VI) by magnetic nanomodified lettuce roots in aqueous medium.

Efeito do pH na sorção simultânea de Cr(III) e Cr(VI) por raiz de alface nanomodificada magnética em meio aquoso.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.946>

Letícia Gabriel - Universidade Federal de São Carlos/UFSCar <https://orcid.org/0000-0001-9235-0849>

Beatriz Caliman Soares - Universidade Federal de São Carlos/UFSCar <https://orcid.org/0000-0001-9952-5963>

Gabriela Zutin Beretta - Universidade Federal de São Carlos/UFSCar <https://orcid.org/0000-0002-9883-8519>

Thaís Eduarda Abilio - Universidade Federal de São Carlos/UFSCar <https://orcid.org/0000-0002-0870-9327>

Geórgia Labuto - Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP <https://orcid.org/0000-0002-5403-8974>

Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho - Universidade Federal de São Carlos/UFSCar <https://orcid.org/0000-0002-3819-941X>

RESUMO: O descarte incorreto de efluentes industriais contendo metais potencialmente tóxicos podem trazer consequências ao meio ambiente e aos seres humanos. Dentre estes poluentes encontra-se o cromo, um metal cujas espécies mais comuns e estáveis são o Cr(III) e o Cr(VI), que embora raramente seja encontrado na natureza na forma hexavalente, tem contaminado efluentes devido a ações antropogênicas, como o descarte industrial incorreto. Este trabalho realiza um estudo do efeito do pH na remediação de matrizes aquosas empregando raiz de alface *in natura* (LR) e nanomodificada com magnetita (LR-NP) como materiais bioSORVENTES na remoção simultânea de Cr(III) e Cr(VI). Para avaliação dos melhores parâmetros do processo de bioSORÇÃO foram realizados testes de pH baseados na determinação dos valores de pH_{PZC} das espécies Cr(III) e Cr(VI), individual e simultaneamente. Com a variação do pH das soluções foi observado um processo de oxidação e redução entre as espécies, que passam a apresentar diferentes frações molares. Os valores ótimos de pH de sorção obtidos dentro da faixa de 1 a 6, estabelecido pelo pH_{PZC} , foram de 6 para Cr(III), 1 para Cr(VI), e 2 para a remoção simultânea destes íons. A porcentagem de retenção de Cr nas melhores condições de pH foi em torno de 50 a 80%, e os melhores resultados de adsorção foram obtidos para Cr(VI).

Palavras-chave: BioSORÇÃO. Cromo. Nanopartículas magnéticas. Descontaminação de água.

ABSTRACT: The incorrect disposal of industrial effluents containing potentially toxic metals is of great concern for the environment and humans. Among these pollutants, chromium is a metal present most commonly as Cr(III) and Cr(VI). Although rarely found in nature in its hexavalent form, it has been contaminating effluents due to anthropogenic actions such as incorrect disposal of industrial waste. This work conducts a study of the effect of pH on the remediation of aqueous matrices using *in natura* (LR) and nanomodified (LR-NP) lettuce as a biosorbent material in the simultaneous removal of Cr(III) and Cr(VI) species. The assessment of pH was performed based on the pH_{PZC} to evaluate the best parameters of the individual and simultaneous sorption of Cr(III) and Cr(VI) species. With the solutions' pH variation, the oxidation and reduction process was observed between these species, which start to present different molar fractions. The optimal pH values obtained within the range of 1 to 6, established by the pH_{PZC} , were 6 for Cr(III), 1 for Cr(VI), and 2 for the simultaneous removal tests, with the percentage of Cr retention in the best pH conditions around 50 to 80% with Cr(VI) exhibiting the best adsorption results.

Keywords: Biosorption. Chromium. Magnetite nanoparticles. Water decontamination.

Introduction

The treatment of water and effluents to remove potentially toxic metal ions, such as hexavalent chromium, is a process of increasing importance because, with industrial growth and the exploitation of natural resources, a great demand for environmental problems has been caused by inappropriate waste disposal (Jobby *et al.*, 2018).

Chromium is a transition metal found in various oxidation states depending on the pH of the medium, and the species Cr(III) and Cr(VI) are the most common and stable (Costa *et al.*, 2017; Jobby *et al.*, 2018). Chromium(III) is considered an essential metal ion but can be harmful to biological activities in high concentrations (Costa *et al.*, 2017). Cr(VI) is not commonly found in nature, but can be derived from industrial processes with improper disposal of residues from industries, generating high toxicity, and is considered quite aggressive to the environment (Conceição *et al.*, 2014; Jobby *et al.*, 2018).

Although classic methods of treating effluents are employed, they still have many limitations, such as economic infeasibility, long time for their implementation, and difficulties to be applied when pollutants are in large volumes of water (Santos *et al.*, 2011).

One of the most viable processes for removing potentially toxic metals in aqueous matrices is biosorption. This highly efficient process consists of the adsorption of contaminants through the use of biomass that can be derived from agricultural activities and several types of biological waste (Milani *et al.*, 2018; Labuto and Carrilho, 2016; Abilio *et al.*; 2021). In the biosorption technique, the interaction between adsorbate and adsorbent occurs by a passive process, with physical-chemical interactions between the analytes and the functional groups present on the surface of the biosorbent (Colla *et al.*, 2014).

The present work proposes the use of the hydroponic lettuce root by-product with the

use of ferromagnetic nanoparticles (Fe_3O_4) to remove the Cr(III) and Cr(VI) species in an aqueous medium, aiming at the remediation of water and effluents.

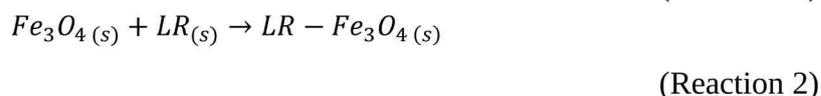
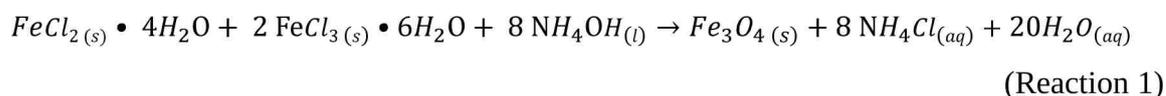
Material and Methods

Preparation of the lettuce roots (LR) biomass

The hydroponic lettuce roots (LR) samples were acquired at the Universidade Federal de São Carlos - *campus* Araras, where they were collected, washed, and rinsed with running and deionized water to remove solid residues. This material was then dried in an oven, ground in a rotor mill, sieved, and stored.

Preparation of magnetite nanoparticles (NP) and magnetic bionanocomposite (LR-NP)

The synthesis of magnetic nanoparticles was carried out using the coprecipitation method in which Fe(II) and Fe(III) salts, in the molar proportion of 1:2, respectively, were mixed in an acidic medium (HCl 1.0 mol/L) (Panneerselvam *et al.*, 2011; Carvalho *et al.*, 2020; Abilio *et al.* 2021). To this mixture, 0.7 mol/L NH_4OH solution was titrated under constant agitation for 30 min. Successively, powdered LR was added to the suspension containing the synthesized magnetite at 5:1 LR:NP ratio and kept under constant agitation, at 80 °C, for 30 min. The resulting magnetic bionanocomposite (LR-NP) was washed successively with distilled deionized water and dried in an oven at 50 °C, and ground. The synthesis of NP and LR-NP are exhibited in reactions 1 and 2:



Determination of pH at point of zero charge (pH_{PZC})

The pH_{PZC} indicates the pH at which the biosorbent surface charge is electrically zero, which indicates the ionization degree of the adsorbent surface, and the interaction with the adsorbate if this is possible. The determination of the pH_{PZC} is relevant to assess the pH in which the surface charge of the biosorbent is anionic (pH above pH_{PZC}) or cationic (pH under pH_{PZC}) (Carvalho *et al.*, 2020).

In the pH_{PZC} test, NaCl solution was used at initial pH values ranging from 2-12, which was adjusted with HCl or NaOH. To this solution, 100 mg of LR or LR-NP were added under constant stirring for 24h. The pH value corresponding to the pH_{PZC} was determined by the graphical representation of the initial pH variation as a function of the final pH. This procedure was performed in triplicate.

Sorption pH assessment

Monoelement and bielement solutions of 10 mg/L of Cr(III) and Cr(VI) were adjusted to the desired pH using 0.1 mol/L HCl or NaOH. These solutions were mixed with 100 mg LR or LR-NP, and the suspensions were kept under constant agitation at 185 rpm for 10 minutes. The supernatants from LR and LR-NP were collected with the aid of a pipette and a neodymium magnet, respectively, to be analyzed by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS, AAnalyst 400, PerkinElmer, USA) employing a 1.0 to 6.0 mg/L Cr(VI) and Cr(III) calibration curve. The operational parameters of the FAAS were: acetylene flow (3.3 L/min), nebulization flow (5.0 L min/L), air (10.0 L/min), and nebulizer flow rate (2.0 L/min), using a Cr cathode lamp at 357.87 nm. This procedure was performed in

triplicate.

After determining the total chromium in the simultaneous sorption, the supernatants were analyzed by Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) to determine each chromium species' concentration. For this, Cr(VI) was complexed with 1% diphenylcarbazide (DPC), forming a red-violet complex that absorbs at 540 nm. Cr(III) does not react with DPC; thus, with the results of Cr(VI) and total chromium concentrations found, it was possible to calculate the equivalent concentration of Cr(III) present. This procedure was performed in triplicate.

Results and Discussion

Synthesis of magnetite nanoparticles (NP) and the nanomodified lettuce roots composite (LR-NP)

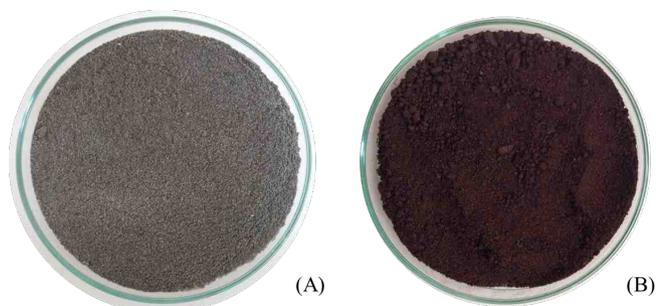
Clean and dried roots were ground and homogenized to 0.2 mm particle size (Figure 1).

The coprecipitation method used (Panneerselvam *et al.*, 2011; Carvalho *et al.*, 2020; Abilio *et al.*, 2021) is a simple procedure to obtain a paramagnetic material (Figure 1) efficiently. The magnetic nanomodified biomass (LR-NP) can be more efficiently used on a large scale and is easily removed using a magnet from the contaminated aqueous medium after sorption.

The magnetic properties of the magnetite used to produce LR-NP are derived from its inverted, cubic spinel structure. Its crystals have a high inverted polarity, considered a nanoparticle with excellent magnetic attributes (Carvalho *et al.*, 2020; Abilio *et al.*, 2021).

LR (A) and LR-NP (B) biomasses underwent granulometric analysis, so the particles were as homogeneous as possible, with size smaller than 0.250 mm.

Figure 1: Images of the (A) *in natura* (LR) and (B) magnetic nanomodified (LR-NP) lettuce roots.



The sorption pH assessment

The best sorption pH was assessed after determining the pH_{PZC} , calculated from the arithmetic mean of the constant values. The pH_{PZC} for LR and LR-NP were 5.96 and 6.50, respectively. In aqueous solutions at pH values below the pH_{PZC} , the material is positively charged. It indicates that sorption of anionic analyte will occur, while the reverse occurs if the material is exposed to pH higher than pH_{PZC} , where the material is negatively charged (Nascimento *et al.*, 2014). Thus, in aqueous solutions at pH below pH_{PZC} , Cr(VI) is present as $HCrO_4^-$ and will be attracted to the positively charged surface of LR and, therefore, adsorbed. As for trivalent chromium, Cr^{3+} form is predominant at pH around 1 and 2, and $Cr_3(OH)_4^{5+}$ form prevails up to pH values close to 6.5 (Pino, 2005). Commonly as a cationic species, its sorption would be favored at higher pH values; however, at pH above 6 Cr tends to precipitate as hydroxides.

Determination of Cr(III) and Cr(VI)

Chromium can assume different oxidation states, depending on the pH of the medium, which can interfere with the adsorption process (Costa *et al.*, 2017). Therefore, the procedure for determining the effect of the

sorption pH was carried out within the best pH range found (1-6) by determining the pH_{PZC} using Cr(III) and Cr(VI) monoelement e bielement solutions, in order to understand sorption under different pH for each of these conditions.

The oxidation and reduction processes among Cr(III) and Cr(VI) species, simultaneously in solution, were evaluated by Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-VIS). For this, work solutions containing 5mg/L of Cr(III) and 5mg/L of Cr(VI) at each pH value were analyzed by FAAS to determine the total chromium after sorption. Chromium(VI) was then determined by UV-Vis after its complexation with diphenylcarbazide (DFC).

Figure 2 illustrates this reaction of Cr(VI), remaining in the supernatants, and DPC, after Cr sorption in 5 mg/L of Cr(III) + 5 mg/L of Cr(VI) solution, at pH 1 to 6. The color variation of the complex formed by Cr(VI) reaction with DPC indicates the different molar fractions of Cr(VI) in each test tube. It also implies the occurrence of chromium oxidation and reduction processes at different pH, as shown in Figures 3 and 4, which depict the speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media, respectively.

Figure 2: Cr(VI)-diphenylcarbazide complex formation using a bielement solution of 5mg/L Cr(III) and 5mg/L Cr(VI), at pH range 1 – 6.

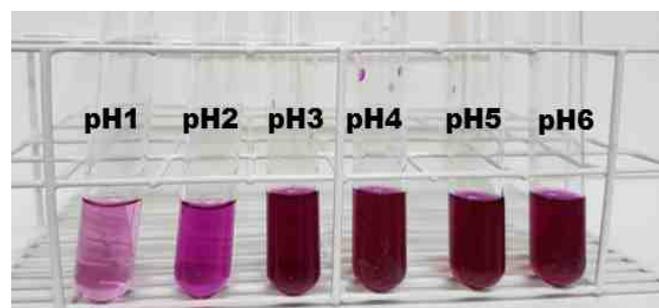
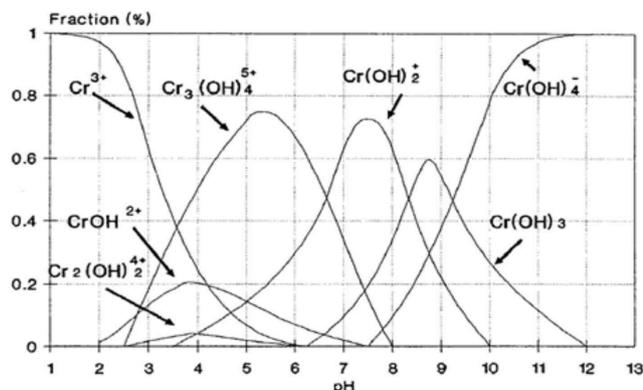
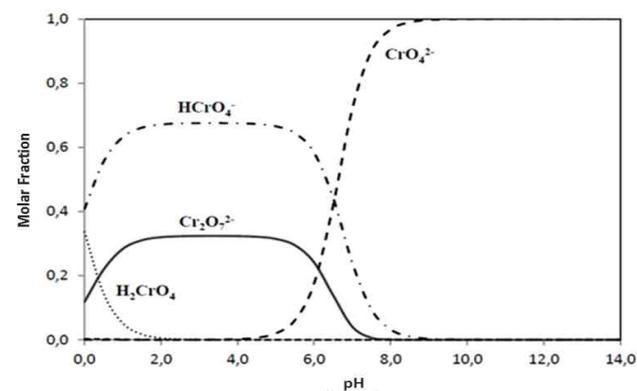


Figure 3: Speciation diagram of Cr(III), as a function of the molar fraction and pH of the medium.



Source: Pino, 2005

Figure 4: Speciation diagram of Cr(VI) as a function of the molar fraction and pH of the medium.



Adapted from: Pina, 2011.

Figure 5 and Figure 6 show the effect of pH variation on the sorption of Cr(III) and Cr(VI) species for LR and LR-NP biomasses, respectively.

The best sorption pH for Cr(III) and Cr(VI) mono-element solutions were 6 and 1, respectively. The choice of pH lower than pH_{PZC} will favor the sorption of anionic species, such as Cr(VI), that produces neutral or anionic species by its hydrolysis, which are better adsorbed at pH 1. Higher pH will favor the sorption of cationic species, such as Cr(III), whose best sorption pH was 6 (Pina, 2011; Pino, 2005).

In the simultaneous sorption assessment, the best results were achieved at pH 2, which can be explained due to the influence of the solution pH on chromium speciation. At pH

values close to this, Cr(VI) species present in the solution are $HCrO_4^-$ and $Cr_2O_7^{2+}$. At the same time, Cr(III) prevails in the free form of Cr^{3+} until pH 2, where its molar fraction begins to decrease and increase the concentration $CrOH^{2+}$ of (Pina, 2011; Pino, 2005), the most favorable point of simultaneous sorption of species.

Figure 5: Effect of pH on the removal capacity of Cr(VI) and Cr(III) by *in natura* (LR), using 10 g/L dosages of LR with 10 mg/L Cr(VI) solution, n = 3.

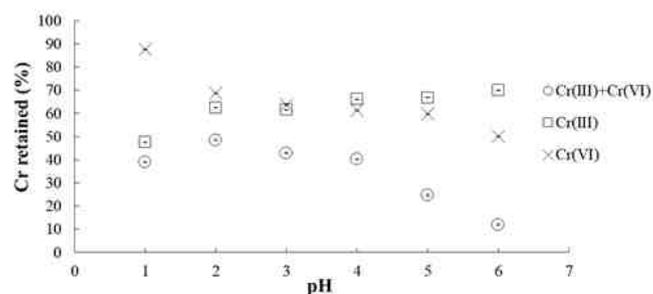
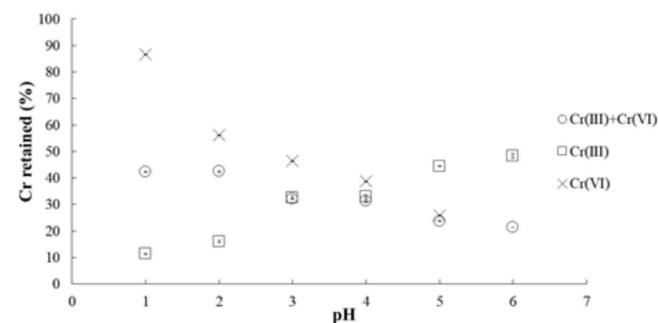


Figure 6: Effect of pH on the removal capacity of Cr(VI) and Cr(III) by nanomodified lettuce roots (LR-NP), using 10 g/L dosages of LR-NP with 10 mg/L Cr(VI) solution, n = 3.



Conclusion

The lettuce root (LR) presents itself as a biosorbent potential for adsorption of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous matrices, its values obtained for the pH_{PZC} test were similar for both materials, obtaining the values of 5.96 and 6.50 for LR and LR-NP, respectively. The efficiency of magnetization is verified using a neodymium magnet to observe its attraction for the nanoparticle and magnetized nanocomposite.

In the assessment of the pH effect on the sorption of Cr(III) and Cr(VI), a process of oxidation and reduction between Cr(III) and

Cr(VI) was observed, as reported in the literature. The best sorption pH of Cr(III) and Cr(VI) was 6 and 1, respectively. However, in the simultaneous study, the best sorption pH for both species was 2, which is explained by the oxidation states chromium assumes at different pH values. The percentage of Cr retention in the best pH conditions was around 50 to 80%, with Cr(VI) exhibiting the best adsorption results. Therefore, these adsorbents are promising materials for Cr sorption in an aqueous medium.

The proposed materials LR and LR-NP are potential biosorbents for the sorption of toxic Cr(VI) in the presence of Cr(III) from contaminated aqueous matrices. After sorption, the Cr-containing LR-NP can be easily removed from the medium after with a magnet.

Acknowledgments

The authors are grateful to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (166783/2019-6) for the financial support provided.

Referências

ABILIO, T. E.; SOARES, B.C.; JOSÉ, J. C.; MILANI, P. A.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Remoção de cromo hexavalente da água: propriedades de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar in natura e magnético nanomodificado. *Environmental Science and Pollution Research*, [s.i], 2021. Available in: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-11726-8>

CARVALHO, J. T. T.; MILANI, P. A.; CONSONNI, J. L.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, [s.i], 2020. Available in: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-11345-3>

COLLA, M. L.; ROSSI, A. D.; DEON, M. C.; DAL'MAGRO, C.; REINEHR, C. O. Biossorção de Cromo Hexavalente de efluente utilizando resíduos agroindustriais fermentados por cepas de *Aspergillus*. *Ciência & Engenharia*, v. 23, n. 2, p.67-74, 2014. Available in: https://www.researchgate.net/publication/277564276_Biossorcao_de_Cromo_Hexavalente_de_efluente_utilizando_residuos_agroindustriais_fermentados_por_cepas_de_Aspergillus

CONCEIÇÃO, J. D. C.; RAMOS, V. H. S.; JESUS, E. D.; SILVA, A. S.; COSTA, A. W. M. C. Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Chemically Modified Okra Powder. *Journal of Basic & Applied Sciences*, v. 10, [s.i], p.73-79, 2014. Available in: [https://www.semanticscholar.org/paper/Biosorption-of-Cr\(VI\)-from-Aqueous-Solutions-Using-Silva-Concei%C3%A7%C3%A3o/5869da205ba49c41c855610dc1ac4e8fd4779ee0](https://www.semanticscholar.org/paper/Biosorption-of-Cr(VI)-from-Aqueous-Solutions-Using-Silva-Concei%C3%A7%C3%A3o/5869da205ba49c41c855610dc1ac4e8fd4779ee0)

COSTA, D. A.; MENDONÇA, H. R.; WYSARD, M. M. Avaliação da remoção de cromo (III) por materiais compósitos porosos adsorventes de PE-g-MA, fibra de coco e quitosana, usando planejamento experimental. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 22, n. 6, p. 1203-1213, 2017. Available in: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522017000601203&script=sci_abstract&tlng=pt

JOBBOY, R.; JHA, P.; YADAV, A. K.; DESAI, N. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. *Chemosphere*, v. 207, [s.i], p. 255-266, 2018. Available in: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653518308981?via%3Dihub>

LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Bioremediation in Brazil: challenges to improve the development and application to boost up the bioeconomy. In: Prasad, M. N. V. *Bioremediation and Bioeconomy*. Elsevier, p. 569-586, 2016.

MILANI, P. A.; DEBS, K. B.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Agricultural solid waste for sorption

of metal ions: part I-characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) sorption from aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 35895–35905, 2018. Available in: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-018-1615-0>

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Available in: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>

PANNEERSELVAM, P.; MORAD, N.; TAN, K. A. Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 1, p. 160-168, 2011. Available in: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410013907>

PINA, F. D. de S. Tratamento de águas contaminadas com crômio(VI) por bioadsorção em algas marinhas. Universidade do Porto, Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, 2011. Available in: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/61695/1/000149215.pdf>

PINO, G. A. H. Bioadsorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucífera). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro, 2005. Available in: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=7596@1#:~:text=O%20objetivo%20desta%20disserta%C3%A7%C3%A3o%20foi,e%20a%20cin%C3%A9tica%20do%20processo.>



Determinação experimental e simulada da produção de biogás usando o ADM1: Calibração do modelo.

Experimental and simulated determination of biogas production using ADM1: Model calibration.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.951>

Pedro Henrique de Lima Gomes - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-7001-469X>

Lucinda Oliveira Amaro - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-4436-1196>

Francisca Nayane Saraiva da Silva - Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira <https://orcid.org/0000-0003-0055-4399>

Francisco Frederico dos Santos Matos - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará/IFCE <https://orcid.org/0000-0001-9403-9149>

Ana Luiza Bessa de Paula Barros - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-5018-3031>

Mona Lisa Moura de Oliveira - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0001-9301-4134>

RESUMO: Dentre os modelos matemáticos que objetivam entender e otimizar o processo de produção de biogás (PB), destaca-se o modelo de digestão anaeróbica nº 1 (ADM1). Os principais fatores limitantes da implementação do ADM1 referem-se a sua calibração. Diante disto, o presente trabalho teve como objetivo ajustar o ADM1 para a PB usando glicose e dejetos suínos diluídos em água. A PB experimental ocorreu dentro de um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 13 dias em regime de batelada, e a análise do biogás produzido foi realizada via cromatografia gasosa. A produção simulada foi obtida a partir do MATLAB® mediante o ajuste de parâmetros bioquímicos, físico-químicos e operacionais. O volume médio acumulado diário de biogás experimental obtido foi de 160 mL·dia⁻¹, estando 9,03 mL·dia⁻¹ abaixo do valor simulado ($R^2 = 0,98$). As concentrações percentuais de CO₂ (60% e 52%) e CH₄ (40% e 48%) previstos em simulação para um TRH de 6 dias estavam de acordo com os mensurados experimentalmente, respectivamente. Nesse contexto, conclui-se que o modelo calibrado pode ser usado como base de previsão para a PB em condições similares à observada por esse estudo.

Palavras-chave: Produção de biogás, ADM1, MATLAB®.

ABSTRACT: Among the mathematical models that aim to understand and optimize the biogas production process (PB), the anaerobic digestion model 1 (ADM1) stands out. The main limiting factors for the implementation of ADM1 refer to its calibration. Given this, the present study aimed to adjust ADM1 for BP using glucose and diluted pig manure. The production of experimental biogas occurred for hydraulic retention time (HRT) of 13 days in a batch regime, and the analysis of the biogas produced was carried out via gas chromatography. The simulated production was obtained from MATLAB® the adjustment of biochemical, physical-chemical, and operational parameters. The average daily accumulated volume of experimental biogas obtained was 160 mL·day⁻¹, with 9.03 mL·day⁻¹ below the simulated value (R^2 of 0.98). The percent concentrations of CO₂ (60% and 52%) and CH₄ (40% and 48%) predicted in simulation for a 6 days HRT agreed with those measured experimentally, respectively. In this context, it is concluded that the calibrated model can be used as a forecasting basis for the production of biogas in conditions similar to that observed by this study.

Keywords: Biogas production, ADM1, MATLAB®.

INTRODUÇÃO

Diante do acentuado efeito estufa gerado pela poluição global dos recursos naturais, o aproveitamento de fontes alternativas de energia menos poluentes, como o biogás, vem ganhando espaço em meio às fontes de geração de energia (Pabón-pereira et al., 2013). Nesse contexto, alocar recursos energéticos de forma eficiente é essencial para otimização dos processos industriais, viabilizando a necessidade da utilização de modelos computacionais como uma alternativa a esse propósito (Daza, 2017). No âmbito computacional, a PB se destaca como um modelo de digestão anaeróbica nº 1 (ADM1), que engloba a desintegração não biológica, hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, as quais são etapas da digestão anaeróbica (DA) (Batstone et al., 2002; Queen, 2006).

O uso do ADM1 é amplo, diversificado e é capaz de fornecer previsões do desempenho da DA, indicar falhas e incertezas desse processo (Demitry, 2016). Dentro dessa área de estudo, Girault et al. (2011) observaram que a metanogênese acetoclástica, a acetogênese do propionato e a acidogênese dos açúcares são etapas sensíveis do processo de DA de dejetos suínos. Já Galí et al. (2009), analisando a biodegradabilidade de resíduos agroindustriais, validaram modelos em condições de mono e codigestão anaeróbica em regime de batelada, em condições de monodigestão em regime contínuo para o esterco suíno em meio a determinação das frações de Demanda Química de Oxigênio (DQO) particulado e a constante de desintegração do ADM1. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a calibração do ADM1 mediante a PB, utilizando glicose e dejetos suínos diluídos em água.

MATERIAIS E MÉTODOS

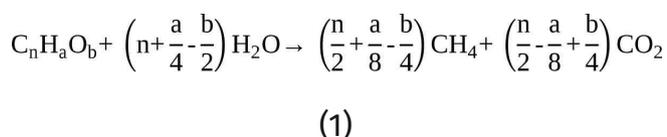
Parâmetros reacionais e caracterização do substrato, inóculo e biogás

O reator em regime de batelada (1,09 L) utilizado nos experimentos, continha uma fase líquida (30%) e outra gasosa (70%), além de um sistema de controle de pressão (manômetro + válvula). A fase líquida era composta por 130,8 mL de água, 130,64 mL de dejetos suínos diluídos (inóculo) e 102,02 g de glicose em pó (substrato). O tempo de retenção hidráulica (TRH) adotado foi de 13 dias, desconsiderando as etapas de desintegração e hidrólise. A razão água:substrato e inóculo:substrato utilizada foi igual a 2. A PB teve início com um pH de 7,4 e manteve uma $T_{operacional}$ de 35 °C pelo TRH. O substrato utilizado foi obtido comercialmente. Já o inóculo foi oriundo da suinocultura da Faculdade de Veterinária da Universidade Estadual do Ceará. Para analisar o biogás gerado, um cromatógrafo Micro GC 490 B da Agilent ($t_{backflush}$ (10 s); $T_{injetor}$ (100 °C); gás arraste (Hélio); $t_{injeção}$ (40 ms); T_{coluna} (40 °C); e $P_{injeção}$ (25,4 psi)) foi inserido em linha com o reator em uso.

A partir de uma amostra do inóculo foram determinados os teores de sólidos totais, voláteis e fixos, conforme metodologia descrita por Pontes (2018). O valor da DQO do substrato foi definida através da determinação experimental dos coeficientes de conversão de proteínas, carboidratos e lipídios em DQO fornecidas por Aquino, Silva e Chernicharo (2006). Para relacionar os valores da DQO do inóculo:substrato com o ADM1, foi necessário fracionar o valor da DQO teórica proveniente do inóculo e do substrato em componentes biodegradáveis solúveis, particulados e inertes, conforme Girault et al. (2011).

Determinação teórica e experimental de biogás e ADM1

A PB teórica foi determinada com base na Eq.1, descrita por Buswell e Mueller (1952). Segundo os autores o seu uso pode trazer rendimentos de 95 a 100%.



Onde: a é o nº de mols de C; b é o nº de mols de H₂; e c é o nº de mols de O₂ presentes na molécula do substrato ou inóculo utilizado na PB.

No que diz respeito à produção experimental de biogás, seguiu-se a metodologia apresentada por Ivanova *et al.* (2008), e a partir dela utilizou-se a Eq. 2.

$$V_{gás} = \frac{\Delta P}{P_{atm}} * V_{hs} \quad (2)$$

Onde: V_{gás} é o volume do biogás gerado (L); V_{hs} é o volume acima da fase líquida (L); ΔP é a pressão manométrica (psi); e P_{atm} é a pressão atmosférica (psi).

O volume de biogás gerado leva em consideração o vapor de água, sendo assim, um fator de correção deve ser aplicado para normalizar o biogás a condições padrão (0 °C e 1 atm) (Richards *et al.* 1991). Nesse trabalho o fator de 0,8371 foi utilizado.

O *software* escolhido para a implementação das equações diferenciais ordinárias presentes no ADM1 foi o MATLAB® que, juntamente com o *software* Excel da Microsoft®, foi utilizado seguindo a metodologia descrita por Nguyen (2014). Os valores numéricos referentes aos parâmetros do ADM1 foram baseados nas sugestões de Batstone *et al.* (2002), e ajustados com base nos trabalhos de Girault *et al.* (2011), Nguyen (2014) e Galí *et al.* (2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Batstone *et al.* (2002), o ADM1 tem como base de cálculo a DQO teórica do afluente utilizado na PB, sendo assim, a DQO referente aos dejetos suínos foi definida em 64% para os componentes inertes, 24% para solúveis, e 12% para particulados (Girault *et al.* 2011). De forma a aproximar a simulação dos dados experimentais, as concentrações iniciais de todas as variáveis do ADM1 receberam um valor zero, exceto as concentrações relacionadas aos monossacarídeos e aos cátions e ânions, que receberam um valor de DQO de 103 gO₂L⁻¹, 0,04 kmol cat m⁻³ e 0,02 kmol an m⁻³, respectivamente.

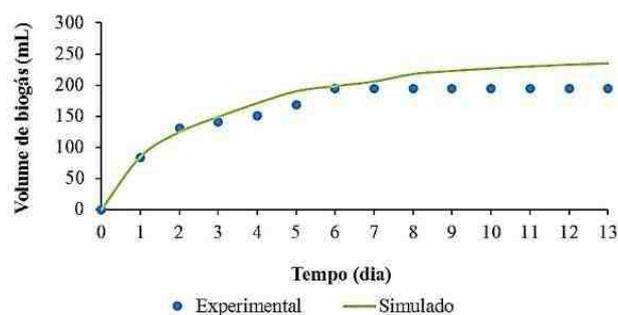
Dentre os parâmetros ajustados, estão as taxas de formação referentes aos ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) provindos de monossacarídeos e aminoácidos (0,10–0,44); H₂ derivado de açúcares (0,09) (Batstone *et al.* 2002); e material particulado solúvel e inerte (0,10–0,36) (Galí *et al.* 2009). Tratando-se das concentrações de carbono inorgânico e de bactérias, estes foram ajustados a partir da redução do valor padrão ao longo das simulações. Já o conteúdo de carbono e nitrogênio total existente no substrato foram ajustados em 0,0041 e 0,0049 kmolN.kgDQO⁻¹, respectivamente, para que a PB simulada se ajustasse à experimental. A concentração de íons H⁺ foi ajustada para representar o pH inicial de 7,4. Já a formação de material complexo e dos seus produtos (0,2 d⁻¹) foi ajustada para os grupos de bactérias consumidoras de açúcares, aminoácidos, ácidos graxos totais, acetato e H₂ (Batstone *et al.* 2002).

Referindo-se às taxas de crescimento máximo para a biomassa consumidora de propionato (4 d⁻¹), monossacarídeos (1,1 d⁻¹) e acetato (3 d⁻¹), e as constantes de Monod para a biomassa consumidora, monossacarídeos (1,80 kg.DQO.m⁻³) e propionato (0,60 kg.DQO.m⁻³), sendo estas baseadas nos trabalhos de Girault *et al.* (2011). As constantes

de Monod foram ajustadas para que a taxa de crescimento específico da biomassa consumidora de H_2 (ajustada em 45 d^{-1} conforme Batstone *et al.* (2002)) e acetato fosse retardada durante a acetogênese. Vale ressaltar que todos esses ajustes objetivaram a adequação da curva de produção de biogás simulada à experimental.

A produção teórica de biogás a partir da utilização da glicose forneceu uma estimativa de PB de 746 mL.g^{-1} de sólidos voláteis considerando um rendimento de 100%. Frente a esse cenário ótimo previsto foram geradas as curvas de PB simulada e experimental acumulada apresentada pela Fig. 1.

Figura 1: PB simulada e experimental acumulada.



O volume médio acumulado diário de biogás experimental e simulado observado foi de 160 mL.dia^{-1} e 178 mL.dia^{-1} , respectivamente. A adequação do modelo de simulação é visível pela proximidade dos pontos experimentais à curva gerada, e também pode ser observada pelo valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,98$) determinado por análise de regressão linear. Os resultados experimentais provenientes da cromatografia indicaram um percentual de CH_4 em torno de 48% e de 52% para o CO_2 para um TRH de seis dias em contraste aos 40% e 60% previstos nas simulações, respectivamente.

CONCLUSÕES

O fracionamento adotado mostrou ser uma metodologia adequada à distribuição dos componentes da DQO teórica, pois juntamente com os parâmetros do ADM1 ajustados foi

observada uma adequação da curva de produção de biogás simulada à curva experimental, dada a análise de regressão linear realizada. Em relação aos ajustes do ADM1, foi possível observar que o acúmulo de bactérias decaídas influencia a formação indesejada de material complexo, inerte e solúvel. Além disso, observou-se que agentes inibitórios, a exemplo do pH, mantêm influência direta com o desempenho dos processos presentes na DA e na produção de biogás, por isso precisam ser monitorados e controlados ao longo do TRH estudado.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 295–304, abr. 2006. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/esa/v10n2/a09v10n2>>. Acesso em: 08 jul. 2019.
- BATSTONE, *et al.* The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science & Technology*, Australia, p.1–11, 2002. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4296694/mod_resource/content/1/ADM1-WST.pdf>. Acesso em: 08 jun. 2019.
- BUSWELL, A. M., MUELLER, H. F. Mechanism of methane formation. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 40, n. 3, p 550–552, 1952. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50507a033>. Acesso em: 09 jul. 2019.
- DAZA, Silva Marina Araujo. Nusselt number correlation for a jacketed stirred tank using computational fluid dynamics. 2017. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/330527>>. Acesso em: 12 set. 2019.
- DEMITRY, Morris Elya. Estabilidade do processo de digestão anaeróbica e a extensão do ADM1 para a codigestão de lodo municipal com

resíduos de padaria. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) — Utah State University, Logan, 144 f, 2016. Disponível em: <<https://digitalcommons.usu.edu/etd/4945>>. Acesso em: 13 ago. 2019.

GALÍ, A. *et al.* Modified version of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 11, p.2783–2790, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.052>>. Acesso em: 05 mar. 2019.

GIRAULT, R. *et al.* Combination of batch experiments with continuous reactor data for ADM1 calibration: application to anaerobic digestion of pig slurry. *Water Science & Technology*, p.2575–2582, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.2166/wst.2011.594>>. Acesso em: 04 jan. 2019.

IVANOVA, Lyudmila. K.; RICHARDS, David. J.; SMALLMAN, David. J. The long-term settlement of landfill waste. *Waste and Resource Management*, v. 161, p. 121-133, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1680/warm.2008.161.3.121>> Acesso em: 13 out. 2019.

NGUYEN, Hoa Huu. Modelling of food waste digestion using ADM1 integrated with Aspen Plus. These (Doctorate of Philosophy) — University of Southampton, 305 f., 2014. Disponível em: <https://eprints.soton.ac.uk/375082/2/HHN_Thesis_FINAL_Feb_2017_rechecked.pdf>. Acesso em: 27 out. 2019.

PABÓN-PEREIRA, C. P.; SLINGERLAND, M.; VAN LIER, J. B.; RABBINGE, R. Anaerobic digestion as a key technology for biomass valorization: contribution to the energy balance of biofuel chains. In: WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. *The biogas handbook science, production and applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2013. cap. 7, p.166–186.

PONTES, Anderson Honório de Brito. Automatização de um biorreator para avaliação da codigestão de biomassas. 2018. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas) — Centro de Ciências e

Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2018.

QUEEN, André Sampaio. Simulador de Reatores Anaeróbios com base no ADM1. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas) — Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Controle. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 100 f, 2006. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3139/tde-04092006-170243/publico/AndreQueen.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2019.

RICHARDS, B. K., CUMMINGS, R. J., WHITE, T. E., JEWEL, W. J. Methods for kinetic analysis of methane fermentation in high solids biomass digesters. *Biomass and Bioenergy*, v. 1, n. 2, p. 65–73, 1991. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0961-9534\(91\)90028-B](https://doi.org/10.1016/0961-9534(91)90028-B)>. Acesso em: 12 a. 2019.



Quinoxalinas naturais substituindo às alternativas semissintéticas e sintéticas como pesticidas um estudo *in silico*.

Natural quinoxalines replacing semi-synthetic and synthetic alternatives as pesticides a in silico study.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.928>

Daniela Ribeiro Alves - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-0746-2211>

Profa. Dra. Selene Maia de Moraes - Universidade Estadual do Ceará <http://orcid.org/0000-0002-4000-7616>

Prof. Dr. Emmanuel Silva Marinho - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-4774-8775>

RESUMO: O uso incorreto de pesticidas no controle de pragas gerou contaminação dos leitos de lençóis freáticos, contaminação de alimentos, acúmulo no tecido de gado de corte, bem como a contaminação humana resultando no aparecimento de patologias. O núcleo quinoxalínico apresenta um grande potencial para a química medicinal, estando presente em diversos produtos naturais e sintéticos que apresentam atividade biológica e com baixa toxicidade. Propõe-se o uso de quinoxalinas de origem natural em substituição ao uso das alternativas sintéticas tóxicas atualmente utilizadas como pesticidas. Foram avaliadas cinco quinoxalinas semissintéticas, duas sintéticas e quatro de origem natural. Suas respectivas estruturas bidimensionais foram obtidas no PubChem[®]. As propriedades físico-químicas como Ph e as propriedades farmacocinéticas de absorção, distribuição, metabolismo, excreção e toxicidade (ADMET) foram calculadas das substâncias no servidor online admetSAR e avaliadas quanto ao parâmetro de similaridade à droga. Substâncias sintéticas e semissintéticas foram melhor absorvidas e distribuídas pelo organismo, apresentando baixa taxa de metabolismo e excreção dificultada. Conclui-se que as quinoxalinas naturais constituem alternativas importantes como pesticidas, no entanto, estudos mais aprofundados ainda são necessários para determinar o impacto que estas substâncias tem diante da exposição descontrolada.

Palavras-chave: Pesticida. Toxicidade. Benzopirazinas.

ABSTRACT: The incorrect use of pesticides in pest control has generated contamination of groundwater beds, food contamination, accumulation in beef cattle tissue, as well as human contamination resulting in the appearance of pathologies. The quinoxaline core has a great potential for medicinal chemistry, being present in several natural and synthetic products that have biological activity and with low toxicity. It is proposed to use naturally occurring quinoxalins to replace the use of toxic synthetic alternatives currently used as pesticides. Five semi-synthetic quinoxalins, two synthetic and four of natural origin were evaluated. Their respective two-dimensional structures were obtained from PubChem[®]. The physicochemical properties such as Ph and the pharmacokinetic properties of absorption, distribution, metabolism, excretion and toxicity (ADMET) were calculated for the substances on the admetSAR online server and evaluated for the drug similarity parameter. Synthetic and semi-synthetic substances were better absorbed and distributed by the body, presenting a low rate of metabolism and impaired excretion.. It is concluded that natural quinoxalins are important alternatives as pesticides, however, further studies are still needed to determine the impact that these substances have in the face of uncontrolled exposure.

Keywords: Pesticide. Toxicity. Benzopyrazines.

Introdução

O uso de pesticidas no controle de pragas é importante para proteger as safras e aumentar a produtividade e a qualidade da agricultura. Estes compostos têm sido aplicados em larga escala na última década, estando presentes em cerca de um terço da produção agrícola mundial. Extensa bibliografia versa que a forma incorreta de aplicação gerou efeitos adversos tais como: contaminação dos leitos de lençóis freáticos, contaminação de frutas, verduras e deposição no tecido de gado de corte através do consumo de ração contaminada, bem como a contaminação humana resultando no aparecimento de patologias (Ribeiro et al., 2007; Dayan; Cantrell; Duke, 2009; Lima et al., 2009; Dellamatrice; Monteiro, 2014; Sasso; Campos; Clasen, 2020)

Substâncias compostas por quinoxalinas tem sido amplamente utilizadas como pesticidas, demonstrando claramente o potencial desta classe química. A molécula de quinoxalina, ou benzopirazina, pertence ao grupo de compostos heterocíclicos e é formada por um anel benzeno e um anel pirazina. Esta classe de compostos está presente em uma grande variedade de ingredientes farmacêuticos e produtos naturais. Entretanto, apesar de seu largo potencial bioativo, ainda existe pouca aplicação industrial de compostos com quinoxalinas.

Novas substâncias bioativas no controle de pragas na agricultura estão sendo descobertas e/ou desenvolvidas, incluindo os produtos naturais e produtos semi-sintéticos (Liu et al., 2020). Deste modo, a partir do exposto, este trabalho objetiva demonstrar, através de estudos *in silico*, o potencial de substâncias com núcleo quinoxalínicos, sejam estas sintéticas, semi-sintéticas ou naturais, de modo a auxiliar no mapeamento das substâncias bioativas e contribuir com o desenho de estruturas com alvo mais seletivo, quanto ao seu potencial de reatividade

biológica, de similaridade a drogas e farmacocinética preditiva.

Materiais e Métodos

As substâncias escolhidas foram: A (4-[2-(7-methoxy-2-oxo-3-phenyl-1,2-dihydroquinoxalin-1-yl)propan-2-yl]phenyl)methylum), B ((7-methoxy-2-oxo-3-phenyl-1,2-dihydroquinoxalin-1-yl)(4-methylumylphenyl)bromanium), C (3-[(E)-[(7-methoxy-2-oxo-3-phenyl-1,2-dihydroquinoxalin-1-yl)methylidene]amino]phenyl)methylum), D ((7-methoxy-2-oxo-3-phenyl-1,2-dihydroquinoxalin-1-yl)(5-methylumyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)chloranium) e E ([[(E)-[(7-methoxy-2-oxo-3-phenyl-1,2-dihydroquinoxalin-1-yl)methylidene]amino]methylum), semissintéticas propostas por (Liu et al., 2020); Chinometionato e Diquat, que são pesticidas comerciais; Hunanamicina A, Izumifenazina C, Triostina A e vitamina B2, que são substâncias naturais. Suas respectivas estruturas bidimensionais foram obtidas no repositório virtual PubChem © (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>). A fim de usar moléculas em seu melhor estado de energia potencial para as simulações, estas foram otimizadas pelo método paramétrico semi-empírico 7 (PM7) da mecânica molecular com o software MOPAC® (Almeida-Neto et al., 2020). Posteriormente as moléculas foram convertidas para ligand.mol2. As propriedades físico-químicas das substâncias, em pH 7,4, foram calculadas usando o software de licença acadêmica MarvinSketch® versão 20.13.0 (Chemaxon, 2020) e avaliadas segundo os critérios da “regra dos cinco” de Lipinski (2004). As propriedades de absorção, distribuição, metabolismo, excreção e toxicidade (ADMET) foram calculadas no servidor online admetSAR (<http://lmmd.ecust.edu.cn/admetSar1/predict/>) (Hongbin et al., 2018).

Resultados e Discussão

Dentre os compostos que detêm amplo potencial de uso na agricultura e na indústria farmacêutica destacam-se as quinoxalinas. Os anéis aromáticos destas substâncias, compostos por um benzeno e uma pirazina, formam uma rede de ressonância eletrônica altamente reativa. Esta atração eletrônica faz com que compostos que possuem essas moléculas como radicais sejam potenciais bioativos. O uso destas substâncias como produtos pesticidas é tão proeminente que recentes trabalhos buscaram a produção de compostos semissintéticos bioativos (Azev et al., 2019; Liu et al., 2020) com foco em aumentar o potencial tóxico de algumas substâncias naturais.

Foram então avaliados vários compostos com grupo quinoxalínico, quanto ao seu potencial de reatividade biológica, de similaridade a drogas e farmacocinética. Em verde, na Fig 1, podemos perceber a nuvem eletrônica que facilita as interações biológicas, com ênfase no radical benzopirazina. Na ilustração, quão mais intensa a cor verde, maior a contribuição positiva do átomo em reações cardiotóxicas, descritas detalhadamente a seguir.

De acordo com estes parâmetros de similaridade a drogas, somente Triostin A foi descartada por apresentar três violações à regra. Ainda, além disso, à exceção de E, chinomethionat e diquat, todos os compostos tem TPSA < 140Å², o que significa que possuem a capacidade dificultada de se dissolver gradativamente na bicamada lipídica das células, sendo compostos com capacidade de penetração celular somente por seus baixos índices de lipoflicidade (Log P), como podemos visualizar na Tabela 1.

Relativo à predição de suas capacidades farmacocinéticas, a partir de sua estrutura química, em ensaios *in sílico* almeja-se a predição da disposição de um composto farmacêutico em potencial dentro de um organismo, em comparação com uma biblioteca de mais de 11.000 compostos e fazendo relação direta entre sua estrutura e a atividade biológica descrita. Na avaliação quanto ao primeiro parâmetro, absorção, pôde-se verificar que todas as moléculas apresentaram capacidade de absorção intestinal. Ainda, os compostos A, B, C, D, E e diquat são capazes de permear células de carcinoma do cólon 2 (CaCo-2). Os compostos A, B, C, D, E, chinometionato, diquat e izumifenazina c apresentam boa

Figura 1: Predição de reatividade de quinoxalinas comerciais, semissintéticas e naturais. S1 - A; S2 - B; S3 - C; S4 - D; S5 - E; S6 - Chinometionato; S7 - Diquat; S8 - Hunanamicina A; S9 - Izumifenazina C; S10 - Triostina A; S11 - Vitamina B2.

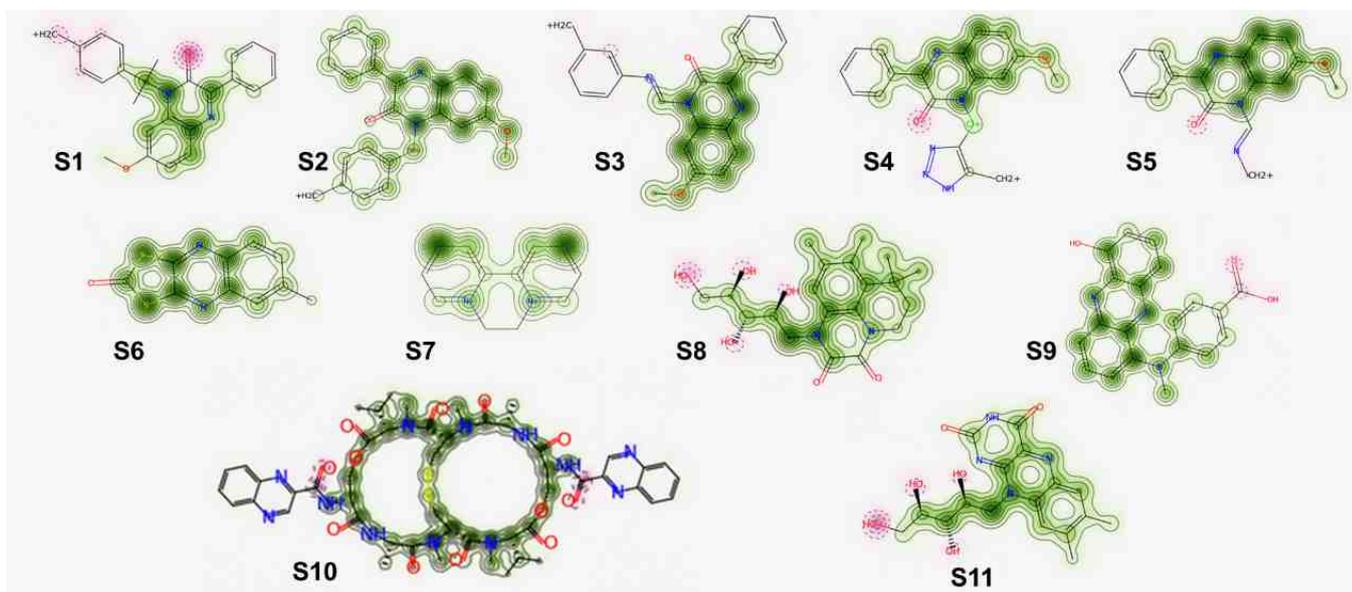


Tabela 1: Propriedades físicoquímicas e predição de toxicidade in silico de quinoxalinas comerciais, semissintéticas e naturais.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
Peso molecular	383,47	421,29	368,42	367,80	292,32	234,31	184,24	392,45	345,36	1087,25	376,37
LogP	5,04	4,17	4,46	2,34	2,74	2,57	0,94	-0,46	3,95	0,59	-1,72
Ligações giratórias	4	4	4	4	3	0	0	5	3	6	5
Aceitador H-Bond	4	4	5	6	5	5	0	8	5	18	9
Doador H-Bond	0	0	0	1	0	0	0	4	2	4	5
Área Total de Superfície Polar	169,98	163,32	162,14	152,04	127,09	93,05	83,07	161,85	148,53	445,85	152,29
A (absorção)											
Absorção intestinal humana (HIA)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Biodisponibilidade oral humana (HOB)	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
Permeabilidade Caco-2	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
D (distribuição)											
Ligação à proteína plasmática (PPB) (%)	1,10	0,94	0,81	1,27	1,01	1,09	0,96	0,91	1,12	0,62	0,72
Inibidor da glicoproteína P	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-
Substrato de glicoproteína P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Penetração da barreira hematoencefálica (BBB)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Localização subcelular	Mit	Lis	Mit								
Solubilidade em água (logS)	-3,86	-4,32	-3,45	-3,54	-3,26	-3,43	-2,90	-3,20	-3,45	-3,16	-3,60
M (metabolismo)											
Promiscuidade inibitória de CYP	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-
Inibição de CYP1A2	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+
Inibição de CYP2C19	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+
Substrato CYP3A4	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	+
Transportadores farmacocinéticos:											
Ligação ao receptor de andrógeno	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Inibidor da bomba de exportação de sal biliar	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+
Ligação ao receptor de estrogênio	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ligação ao receptor de glicocorticóide	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Ligação ao receptor da tireóide	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-
E (excreção)											
Inibição de CYP3A4	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-
T (Toxicidade)											
Órgão											
Hepatotoxicidade	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+
Inibição HERG	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-
Toxicidade Oral Aguda (kg/mol)	2,67	2,12	2,55	2,76	1,97	1,75	2,46	2,53	1,66	3,24	1,55
Toxicidade Oral Aguda (classe)	III	III	III	III	III	III	II	III	III	III	IV
Irritação ocular	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Genômica											
Mutagênese de AMES	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	+
Carcinogenicidade micronuclear	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Eco-toxicidade											
Crustáceos	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
Peixes	-	+	-	+	-	+	-	-	-	+	-
Abelhas	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
<i>Tetrahymena pyriformis</i> (ug/L) pIGC50	1,86	1,13	1,24	0,80	1,56	1,37	0,84	1,31	0,14	0,92	0,48

S1 - A; S2 - B; S3 - C; S4 - D; S5 - E; S6 - Chinometionato; S7 - Diquat; S8 - Hunanamicina A; S9 - Izmifenazina C; S10 - Triostina A; S11 - vitamina B2.

disponibilidade oral (Daina; Zoete, 2016). Se estivéssemos considerando somente seu potencial farmacocinético, estes compostos seriam com certeza grandes achados. Temos que ponderar que se tratam de compostos sintéticos e semissintéticos com ação quimiorremediadora em potencial, cuja aplicação incide sobre os danos ao ser humano e ao meio ambiente, anteriormente mencionados, fazendo com que possamos inferir que: sua facilidade de absorção por via oral ou mesmo intestinal é potencialmente uma das vias de maior facilidade de contaminação humana ou animal.

Quanto a distribuição destes compostos no organismo podemos verificar que A, B, C, D, E e triostina A são capazes de inibir a glicoproteína P, uma proteína importante da membrana celular, cuja função é agir como mecanismo de defesa contra substâncias nocivas e triostin A pode ainda atuar como substrato dessa mesma proteína. Fora da célula, todas apresentaram mais de 50% de probabilidade de atração pelas proteínas plasmáticas, com destaque para A, B, D, E, chinometionato, diquat, humanamicina A e izumifernazina C que possuíram acima de 90%. Quanto a localização celular após sua entrada na célula, somente triostin A demonstrou potencial de atração pelo lisossomo, todas as outras moléculas aqui avaliadas demonstraram serem direcionadas a mitocôndria. Não menos importante, após absorvidas, todas as substâncias detêm potencial para perpassar pela membrana hematoencefálica (MHE) (Ballabh; Braun; Nedergaard, 2004), podendo causar efeitos colaterais de acordo com seu grau de toxicidade, a ser discutido posteriormente. Com relação ao metabolismo, todas as moléculas sintéticas e semissintéticas apresentaram inibição às moléculas do citocromo P450 (CYP), bem como demonstraram ligação aos receptores dos hormônios estrógeno, andrógeno glicocorticoide e tireoide, atuando como inibidores da bomba de sal biliar. As

substâncias naturais interagiram com os transportadores farmacocinéticos, mas não demonstraram promiscuidade inibitória das CYP. A partir desses dados podemos inferir que o metabolismo das substâncias avaliadas pode ocorrer em vários locais do organismo, como no fígado ou intestino, mas, quanto a excreção, somente as substâncias naturais e o quinometionato são facilmente expelidas do organismo por meio dos rins.

Todas as substâncias sintéticas e semissintéticas apresentaram potencial hepatotoxicidade e cardiotoxicidade em humanos e eco toxicidade em crustáceos, com destaque para B, E e diquat, que também podem ser tóxicos para espécies de abelha, um importante biomarcador de saúde ambiental. Diquat ainda demonstrou potencial capacidade de irritação ocular em humanos. Se estivéssemos considerando somente seu potencial ativo e farmacocinético, estes compostos sintéticos e semissintéticos seriam determinados como os melhores. Entretanto, tem-se que ponderar pois são compostos bioativos cuja aplicação pode causar danos ao ser humano e ao meio ambiente. Os resultados demonstram que sua facilidade de absorção por via oral ou intestinal e a facilidade com que estes compostos bioativos atravessam a MHE é potencialmente uma das vias de maior dano ao organismo, uma vez que, ao atingir estas células, estas substâncias inibem as proteínas capazes de identificá-las como nocivas e modificam o padrão de atividade sobre os vários transportadores farmacocinéticos anteriormente citados.

Conclusões

Pode-se concluir que, ainda que seja possível sintetizar compostos com base em produtos naturais, objetiva-se que o produto deva apresentar toxicidade somente ao patógeno. Com foco em proposição de pesticidas que possam ser seletivos quanto ao patógeno, propõe-se o uso de compostos

similares aos produtos naturais com as quinoxalinas em substituição ao uso das alternativas sintéticas ou semissintéticas menos seletivas. Estudos mais aprofundados ainda são necessários para determinar tempo de deposição dessas substâncias no corpo, uma vez que possuem excreção dificultada, bem como no impacto que estas têm diante da exposição descontrolada das pessoas ao composto.

Agradecimentos

Agradecemos à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pela bolsa de Doutorado e também à Universidade Estadual do Ceará pelas instalações para a realização deste trabalho.

Referências

ALMEIDA-NETO, F. W. Q. et al. Characterization of the structural, spectroscopic, nonlinear optical, electronic properties and antioxidant activity of the N-{4'-[(E)-3-(Fluorophenyl)-1-(phenyl)-prop-2-en-1-one]}-acetamide. *Journal of Molecular Structure*, v. 1220, p. 128765, nov. 2020.

AZEV, Y. A. et al. Synthesis of Natural and Biologically Active Quinoxaline Analogs. *Chemistry of Natural Compounds*, v. 55, n. 3, p. 513–519, 17 maio 2019.

BALLABH, P.; BRAUN, A.; NEDERGAARD, M. The blood-brain barrier: An overview: Structure, regulation, and clinical implications. *Neurobiology of Disease*, v. 16, n. 1, p. 1–13, 2004.

CHEMAXON. Marvin: A full featured chemical editor for making science accessible on all platforms.

DAINA, A.; ZOETE, V. A BOILED-egg to predict gastrointestinal absorption and brain penetration of small molecules. *ChemMedChem*, v. 11, n. 11, p. 1117–1121, 2016.

DAYAN, F. E.; CANTRELL, C. L.; DUKE, S. O. Natural products in crop protection. *Bioorganic &*

Medicinal Chemistry, v. 17, n. 12, p. 4022–4034, jun. 2009.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, n. 12, p. 1296–1301, dez. 2014.

HONGBIN, Y. et al. admetSAR 2.0: web-service for prediction and optimization of chemical ADMET properties. v. bty707, 2018.

LIMA, E. P. et al. Exposição a pesticidas e repercussão na saúde de agentes sanitaristas no Estado do Ceará, Brasil. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 14, n. 6, p. 2221–2230, dez. 2009.

LIPINSKI, C. A. Lead- and drug-like compounds: The rule-of-five revolution. *Drug Discov. Today Technol.*, v. 1, p. 337–341, 2004.

LIU, X.-H. et al. Synthesis and Pesticidal Activities of New Quinoxalines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 68, n. 28, p. 7324–7332, 15 jul. 2020.

RIBEIRO, M. L. et al. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 688–694, jun. 2007.

SASSO, E. L.; CAMPOS, L. M. De; CLASEN, B. Análise espaço-temporal de intoxicação por pesticidas no Rio Grande do Sul. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, v. 37, n. 2, p. 1–9, 2020.



Avaliação da sustentabilidade do ciclo de vida de módulos fotovoltaicos: Uma comparação entre as tecnologias monocristalino e filme fino de CdTe.

Life cycle sustainability assessment of solar photovoltaic modules: A comparison between monocrystalline and CdTe thin-film technologies.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.933>

João Gabriel Lassio - COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro <https://orcid.org/0000-0002-7072-6769>

David Castelo Branco - COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro <https://orcid.org/0000-0002-9053-7033>

Alessandra Magrini - COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro <https://orcid.org/0000-0002-3006-6743>

RESUMO: Sob o ponto de vista da sustentabilidade, a atual transição energética rumo as fontes renováveis de energia deve atender, além dos predominantes critérios econômicos, critérios de relevância social e prudência ecológica. Dentro deste contexto, o presente artigo avalia a sustentabilidade do ciclo de vida de duas tecnologias solar fotovoltaica. Para isto, emprega a Avaliação da Sustentabilidade do Ciclo de Vida (ASCV) com o intuito de comparar os desempenhos ambiental, social e econômico de módulos fotovoltaicos monocristalino (mono-Si) e de filme fino de telureto de cádmio (CdTe), segundo um total de seis critérios, sendo um par atribuído a cada dimensão da sustentabilidade: qualidade do ecossistema, aquecimento global, longevidade e saúde humana, equidade intergeracional, período de retorno do investimento e custo nivelado de energia. Nesta análise, foram consideradas as etapas de extração e processamento de matérias-primas, produção de materiais, montagem dos módulos fotovoltaicos, atividades de transportes necessárias à importação, operação e fim de vida dos módulos fotovoltaicos. Segundo os resultados obtidos, a tecnologia de filme fino de CdTe se revelou como a opção de melhor desempenho em termos de sustentabilidade, sendo destaque nas dimensões ambiental e social. Por outro lado, a opção de mono-Si obteve um desempenho superior entre os critérios econômicos.

Palavras-chave: Sustentabilidade, Avaliação do Ciclo de Vida, Energia solar, Módulos fotovoltaicos.

ABSTRACT: In the context of sustainable development, the current worldwide energy transition from fossil fuels to renewable sources of energy needs to meet, besides economic criteria, environmental and social criteria. Against this background, the present paper assesses the sustainability of solar photovoltaic technologies along their life cycle. With this aim in mind, it carries out a Life Cycle Sustainability Assessment (LCSA) in order to compare the environmental, social, and economic performance of monocrystalline (mono-Si) and cadmium-telluride (CdTe) thin-film modules against six sustainability criteria: ecosystem quality, global warming, human longevity and health, intergenerational equity, payback period, Levelized Cost of Energy (LCOE). In this analysis, the system boundaries encompass the extraction and processing of the raw materials, the production of components of the solar photovoltaic modules, transport activities required for their importation, and the operation and the end of life of the solar photovoltaic modules. According to our results, the CdTe thin-film technology proved to be the best option for sustainability as it stood out in the environmental and social dimensions. At the same time, mono-Si technology obtained the best economic performance.

Keywords: Sustainability, Life Cycle Assessment, Solar energy, Photovoltaic modules.

INTRODUÇÃO

O paradigma de sustentabilidade vem estimulando uma transição energética rumo as fontes renováveis e também reivindicando uma abordagem mais equilibrada de questões socioambientais diante do domínio de aspectos econômicos. Em decorrência disto, repensar o modo hegemônico de geração de energia deve compreender critérios de relevância social e prudência ecológica. Dentre as fontes renováveis de energia mais promissoras, a energia solar fotovoltaica é uma das que mais se expandem no mundo (IEA, 2020). No Brasil, o cenário não é muito diferente. Somente no período 2018-2019, a geração elétrica centralizada por meio da energia solar fotovoltaica cresceu mais de 90% (BRASIL, 2020).

Embora seja amplamente vista como uma fonte totalmente limpa, a tecnologia solar fotovoltaica gera impactos e, por isso, requer um tratamento através de ferramentas e indicadores adequados às suas particularidades. O melhor exemplo disto é que a maior parte dos seus impactos não está concentrada na geração de energia, mas distribuída ao longo de sua cadeia produtiva (LAURENT et al., 2018).

Com efeito, o ciclo de vida de módulos fotovoltaicos tem reflexo sobre diversas questões atinentes a sustentabilidade. Para citar apenas um exemplo, alguns de seus componentes são produzidos a partir de metais, tais como as terras raras. Estes recursos minerais requerem processos industriais cujos custos ambiental e econômico são relevantes (PITRON, 2018; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2012). Do ponto de vista social, sua extração envolve geralmente condições de trabalho que desrespeitam direitos fundamentais sociais e do trabalho (BORTOLINI, 2020).

Além desses, existem outros aspectos que merecem destaques, tais como a destinação dos módulos fotovoltaicos quando finalizada

a sua vida útil e a necessidade de se importar para o país grande parte de seus dispositivos, o que exige uma logística mais extensa e, portanto, mais onerosa em termos econômicos e ambientais (RAMOS et al., 2018).

Esse quadro evidencia que a cadeia produtiva de módulos fotovoltaicos se revela não só geradora de gases de efeito estufa (GEE), como impactante em relação a outros aspectos. Diante disto, o presente artigo integra uma pesquisa que tem por objetivo avaliar a sustentabilidade do ciclo de vida de tecnologias de geração de energia elétrica a partir de fontes alternativas e renováveis de energia. Para isto, emprega a Avaliação da Sustentabilidade do Ciclo de Vida (ASCV) visando comparar os desempenhos ambiental, social e econômico de dois tipos de módulos fotovoltaicos, sendo eles monocristalino (mono-Si) e filme fino de telureto de cádmio (CdTe).

Longe de questionar o papel da fonte solar fotovoltaica na transição energética em curso e o interesse crescente por esta fonte, cabe destacar que o presente trabalho pretende contribuir para a melhoria do desempenho do sistema energético futuro, se antecipando aos seus desafios potenciais e orientando as decisões do setor no sentido da sustentabilidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

PRINCIPAIS TECNOLOGIAS SOLAR FOTOVOLTAICA

Na tecnologia solar fotovoltaica, a energia da radiação solar é convertida diretamente em eletricidade por meio de células solares constituídas por materiais semicondutores. Atualmente, existe uma variedade de células solares disponíveis no mercado, as quais podem ser divididas em dois grupos principais: células de silício cristalino e filme fino. Cabe mencionar que, tendo em vista o progresso contínuo no que diz respeito a pesquisa e desenvolvimento da energia solar,

novas tecnologias de células solares fotovoltaicas vêm sendo desenvolvidas, dentre as quais merecem destaque as células solares de arseneto de gálio (GaAs), sensibilizadas por corante e de perovskita (PAVLOVIC et al., 2020; RICHHARIYA et al., 2020).

Células de silício cristalino

As células de silício cristalino correspondem ao tipo mais utilizado no mundo graças sobretudo a sua melhor eficiência com relação as demais tecnologias. As células de silício mono-Si e silício multicristalino (multi-Si) são as mais populares (RICHHARIYA et al., 2020; TIWARI et al., 2016). Enquanto as células mono-Si consistem em uma estrutura de cristal homogênea; as células multi-Si são compostas por vários cristais de silício pequenos com diferentes orientações. As células mono-Si requerem processos produtivos mais caros quando comparado com aqueles das células multi-Si (RAMOS et al., 2018; RICHHARIYA et al., 2020). Em contrapartida, possuem uma maior eficiência de conversão de energia, cerca de 17% contra aproximadamente 15% das células multi-Si (PAVLOVIC et al., 2020).

Células de filme fino

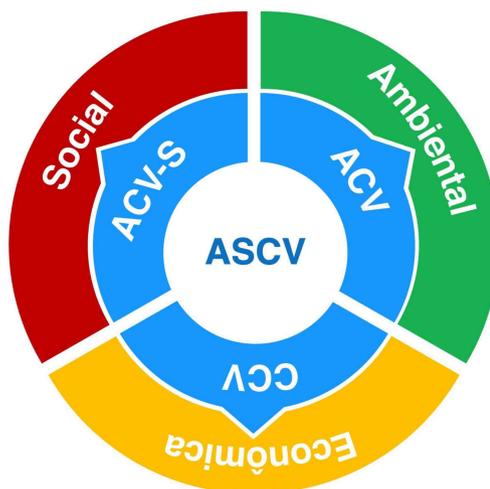
As células fotovoltaicas de filme fino são produzidas depositando uma ou mais camadas extremamente finas de materiais semicondutores em substratos rígidos ou flexíveis, tais como vidro, plástico ou metais, conferindo-lhes uma maior diversidade de aplicações (RAMOS et al., 2018). Quando comparadas com células de silício cristalino, as células de filme fino são geralmente menos eficientes na conversão da luz solar em eletricidade, mas têm potencial para redução de custos devido não só à quantidade reduzida de material semicondutor necessário, mas também ao fato de seus módulos não serem produzidos como células individuais, reduzindo o custo de mão de obra (PAVLOVIC et al., 2020). Alguns dos principais exemplos deste tipo de célula fotovoltaica são

silício amorfo (a-Si), CdTe, seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS) e células solares orgânicas (RICHHARIYA et al., 2020). Dentre elas as células de CdTe e CIGS são as tecnologias de filme fino mais utilizadas, e seus módulos comerciais têm uma eficiência de cerca de 16% e 17,5%, respectivamente (PAVLOVIC et al., 2020).

AValiação DA SUSTENTABILIDADE DO CICLO DE VIDA

A ASCV é resultado da ampliação do escopo da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), restrita a temas ambientais, no sentido de cobrir também questões sociais e econômicas. É uma abordagem mais holística e, por isso, se mostra adequada tanto para os atuais imperativos de sustentabilidade quanto para o novo perfil da matriz elétrica nacional. Por um lado, é compatível com o conceito do Triple Bottom Line (TBL) (ELKINGTON, 1998). Por outro, é apropriada às fontes renováveis de energia com forte potencial de desenvolvimento no país uma vez que a maior parte dos seus impactos está distribuída ao longo de suas cadeias produtivas (LAURENT et al., 2018). A abordagem de ASCV fornecida por Kloeppfer (2008) é a mais empregada pela literatura e requer a aplicação do trio ACV, Avaliação do Ciclo de Vida Social (ACV-S) e Custo do Ciclo de Vida (CCV) (Figura 1).

Figura 1: Ilustração da estrutura da ASCV.



Fonte: Elaboração própria.

Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)

Do ponto de vista ambiental, a ACV cobre os aspectos ambientais desde a aquisição de matérias-primas até a disposição final de resíduos relativos a produtos ou serviços. Possui um roteiro metodológico padronizado pela série de normas ISO 14.040 (ISO, 2006a) e 14.044 (ISO, 2006b), o qual estabelece quatro etapas para sua aplicação, quais sejam: (1) definição de escopo e objetivo, (2) análise de inventário (ICV), (3) avaliação de impactos ambientais (AICV) e (4) interpretação de resultados. Para a condução de estudos de ACV, existe uma gama de softwares que dispõem de bancos de dados de ICV e métodos de cálculos de AICV, os quais subsidiam a análise dos fluxos de materiais e energia e a correlação desses fluxos com aspectos ambientais específicos, respectivamente.

Avaliação do Ciclo de Vida Social (ACV-S)

Analogamente a ACV, a ACV-S visa avaliar os impactos sociais relacionados ao ciclo de vida de um produto ou serviço (MOLTESEN e BJØRN, 2018). Tal procedimento, ainda incipiente, se distingue de outras metodologias de avaliação de impactos sociais em razão do seu objeto (bens de consumo e serviços) e seu campo de estudo (ciclo de vida completo). O grupo de trabalho composto pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) e pela Sociedade de Toxicologia e Química Ambiental (SETAC) fornece elementos-chave, categorias de impactos e outras orientações específicas para a condução de uma ACV-S (UNEP/SETAC LIFE CYCLE INITIATIVE, 2009). Apesar disso, vale mencionar que a literatura disponível tem relatado desafios relativos, sobretudo, à seleção de indicadores sociais apropriados e viáveis, além de divergências metodológicas (EC-JCR, 2010; TRAVERSO et al., 2012).

Custo do Ciclo de Vida (CCV)

O CCV corresponde ao pilar econômico da ASCV na medida em que permite avaliar o desempenho econômico em função dos custos financeiros incorridos ao longo do ciclo de vida completo de bens de consumo e serviços (HUNKELER et al., 2008). Pode ser utilizado como ferramenta de planejamento e otimização; para identificação de hotspots; e para subsidiar uma análise de viabilidade econômica (RÖDGER et al., 2018). Seu alinhamento com a metodologia da ACV clássica se dá, sobretudo, pela compatibilização das fronteiras do sistema, unidade funcional e etapas metodológicas. Mesmo já sendo utilizado por parte significativa da indústria, o CCV não dispõe ainda de um roteiro padronizado e amplamente reconhecido no âmbito da ASCV. O que mais se aproxima disso é a metodologia oferecida por Hunkeler et al. (2008), a qual é fruto de esforços envidados pela dupla de trabalho UNEP/SETAC (RÖDGER et al., 2018).

METODOLOGIA EMPREGADA NA AVALIAÇÃO DOS MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

Para avaliar e comparar a sustentabilidade das tecnologias fotovoltaicas de mono-Si e filme fino de CdTe (Tabela 1), o presente artigo lança mão de uma abordagem de ciclo de vida conforme a estrutura e requisitos metodológicos fornecidos pelas normas ISO 14.040 (ISO, 2006a) e 14.044 (ISO, 2006b). Assim, é conduzida uma avaliação dos seus desempenhos ambiental, social e econômico associados a geração de 1 kWh de energia elétrica dentro de um contexto nacional.

Tabela 1: Características principais dos módulos fotovoltaicos.

Características principais	Tecnologia solar fotovoltaica	
	Mono-Si	Filme fino de CdTe
Eficiência ^a	16,4 %	13,7 %
Degradação ^b	0,36 %/ano	0,40 %/ano
Capacidade instalada	1,0 kW	1,0 kW
Área	6,11 m ²	7,89 m ²
Vida útil	25 anos	25 anos

Fontes: ^aSystem Advisor Model (SAM) (BLAIR et al., 2014); ^bJordan e Kurtz (2013).

Durante o período de vida útil de 25 anos, uma manutenção mínima e uma taxa de degradação para cada uma das tecnologias são levados em conta. As informações referentes aos fluxos de entrada e de saída dos processos correspondem a dados secundários provenientes da base de dados Ecoinvent 3.0 (FRISCHKNECHT et al., 2007). Tais informações foram, quando necessário e possível, modificadas de modo a melhor refletir o contexto brasileiro. Os resultados referentes as dimensões ambiental e social foram obtidos junto ao software SimaPro por meio do método IMPACT 2002+ (JOLLIET et al., 2003), enquanto aqueles relativos à dimensão econômica calculados com base na literatura especializada disponível (ver Tabela 2).

Tabela 2: Principais fontes de dados por dimensão da sustentabilidade.

Dimensões da sustentabilidade	Fontes
Ambiental	Ecoinvent database (FRISCHKNECHT et al., 2007); Stolz et al. (2017).
Social	
Econômica	Horowitz et al. (2016); Jordan e Kurtz (2013); Sundaram et al. (2016).

Neste artigo, foi considerado que as células mono-Si são fabricadas na China. Em seguida, processadas e montadas no Brasil para formar um módulo fotovoltaico. Já as células de filme fino de CdTe são produzidas e montadas em módulos fotovoltaicos nos Estados Unidos. Deste modo, o traslado marítimo necessário para a exportação de células e módulos

fotovoltaicos a partir dos seus países de origem até o Brasil também foi considerado.

No seu fim de vida, é fundamental que módulos fotovoltaicos sejam destinados para reciclagem (POORTMANS e

ARKHIPOV, 2006). Deste modo, este artigo considera a reciclagem dos materiais quando do fim de vida dos módulos fotovoltaicos, tais como vidro, cobre, cádmio e telúrio, segundo uma taxa de coleta de 65% e uma taxa de recuperação de material de 90% (MARWEDE e RELLER, 2012; STOLZ et al., 2017). Na avaliação dos módulos fotovoltaicos, não são considerados o *balance of systems* (BOS), a conexão com a rede de distribuição, nem os transportes a nível nacional.

No que diz respeito aos indicadores de sustentabilidade considerados, os módulos fotovoltaicos são avaliados segundo um total de seis indicadores, sendo um par atribuído a cada dimensão da sustentabilidade (Tabela 3). Iniciando pela dimensão ambiental,

destacamos que, embora a ausência de emissões de GEE durante a operação da tecnologia fotovoltaica seja sua característica mais importante (CUCCHIELLA e

D'ADAMO; ROSA, 2015), o lançamento destes gases na atmosfera e outros impactos ambientais ocorrem em outras etapas da sua cadeia de valor. Por exemplo, a extração de recursos naturais e a localização de instalações industriais podem causar danos ao solo e aos ecossistemas. Os poluentes emitidos na produção de módulos

fotovoltaicos podem alcançar o abastecimento de água e cadeias alimentares, afetando diversas formas de vida. Assim, os indicadores ambientais selecionados correspondem aqueles normalmente considerados em estudos de ACV e calculados de acordo com o método IMPACT 2002+ (JOLLIET et al., 2003), são eles:

1) *Qualidade do ecossistema*: leva em consideração os impactos sobre o ambiente natural. É expresso em $\text{PDF}\cdot\text{m}^2\cdot\text{y}$ que representa a fração de espécies desaparecidas em 1 m^2 de superfície terrestre dentro de um período de um ano (JOLLIET et al., 2003).

2) *Aquecimento global*: é frequentemente empregado como um indicador relativo às mudanças climáticas em estudos de ACV que tratam da energia solar fotovoltaica (ARDENTE et al., 2015). É expresso em termos de CO_2 equivalente ($\text{CO}_{2\text{eq}}$).

Com relação a dimensão social, o presente artigo se concentra sobre a saúde coletiva e o acesso à recursos na medida em que os mesmos são essenciais para a garantia do bem-estar humano. Assim, os indicadores sociais selecionados têm como base o método IMPACT 2002+ (JOLLIET et al., 2003) e estão listados a seguir.

1) *Longevidade e saúde humana*: é utilizado o indicador *disability-adjusted life years* (DALY) que é medido em anos e caracteriza a gravidade da doença, levando em consideração tanto a mortalidade quanto a morbidade (JOLLIET et al., 2003).

2) *Equidade intergeracional*: tendo em vista que algumas das questões intergeracionais mais importantes incluem o esgotamento de recursos exauríveis (KAPLAN et al., 2017; SANTOYO-CASTELAZO e AZAPAGIC, 2014), tais questões são tratadas por meio do esgotamento de recursos minerais e energéticos de origem fóssil. É medido em termos da quantidade de energia, em Megajoule (MJ), que é extraída

ou necessária para explorar um recurso (JOLLIET et al., 2003).

Por fim, no que diz respeito aos indicadores econômicos, são levados em conta apenas os custos internos decorridos ao longo do ciclo de vida dos módulos fotovoltaicos sobre o ponto de vista do empreendedor. Sob esta perspectiva, os dois indicadores considerados são:

1) *Período de retorno do investimento*: é tido como um dos principais fatores de viabilidade econômica de um sistema fotovoltaico. Representa a rapidez em termos temporais com que o investimento inicial pode ser recuperado (VAN SARK et al., 2017).

2) *Custo nivelado de energia*: é talvez a métrica mais comumente utilizada para análise econômica de sistemas fotovoltaicos. Fornece o custo médio da geração de energia elétrica ao longo da vida útil do sistema (VAN SARK et al., 2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados obtidos, a tecnologia fotovoltaica de filme fino de CdTe apresentou o melhor desempenho ambiental nas duas categorias de impactos consideradas (*Qualidade do ecossistema* e *Aquecimento global*). Para ambas as opções tecnológicas, a etapa de produção foi dominante. No que diz respeito mais especificamente a categoria relativa ao *Aquecimento global*, o módulo fotovoltaico de mono-Si está associado a $40\text{ gCO}_{2\text{eq}}/\text{kWh}$, enquanto o de filme fino de CdTe a $11\text{ gCO}_{2\text{eq}}/\text{kWh}$.

Analogamente a dimensão ambiental, a tecnologia fotovoltaica de filme fino de CdTe se revelou como aquela de melhor desempenho social. Cabe mencionar que ao requisitar o emprego de materiais tóxicos (Cd e Te), a opção de filme fino dominou, no entanto, os parâmetros relativos a cancerígenos da categoria de impacto *Longevidade e saúde humana* (ver Tabela 3).

Tabela 3: Relação e detalhamento dos indicadores de sustentabilidade.

Indicadores	Unidade	Parâmetros	Referências ^a
<i>Ambiental</i>			
Qualidade do ecossistema	PDF·m ² ·y	Ecotoxicidade aquática	Li et al. (2018); Santoyo-Castelazo e Azapagic (2014); Traverso et al. (2012)
		Acidificação/Eutrofização aquática	
		Ecotoxicidade terrestre	
		Acidificação/Eutrofização terrestre	
Aquecimento global	kg CO _{2eq.}	Potencial de aquecimento global	Liu et al. (2015); Santoyo-Castelazo e Azapagic (2014); Traverso et al. (2012)
<i>Econômico</i>			
Período de retorno do investimento	Anos	Tempo necessário para recuperar os custos de investimento dos módulos fotovoltaicos	Li et al. (2018); Smets et al. (2016); Tiwari et al. (2016)
Custo nivelado de energia	R\$	Custo da energia gerada ao longo da vida útil dos módulos fotovoltaicos	Bianchini et al. (2016); Li et al. (2018); Santoyo-Castelazo e Azapagic (2014)
<i>Social</i>			
Longevidade e saúde humana	DALY	Cancerígenos	Li et al. (2018); Santoyo-Castelazo e Azapagic (2014); Traverso et al. (2012)
		Não-cancerígenos	
		Respiratórios orgânicos e inorgânicos	
		Radiação ionizante	
Equidade intergeracional	MJ	Depleção da camada de ozônio	Li et al. (2018); Santoyo-Castelazo e Azapagic (2014); Traverso et al. (2012)
		Uso de energia não renovável	
		Extração de minerais	

Nota: ^aSe refere a estudos que empregaram os respectivos indicadores de sustentabilidade.

Os resultados relativos à categoria de impacto *Equidade intergeracional* vão ao encontro de resultados e relatos da literatura especializada, na qual a opção mono-Si requer, via de regra, duas vezes mais recursos minerais do que o filme fino de CdTe.

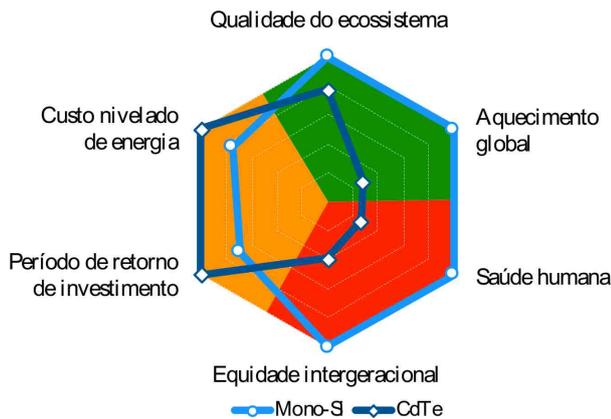
Com relação aos seus desempenhos na dimensão econômica, a tecnologia fotovoltaica de mono-Si não só requer um menor período de geração de energia elétrica para compensar os custos financeiros (em

outras palavras, *Período de retorno de investimento*) como dispõe do menor Custo nivelado de energia quando comparada com a tecnologia de filme fino de CdTe.

Adotando pesos iguais para os indicadores considerados, é possível plotar os desempenhos de ambas as tecnologias sob um formato gráfico de modo a subsidiar a interpretação dos resultados, conforme ilustrado pela Figura 2. Quanto mais próximo das extremidades do gráfico (valor igual 1,0)

pior é o desempenho da tecnologia com relação ao respectivo indicador. Assim, observamos que a opção filme fino de CdTe parece ser aquela relativamente menos impactante, sendo, portanto, mais sustentável quando comparada com o mono-Si.

Figura 2: Ilustração do desempenho dos módulos fotovoltaicos em termos de sustentabilidade.



Fonte: Elaboração própria.

CONCLUSÕES

Considerando que a atual transição energética rumo as fontes renováveis de energia deve atender, além dos predominantes critérios econômicos, critérios de relevância social e prudência ecológica, o presente artigo empregou a ASCV com o intuito de comparar os desempenhos ambiental, social e econômico de dois tipos de módulos fotovoltaicos, mono-Si e filme fino de CdTe. Seus resultados indicaram um melhor desempenho ambiental e social para o filme fino de CdTe, enquanto que o mono-Si se destacou nos critérios econômicos. Vale ressaltar que diferentes considerações entre estudos sobre a geração de energia a partir de tecnologias solar fotovoltaica, tais como diferentes fronteiras de sistemas, podem acarretar variações significativas nos resultados da ASCV.

De um modo geral, apesar de se caracterizar como uma ferramenta incipiente que carece ainda de uma metodologia padronizada e amplamente aceita, a ASCV se mostrou como um recurso valioso para uma análise mais holística e com um elevado

potencial em apoiar a tomada de decisão do setor energético orientada pela sustentabilidade. Cabe ainda ressaltar que o presente ensaio deve ser aprimorado de modo a cobrir outras questões de sustentabilidade, considerar sistemas fotovoltaicos em toda a sua completude, expandir a análise para outras tecnologias fotovoltaicos e aprimorar a etapa de interpretação de resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARDENTE, Fulvio; CELLURA, Maurizio; LONGO, Sonia; MISTRETTA, Marina. Life Cycle Assessment of Solar Technologies. In: DEWULF, J; MEESTER, S; ALVARENGA, R (eds.). Sustainability Assessment of Renewables-Based Products. West Sussex: John Wiley & Sons, 2015. p. 241-258.

BIANCHINI, Augusto; GAMBUTI, Michele; PELLEGRINI, Marco; SACCANI, Cesare. Performance analysis and economic assessment of different photovoltaic technologies based on experimental measurements. *Renewable Energy*, v. 85, p. 1-11, 2016.

BLAIR, Nate; DOBOS, Aron P; FREEMAN, Janine; NEISES, Ty; WAGNER, Michael; FERGUSON, Tom; GILMAN, Paul; JANZOU, Steven. System advisor model, SAM. NREL Report No. TP-6A20-61019, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, no. February, 2014.

BORTOLINI, Camille. A guerra das terras-raras vai acontecer? – Mineração estratégica no coração do conflito comercial sino-americano. *Le Monde Diplomatique*, n. 157, São Paulo, 2020. Disponível em: <https://diplomatique.org.br/a-guerra-das-terras-raras-vai-acontecer/>.

BRASIL. Balanço Energético Nacional 2019. Empresa de Pesquisa Energética, 2020. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-479/topico-528/BEN2020_sp.pdf.

CUCCHIELLA, Federica; D'ADAMO, Idiano; ROSA,

Paolo. End-of-Life of used photovoltaic modules: A financial analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 47, p. 18-31, 2015.

EC-JRC. International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance. EUR 24378 EM. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010. Disponível em: <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/euro-scientific-and-technical-research-reports/international-reference-life-cycle-data-system-ilcd-handbook-general-guide-life-cycle>.

ELKINGTON, John. *Cannibals with forks: The triple bottom line of sustainability*. Gabriola Island, BC; Stony Creek, CT: New Society Publishers, 1998.

FRISCHKNECHT, Rolf; JUNGBLUTH, Niels; ALTHAUS, Hans-jörg; DOKA, Gabor; DONES, Roberto; HECK, Thomas; HELLWEG, Stefanie; HISCHIER, Roland; NEMECEK, Thomas; REBITZER, Gerald; SPIELMANN, Michael; WERNET, Gregor. Ecoinvent Centre. Swiss Centre for Life Cycle Inventories. *Ecoinvent: Overview and Methodology*. Ecoinvent Report No. 1, 2007. Disponível em: https://www.ecoinvent.org/files/200712_frischknecht_jungbluth_overview_methodology_ecoinvent2.pdf.

HOROWITZ, Kelsey A.W.; FU, Ran; WOODHOUSE, Michael. An analysis of glass-glass CIGS manufacturing costs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 154, p. 1-10, 2016.

HUNKELER, David; LICHTENVORT, Kerstin; REBITZER, Gerald. *Environmental Life Cycle Costing*. Boca Raton: CRC Press, 2008.

IEA. *World Energy Outlook 2020*. International Energy Agency, 2020.

ISO. ISO 14040: Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework. International Organization for Standardization, 2006a.

ISO. ISO 14044: Environmental management -

Life Cycle Assessment - Requirements and Guidelines. International Organization for Standardization, 2006b.

JOLLIET, Olivier; MARGNI, Manuele; CHARLES, Raphaël; HUMBERT, Sébastien; PAYET, Jérôme; REBITZER, Gerald; ROSENBAUM, Ralph. *IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology*. *International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 8, n. 6, 324, 2003.

JORDAN, Dirk; KURTZ, Sarah. Photovoltaic degradation rates - An Analytical Review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 21, n. 1, p. 12-29, 2013.

KAPLAN, Matthew; SANCHEZ, Mariano; HOFFMAN, Jaco. *Intergenerational Strategies for Sustaining Strong Communities*. Cham: Springer International Publishing, 2017.

KLOEPFFER, Walter. Life cycle sustainability assessment of products. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 13, n. 2, p. 89-95, 13 Mar. 2008.

LAURENT, Alexis; ESPINOSA, Nieves; HAUSCHILD, Michael Z. LCA of Energy Systems. In: HAUSCHILD, M; ROSENBAUM, R; OLSEN, S (eds.). *Life Cycle Assessment: Theory and Practice*. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 633-668.

LI, Tianqi; ROSKILLY, Anthony Paul; WANG, Yaodong. Life cycle sustainability assessment of grid-connected photovoltaic power generation: A case study of Northeast England. *Applied Energy*, v. 227, p. 465-479, Oct. 2018.

LIU, Xiaowei; KENT HOEKMAN, S.; ROBBINS, Curt; ROSS, Peter. Lifecycle climate impacts and economic performance of commercial-scale solar PV systems: A study of PV systems at Nevada's Desert Research Institute (DRI). *Solar Energy*, v. 119, p. 561-572, 2015.

MARWEDE, Max; RELLER, Armin. Future recycling flows of tellurium from cadmium telluride photovoltaic waste. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 69, p. 35-49, 2012.

MOLTESEN, Andreas; BJØRN, Anders. LCA and

- sustainability. In: HAUSCHILD, M; ROSENBAUM, R; OLSEN, S (eds.). *Life Cycle Assessment: Theory and Practice*. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 43-55.
- PAVLOVIC, Tomislav; TSANKOV, Plamen Ts.; CEKIĆ, Nikola Dj.; RADONJIĆ MITIĆ, Ivana S. Photovoltaic Solar Energy Conversion. In: PAVLOVIC, T (eds.). *The Sun and Photovoltaic Technologies*. Cham: Springer International Publishing, 2020. p. 45-193.
- PITRON, Guillaume. *La guerre des métaux rares: La face cachée de la transition énergétique et numérique*. Paris: Les Liens Qui Libèrent, 2018.
- POORTMANS, Jef; ARKHIPOV, Vladimir. *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.
- RAMOS, Camila; RUIZ, Eduardo Tobias Neme Fernandes; BICALHO, Fábio Weikert; BARBOSA, Juliana Moraes; BARROS, Luísa Valentim; RABASSA, Marília Martins Múffalo. *Cadeia de Valor da Energia Solar Fotovoltaica no Brasil. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE)*, 2018. Disponível em: <https://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/estudo%20energia%20fotovoltaica%20-%20baixa.pdf>.
- RICHHARIYA, Geetam; KUMAR, Anil; SAMSHER. Solar cell technologies. In: GORJIAN, S; SHUKLA, A (eds.). *Photovoltaic Solar Energy Conversion*. London: Elsevier, 2020. p. 27-50.
- RÖDGER, Jan-Markus; KJÆR, Louise Laumann; PAGOROPOULOS, Aris. Life Cycle Costing: An Introduction. In: HAUSCHILD, H; ROSENBAUM, R; OLSEN, S (eds.). *Life Cycle Assessment: Theory and Practice*. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 373-399.
- SANTOYO-CASTELAZO, Edgar; AZAPAGIC, Adisa. Sustainability assessment of energy systems: Integrating environmental, economic and social aspects. *Journal of Cleaner Production*, v. 80, p. 119-138, 2014.
- SMETS, Arno HM; JÄGER, Klaus; ISABELLA, Olindo; SWAAIJ, René ACMM van; ZEMAN, Miro. *Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*. Cambridge: UIT Cambridge, 2016.
- STOLZ, Philippe; FRISCHKNECHT, Rolf; WAMBACH, Karsten; SINHA, Parikhit; HEATH, Garvin. Life cycle assessment of current photovoltaic module recycling. Report IEA-PVPS T12-13:2018. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2017. https://iea-pvps.org/wp-content/uploads/2020/01/Life_Cycle_Assesment_of_Current_Photovoltaic_Module_Recycling_by_Task_12.pdf.
- SUNDARAM, Senthilarasu; BENSON, David; MALLICK, Tapas Kumar. *Solar Photovoltaic Technology Production: Potential Environmental Impacts and Implications for Governance*. London: Academic Press, 2016.
- TIWARI, G. N.; TIWARI, Arvind; SHYAM. *Handbook of Solar Energy: Theory, Analysis and Applications*. Singapore: Springer Singapore, 2016.
- TRAVERSO, Marzia; ASDRUBALI, Francesco; FRANCIÀ, Annalisa; FINKBEINER, Matthias. Towards life cycle sustainability assessment: an implementation to photovoltaic modules. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 17, n. 8, p. 1068-1079, 16 Sep. 2012.
- U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. U.S. Department of Energy: Critical materials strategy. 2012. Disponível em: https://www.energy.gov/sites/prod/files/piprod/documents/cms_dec_17_full_web.pdf.
- UNEP/SETAC LIFE CYCLE INITIATIVE. Guidelines for Social Life Cycle Assessment of Products. 2009. Disponível em: <https://www.lifecycleinitiative.org/wp-content/uploads/2012/12/2009%20-%20Guidelines%20for%20sLCA%20-%20EN.pdf>.
- VAN SARK, Wilfried; REINDERS, Angèle; VERLINDEN, Pierre; FREUNDLICH, Alexandre. *Photovoltaic Solar Energy From Fundamentals to Applications. Technological Learning in the Energy Sector*, v. 5, 2017.



Competitive adsorption of Cr(III) and Cr(VI) by sugarcane bagasse magnetic nanocomposite in water matrix: A pH study.

Adsorção competitiva de Cr(III) e Cr(VI) por bagaço de cana-de-açúcar nanomodificado magneticamente em meio aquoso: Um estudo de pH.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.944>

Gabriela Zutin Beretta - Universidad Federal de São Carlos - UFSCar, Campus Araras -SP <https://orcid.org/0000-0002-9883-8519>

Thais Eduarda Abilio - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Campus Araras - SP <https://orcid.org/0000-0002-0870-9327>

Leticia Gabriel - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Campus Araras - SP <https://orcid.org/0000-0001-9235-0849>

Geórgia Labuto - Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, Campus Diadema - SP <https://orcid.org/0000-0002-5403-8974>

Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho - UFSCar - Universidade Federal de São Carlos, Campus Araras <https://orcid.org/0000-0002-3819-941X>

RESUMO: A biossorção é um processo ecologicamente correto, com baixo custo, alta rapidez e eficiência na remoção de contaminantes, entre os quais, o cromo se destaca em razão de suas diversas aplicações industriais. Por seus efeitos adversos e pela grande quantidade de efluentes industriais contendo cromo, novas técnicas são propostas para a descontaminação de ambientes aquáticos. Dessa forma, esse trabalho propõe utilizar um biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar, resíduo da indústria sucroalcooleira, na forma *in natura* (SB) e nanomodificado (SB-NP), para avaliar a capacidade de remoção de cromo, nas formas mais abundantes, Cr(III) e Cr(VI), em matrizes aquosas. O potencial de descontaminação de águas por estes materiais é avaliado em processo por batelada, investigando-se a sorção dos íons Cr(III) e Cr(VI) de forma monoelementar e competitiva, em função do pH, por Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS) e Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível (UV/Vis). Na sorção individual, o melhor resultado de Cr(VI) para SB e SB-NP ocorreu em pH 1, com remoção de 85 e 84% deste contaminante, respectivamente. Para a sorção de Cr(III), o valor de melhor pH de sorção foi 6, atingindo-se remoção de 60% e 40% para SB e SB-NP, respectivamente. Na sorção simultânea, a maior eficiência de remoção foi obtida em pH 4, com remoção de 27% para SB e 52% para SB-NP. Em função do pH, o Cr(III) e Cr(VI) podem ser oxidadas ou reduzidas, o cromo hexavalente pode ser reduzido a Cr(III) devido à oxidação da matéria orgânica na superfície do biossorvente.

Palavras-chave: Biossorvente. Nanomodificação. Descontaminação de água. Sorção.

ABSTRACT: Biosorption is an eco-friendly process with low cost, high speed, and efficiency in removing contaminants, among which chromium stands out due to its various industrial applications. Due to its adverse effects and the large number of industrial effluents containing chromium, new techniques have been proposed to decontaminate aquatic environments. The present work proposes to use sugarcane bagasse as a biosorbent, a residue from the sugar and alcohol industry, *in natura* (SB) and nanomodified (SB-NP), in order to evaluate the chromium removal capacity, in their most abundant forms, Cr(III) and Cr(VI), in aqueous matrices. The potential of these materials in water decontamination is evaluated in a batch process to investigate the effect of pH individual or competitive sorption of Cr(III) and Cr(VI) ions. Chromium was determined by Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) or Ultraviolet-Visible Molecular Absorption Spectrophotometry (UV/VIS). In the individual sorption of these metal ions, the best Cr(VI) result for SB and SB-NP occurred at pH 1, with the removal of 85 and 84% of this contaminant, respectively. For Cr(III) sorption, the best sorption pH value was 6, reaching up to 60% and 40% removal for SB and SB-NP, respectively. In simultaneous studies, the highest removal efficiency was obtained at pH 4, with the removal of 27% and 52% for SB and SB-NP, respectively. Depending on the pH, Cr(III) and Cr(VI) may change their oxidation state, and hexavalent chromium can be reduced to Cr(III) due to the oxidation of organic matter on the surface of the biosorbent.

Keywords: Biosorbent. Nanomodification. Water decontamination. Sorption.

INTRODUCTION

The use of biomasses as biosorbents becomes advantageous due to their abundance, high sorption capacity for cationic and anionic species, and low cost (Milani et al., 2018a). A promising adsorbent has many active sites available for interaction with substances under analysis (Milani et al., 2018a; Silva et al., 2014). The sites are places where adsorption occurs and are formed by one or more functional chemical groups (Moreira, 2010). The performance in the sorption of a metal ion by the biosorbent involve parameters such as the presence of competing ions, the adsorbent nature and surface area, temperature, pH, and the ion concentration (Silva et al., 2014).

The compounds most used in the adsorption of metal ions include secondary products of the industry, such as fungi, algae, bacteria, plants, and animals (Labuto and Carrilho, 2016). Sugarcane bagasse is a fibrous residue formed by several components, including cellulose, hemicelluloses, and lignin, ashes, and a small number of extracts that show strong attractive force for the connection with these ions (Milani, 2017). This material is formed by functional groups such as carboxylic acids, alcohols and exhibits great affinity for metal ions (Sarker et al., 2017). In addition to these favorable characteristics, there are large quantities of this waste in Brazil, therefore having a low cost (Silva, 2017). Currently, in order to reduce costs and environmental impacts, SB has been studied as a potential adsorbent in their products *in natura* and modified forms (Carvalho et al., 2020; Abilio et al., 2021; Milani et al., 2018a; Milani et al., 2018b; Do Carmo Ramos et al., 2016).

Nanotechnology has application in the decontamination of the environment due to its high chemical reactivity. However, it is rarely applied in contaminated fluid media (Paschoalino et al., 2010). Thus, a new area has emerged, which combines nanotechnology with biosorption, which can be an alternative

to leverage the bioeconomy, producing hybrid materials with their characteristics and more suitable for specific uses (Labuto and Carrilho, 2016).

Chromium is a transition metal with several oxidation states, and Cr(III) and Cr(VI) are the most abundant and stable. In trivalent form, it is not toxic, being essential for human metabolism, as it acts on the metabolism of lipids, glucose, and proteins. In contrast, in the hexavalent form, it is highly oxidizing, toxic, and carcinogenic. However, Cr(VI) is quickly reduced to Cr(III) by reducing agents or organic compounds (Pina, 2011). Due to Cr(VI) toxicity, redox speciation of chromium has become essential for adequate environmental monitoring.

This work aimed to evaluate the potential of SB and SB-NP as efficient biosorbents for the removal of Cr(III) and Cr(VI), a sustainable alternative in the decontamination of aquatic environments, with a low cost for using waste from local alcohol industries.

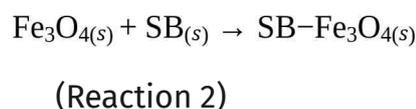
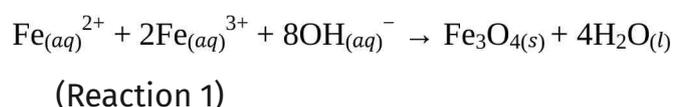
MATERIAL AND METHODS

Preparation of *in natura* (SB) and magnetic nanomodified sugarcane bagasse (SB-NP)

Firstly, sugarcane bagasse from agroindustrial waste was washed with distilled and deionized water to remove particulate solids and impurities and was dried in an oven at 50°C. The resulting material was ground to 1 mm particle size and used as an *in natura* biosorbent and to prepare the nanocomposite SB-NP.

For the synthesis of magnetic nanoparticles (NP), the coprecipitation method was used. It consists of mixing FeCl₂ and FeCl₃ solutions, in an acidic medium, in a 1:2 molar ratio, under constant agitation. Then, 0.7 mol/L NH₄OH solution was slowly added to obtain the magnetite (Reaction 1). The synthesis of the SB-NP nanocomposite was

performed by adding SB into the NP suspension at 5:1 SB:NP ratio and kept under heating at 80°C for 30 min. The resulting magnetic nanocomposite (SB-NP) (Reaction 2) was washed with distilled deionized water to remove excess reagents (Labuto et al., 2018; Alomá et al., 2013; Carvalho et al. 2020; Abilio et al. 2021). The materials SB and SB-NP were tested for their effectiveness in the process of Cr(III) and Cr(VI) sorption under different pH.



Determination of pH at the point of zero charge

The pH at the point of zero charge (pH_{PZC}) was determined using 100 mg of SB or SB-NP and 10 mL of 0.1 mol/L NaCl solution at initial pH values ranging from 2 to 12, adjusted with 0.1 mol/L HCl or NaOH. This resulting solution was kept under stirring for 24h in an incubator shaker at 185 rpm. The pH value corresponding to the pH_{PZC} was determined by the graphical representation of the initial pH variation as a function of the final pH. After determining the pH_{PZC} , the best pH range for sorption was assessed. After determining the pH_{PZC} , the best pH range for sorption was assessed. (Abilio et al., 2021; Pina, 2011).

Sorption pH assessment and chromium species determination

The sorption pH was assessed by mixing 100 mg of *in natura* (SB) or nanomodified (SB-NP) biomass with 10 mL of 10 mg/L Cr solutions [a 5 mg/L Cr(III) + solution Cr(III) and 5 mg/L Cr(VI)], previously adjusted at a pH range of 1 to 6, under constant agitation at 185 rpm for 10 minutes. The supernatants were analyzed by Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) (AAAnalyst 400,

PerkinElmer, USA) to determine total Cr, employing a calibration curve of 1.0 to 6.0 mg/L Cr. The FAAS operational conditions were: acetylene flow rate (3.3 L/min), nebulizer flow (5.0 L/min), air (10.0 L/min), and nebulizer flow rate (2.0 L/min). Chromium was determined employing a Cr cathode lamp at 357.87 nm. The assays were performed in triplicate.

Chromium(VI) was determined as a Cr(VI)-diphenylcarbazide (DPC) red-violet complex analyzed by Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV/Vis) (Genesys, 10S, Thermo Fisher Scientific, USA) at 540 nm, employing a calibration curve of 1.0 to 6.0 mg/L Cr(VI). Cr(III) was determined in the competitive tests by subtracting Cr(VI) contents from the total Cr contents quantified by FAAS since it does not react with DPC.

Results and Discussion

Preparation of magnetite nanoparticles (NP) and sugarcane bagasse nanocomposites (SB-NP)

The aim of impregnating SB with nanoparticles is to allow the biomass to acquire paramagnetic properties, allowing the material to be removed by a magnetic field such as a magnet after being applied for remediation in an aqueous medium and thus use on an industrial scale. Magnetite has unique intrinsic properties. Its structural shape is cubic, and magnetite crystals have a high inverted polarity, allowing this to be considered one of the nanoparticles with the highest magnetic values (Abilio et al., 2021; Carvalho et al., 2020).

Determination of pH at the point of zero charge and sorption pH assessment

The pH_{PZC} indicates the pH at which the surface charge of the biosorbent is electrically zero. When present at a pH below the pH_{PZC} , the material is positively charged; however, if

the solution is at a pH higher than the pH_{PZC} , the charges on the material surface will be negative. Therefore, this assessment makes it possible to predict the surface charges and obtain more satisfactory conditions for the adsorption process (Bakatula et al., 2018).

The pH_{PZC} was calculated from the arithmetic mean of pH values that remained constant. The pH_{PZC} for SB and SB-NP was 6.1 and 5.8, respectively (Abilio et al., 2021). Below these pH values, the biosorbents surface exhibits positive charges, which would favor the sorption of Cr(VI). With pH above pH_{PZC} , the material's surface is negatively charged and is attracted to positive chromium species. Figure 1 shows the graphs of initial versus final pH values used to determine the pH_{PZC} of SB and SB-NP.

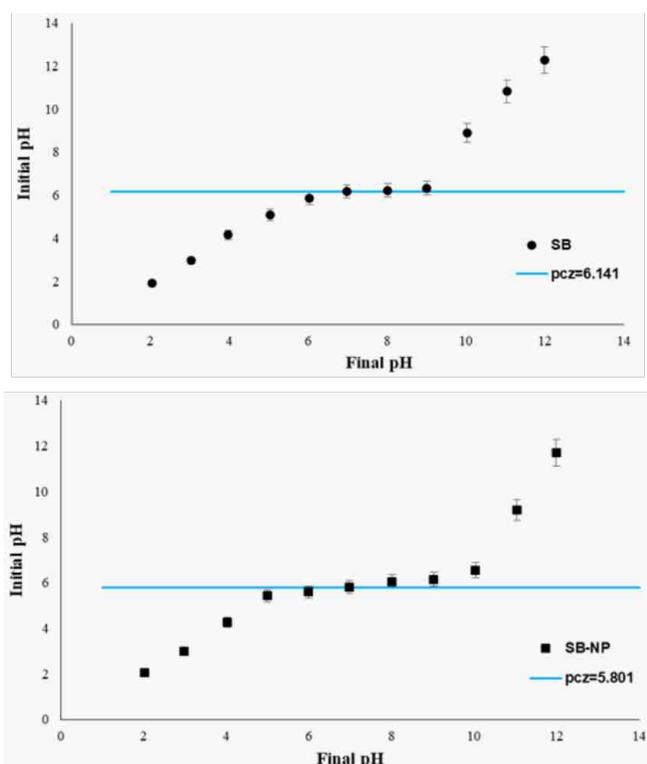


Figure 1: Point of zero charge (pH_{PZC}) of *in natura* (A) SB and the nanocomposite (B) SB-NP, using 10 mg of the biosorbent with 10 mL of 10 mg/L Cr(VI) solution, $n = 3$.

Chromium determination by UV/Vis

Total Cr in the supernatants from each biosorbents essay was determined by FAAS. Chromium (VI) was quantified by UV/Vis, at 540

nm, by forming a red-violet Cr(VI)-diphenylcarbaid complex. In the UV-Vis analysis, the analytical curve of 1 to 6 mg/L Cr(VI) and calculations performed according to the Lambert-Beer equation to quantify Cr(VI) in the supernatant. Figure 2 depicts the Cr(VI)-diphenylcarbaid red-violet complex formation using a bielement solution of 5mg/L Cr(III) and 5mg/L Cr(VI) at a pH range of 1 to 6.

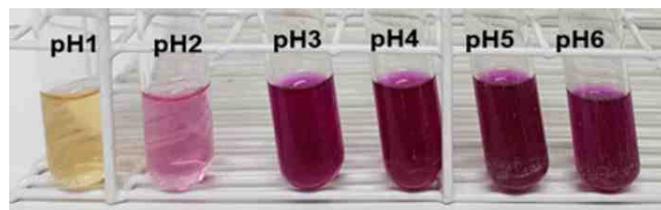


Figure 2: Illustration of the reaction of Cr(VI), remaining in the supernatants, and DPC, after Cr sorption in 5 mg/L of Cr(III) + 5 mg/L of Cr(VI) solution, at pH 1 to 6.

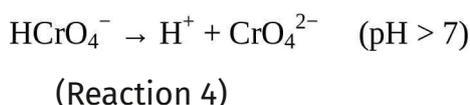
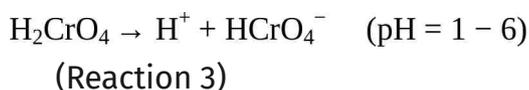
Effect of pH on the sorption of chromium

This difference depends on the pH of the solution, the total Cr concentration, and the presence of oxidizing and reducing compounds, as there is a competition between hydrogen ions and metal ions to bind to the functional groups of the nanocomposite by electrostatic attraction between adsorbent and adsorbed.

At very low pH values, there is a high concentration of H^+ ions, which neutralizes the negative charge surface of the adsorbent. In contrast, in higher pH values, the concentration of OH^- increases. The total charge on the adsorbent surface becomes negative, occurring a repulsion with the negative charge of Cr(VI) species (Alomá et al., 2013). The distribution of Cr(III) and Cr(VI) is strongly dependent on the pH of the solution, the initial concentration of metal ions, and the dosage of the biosorbent.

Chromium(VI) can form several species in aquatic environments such as $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , H_2CrO_4 and $HCrO_4^-$, according to the solution pH, chromium concentration, and the presence of reducing and oxidizing agents

(Pina, 2011). Reactions 3 and 4 demonstrate the predominant species at each pH.



Since Cr(VI) is toxic while Cr(III) is harmless, the oxidation and chromium reduction relationships become important. Both species must be analyzed. There must be monitoring to obtain more accurate data and better environmental control, thus comparing the quantification of the total content of the Cr element (Matos et al., 2008).

The increase in Cr(VI) adsorption with the decrease of the pH follows two mechanisms to describe the adsorption of Cr(VI) by biosorbents. The first involves the adsorption of Cr(VI), followed by its reduction to Cr(III) due to the oxidation of organic matter, and the second suggests that the oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by the biomass is subsequently adsorbed to its surface (Yao et al., 2010). These mechanisms are not exclusive and can occur simultaneously, but both depend on the pH.

It may be implied that the nanoparticle also performs chromium sorption due to the uptake sites available on its surface. Therefore, besides the increase in SB sorption capacity, the use of NP is justified by the paramagnetic property attributed to SB to facilitate removing the contaminant-containing biosorbent from the medium (Pina, 2011).

The results obtained in the competitive adsorption of Cr(III) and Cr(VI) by the *in natura* and nanomodified biosorbent demonstrated that at low pH, the process favors the reduction of Cr(VI) to Cr(III) due to the oxidation of the organic matter in the adsorbent, in a short contact time (Pina, 2011). Figure 3 depicts the effect of pH on the sorption of chromium by SB and SB-NP, using 10 mg of the biosorbent with 10 mL solution of 10 mg/L of Cr(III), Cr(VI), and total Cr.

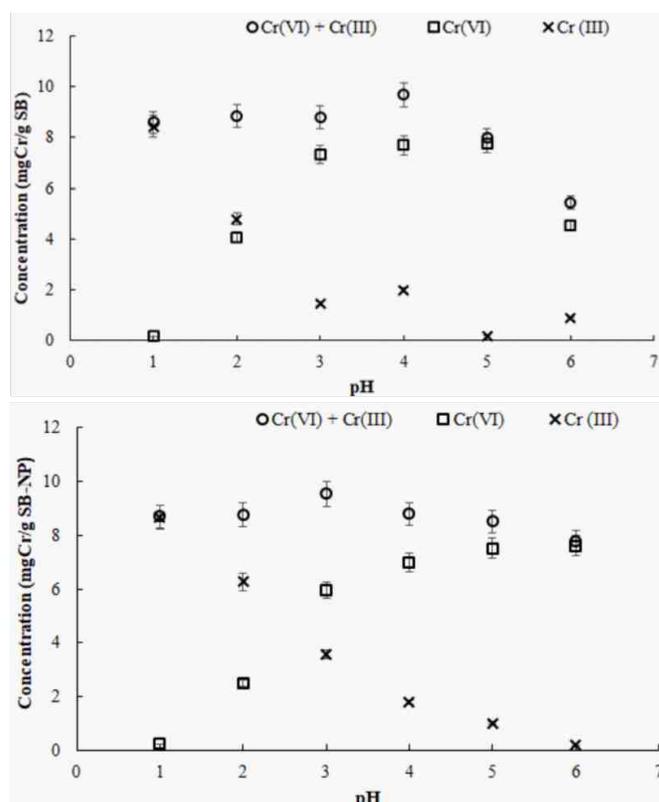


Figure 3: Effect of pH on the sorption of chromium by *in natura* (A) SB and the nanocomposite (B) SB-NP, using 10 mg of the biosorbent with 10 mL solution of 10 mg/L of Cr(III), Cr(VI), and total Cr, n = 3.

The results of Cr sorption in the mono-element solutions were assessed. Best Cr(VI) sorption was at pH 1, with a removal efficiency of 85% and 84% for SB and SB-NP, respectively. For Cr(III), sorption was more efficient at pH 6 for both SB (60%) and SB-NP (30%). For the simultaneous sorption assessment, the best results were found at pH 4, with 27% for SB and 52% for SB-NP. These findings are presented in Figure 4.

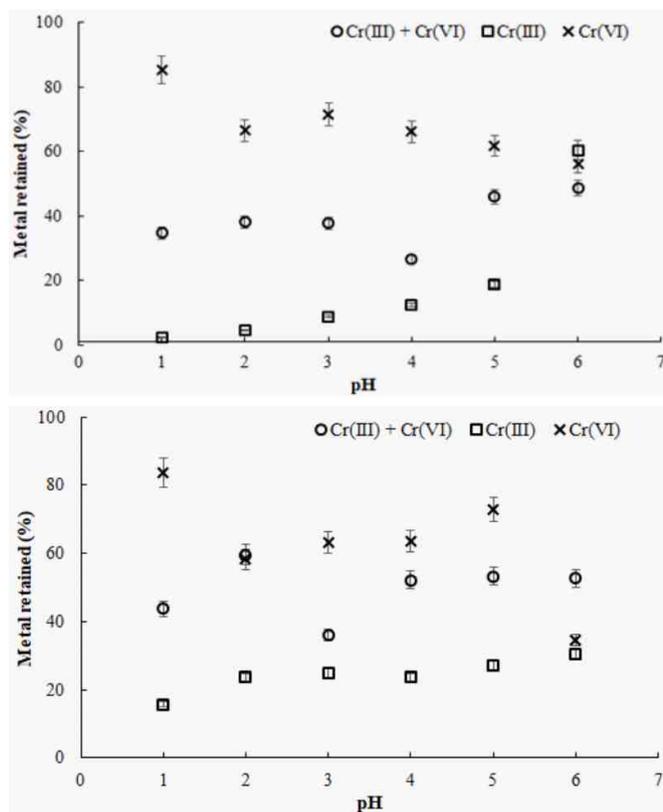


Figure 4: Effect of pH on the sorption of chromium by *in natura* (A) SB and the nanocomposite (B) SB-NP, using 10 mg of the biosorbent with 10 mL solution of 10 mg/L of Cr(III) or Cr(VI), and total Cr, n = 3.

Conclusion

According to our findings, the nanomodified sugarcane bagasse showed great potential for removing Cr(III) and Cr(VI) in an aqueous medium. The coprecipitation method promoted an efficient synthesis with low reagent consumption and operational time, and high yield, facilitating its removal in aqueous matrices. It was observed that the best sorption of Cr(VI) by SB and SB-NP, respectively, 85 and 84%, found at pH 1, improved with the pH decrease. As for Cr(III), sorption was improved at pH 6, reaching up to 60% and 40% removal for SB and SB-NP, respectively. In the simultaneous sorption studies of Cr(III) and Cr(VI), the maximum removal of 27% and 52% for SB and SB-NP, respectively, was achieved at pH 4. It was also possible to analyze the oxidation and reduction of Cr(VI) by the action of the biosorbent according to pH, with adsorption of

Cr(VI), followed by a reduction to Cr(III) due to the oxidation of organic matter.

The proposed low-cost biosorbent SB from agro-industrial waste and its magnetic nanomodified form SB-NP are promising materials for removing Cr(III) and Cr(VI) in an aqueous medium.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (104644/2020-6 and 06271-4/2016) for the scholarship provided.

Reference

- ABILIO, T. E.; SOARES, B. C.; JOSÉ, J. C.; MILANI, P. A.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Hexavalent chromium removal from water: adsorption properties of *in natura* and magnetic nanomodified sugarcane bagasse. *Environ Sci Pollut Res.* 2021. Available in: <<https://doi.org/10.1007/s11356-020-11726-8>>.
- ALOMÁ, I. C.; RODRÍGUEZ, I.; CALEROB, M.; BLÁZQUEZ, G. Biosorption of Cr⁶⁺ from aqueous solution by sugarcane bagasse. *Desalin Water Treat.* v. 52, p. 31–33. 2013. Available in: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.812521>>.
- BAKATULA, E. N.; RICHARD, D.; NECULITA, C. M.; ZAGURY, G. J. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environ Sci Pollut Res.* v. 25, n. 8, p. 7823–7833. 2018. Available in: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-017-1115-7>>.
- CARVALHO, J. T. T.; MILANI, A. P.; CONSONNI, J. L.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. *Environ Sci Pollut Res.* 2020. Available in: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-11345-3>>.
- DO CARMO RAMOS, S. N.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S. E.; GIL, L.F.; GURGEL, L. V. A. Removal of cobalt(II), copper(II), and nickel(II)

ions from aqueous solutions using phthalate-functionalized sugarcane bagasse: mono- and multicomponent adsorption in batch mode. *Ind Crop Prod*, v. 79, p. 116–130, 2016. Available in: <https://repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/6700/1/ARTIGO_RemovalCobaltCopper.pdf>.

LABUTO, G.; CARDONA, D. S.; DEBS, K. B.; IMAMURA, A. R.; BEZERRA, K. C. H.; CARRILHO, E. N. V. M.; HADDAD, P. S. Low cost agroindustrial biomasses and ferromagnetic bionanocomposites to cleanup textile effluents. *Desalination and Water Treatment*, v. 12, p. 80–89, 2018. Available in: <<https://bv.fapesp.br/pt/publicacao/151631/low-cost-agroindustrial-biomasses-and-ferromagnetic-bionanoc>>.

LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Bioremediation in Brazil: challenges to improve the development and application to boost up the bioeconomy. In: Prasad, M. N. V. *Bioremediation and Bioeconomy*. Elsevier, 569–586, 2016.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012. Available in: <https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000700026&script=sci_abstract&tlng=pt>.

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. de A.; SOUZA, G. B. de; NOGUEIRA, A. R. A. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1450–1454, 2008. Available in: <https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000600032&script=sci_abstract&tlng=pt>.

MILANI, P. A. Bagaço de cana-de-açúcar e raízes de alface empregados como biossorbentes de íons metálicos em meio aquoso. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente), Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2017. Available in: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/>

9248/MILANI_Priscila_2017.pdf?sequence=8&isAllowed=y>.

MILANI, P. A.; DEBS, K. B.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Agricultural solid waste for sorption of metal ions: part I – characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) sorption from aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 35, p. 895–35905, 2018a. Available in: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29520545>>.

MILANI, P. A.; CONSONNI, J. L.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Agricultural solid waste for sorption of metal ions, part II: competitive assessment in multielemental solution and lake water. *Environ Sci Pollut Res*, v. 25, n. 36, p. 35906–35914, 2018b. Available in: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-018-1726-7>>.

MOREIRA, D. R. Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010. Available in: <<http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/3158>>.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010. Available in: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000200033>.

PINA, F. D. de S. Tratamento de águas contaminadas com cromo(VI) por biossorção em algas marinhas. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente). Universidade do Porto, 2011. Available in: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/61695/1/000149215.pdf>>.

SARKER, T. C.; AZAM, S. M. G. G.; EL-GAWAD, A. M. A.; GAGLIONE, S. A.; BONANOMI, G. Sugarcane bagasse: a potential low-cost biosorbent for the removal of hazardous materials. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 19, n. 10, p. 2343–2362, 2017. Available in: <<https://>

www.springerprofessional.de/en/sugarcane-bagasse-a-potential-low-cost-biosorbent-for-the-removal/15109852>.

SILVA, N. M. Emprego do bagaço de cana na adsorção de metais em soluções aquosas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado Acadêmico) – Universidade Federal de São João del Rei. São João del Rei, 2017. Available in: <<https://ufsj.edu.br/portal-repositorio/File/coqui/Monografia-TCC-Natalia.pdf> >.

SILVA, J. L. B. C.; PEQUENO, O. T. B. L.; ROCHA, L. K. S.; ARAÚJO, E. C. O.; MACIEL, T. A. R. Biossorção de Metais Pesados: Uma Revisão. Revista Saúde e Ciência Online, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014. Available in: <<http://www.ufcg.edu.br/revistasaudeeciencia/index.php/RSC-UFCG/article/>>.

YAO, Q.; ZHANG, H.; WU, J.; SHAO, L.; HE, P. Biosorption of Cr(III) from aqueous solution by freeze-dried activated sludge: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Environ Sci Eng China, v. 4, n. 3, p. 286–294, 2010. Available in: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11783-010-0025-4>>.



Estudo da combustão catalítica de GLP em queimador poroso contendo perovskitas.

LPG catalytic combustion study of porous burner containing perovskite.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.949>

Kelly Oliveira - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0001-7725-5421>

Marcos Yuri Ferreira Santiago de Moraes - Universidade Estadual do Ceará/UECE <http://lattes.cnpq.br/9488923272829384>

Livia Maria de Andrade Araújo - Universidade Estadual do Ceará/UECE <http://lattes.cnpq.br/0665352957670166>

Daniel Silveira Serra - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-5172-5824>

Rita Karoliny Chaves de Lima - Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira <http://lattes.cnpq.br/5134026980035802>

Mona Lisa Moura de Oliveira - Universidade Estadual do Ceará/UECE <http://lattes.cnpq.br/8485796147369478>

RESUMO: A combustão em meios porosos tem sido uma alternativa promissora para produção de energia térmica tornando o processo mais eficiente e menos poluente. A combustão de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) em um queimador poroso melhorado cataliticamente com perovskitas ($\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ e LaCoO_3) impregnadas em esferas de alumina (Al_2O_3) foi avaliada. A fase catalítica foi sintetizada pelo método Citrato. A combustão do GLP foi estudada e os parâmetros do processo analisados (velocidade de chama, eficiência total, razão de equivalência, emissões), os parâmetros foram avaliados em meio inerte e catalítico. Ao revestir o meio poroso Al_2O_3 com catalisadores de perovskitas foi observado a redução das emissões de CO (58%) e NO (87%) na diminuição da razão de equivalência (ϕ) 0,7. O queimador teve uma eficiência total máxima de 94,31% no leito catalítico. Temperaturas são alcançadas com maiores eficiências e menores emissões de poluentes no processo de combustão com o uso de perovskitas.

Palavras-chave: Combustão, Óxidos mistos, Meios porosos, Emissões.

ABSTRACT: Combustion in porous media has been a promising alternative for the production of thermal energy making the process more efficient and low polluting. The Liquefied Petroleum Gas (LPG) combustion in a porous burner catalytically enhanced by perovskites ($\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ and LaCoO_3) impregnated in alumina spheres (Al_2O_3). The catalytic phase was synthesized by the Citrate method. The LPG combustion was studied and the process parameters were analyzed (flame speed, total efficiency, equivalence ratio, emissions), the parameters were evaluated in an inert and catalytic medium. By coating the Al_2O_3 porous medium with perovskite catalysts, a reduction in CO (58%) and NO (87%) emissions was observed in the reduction of the equivalence ratio (ϕ) 0,7. The burner had a maximum total efficiency of 94,31% in the catalytic bed. Temperatures are achieved with higher efficiencies and lower emissions of pollutants in the combustion process with the use of perovskites.

Keywords: Combustion, Mixed oxides, Porousmedia, Emissions.

INTRODUÇÃO

Combustão em meios porosos tem sido uma tecnologia bastante estudada, pois otimizam o processo de combustão, tais como altas saídas radiantes, maiores velocidades de chama, alta transferência de calor, entre a fase gás e o meio poroso, altas eficiências, capacidade e condutividade térmica do meio poroso que asseguram um processo de combustão extremamente estável em função das variações da carga térmica e baixa emissão de poluentes (GAO *et al.*, 2014; JANVEKAR *et al.*, 2018; MUJEEBU *et al.*, 2009; TIERNEY e HARRIS, 2009; TURNS, 2013; WOOD e HARRIS, 2008).

Uma ampla variedade de meios sólidos é utilizada como suporte de cerâmica e imerso em uma câmara de combustão, onde ocorre um processo de recirculação de calor que estende os limites de inflamabilidade padrão e permite a queima de misturas de combustível/ar muito pobres conservando recursos de energia e permitindo a queima de gases de baixo poder calorífico (TERRACIANO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018).

Materiais cerâmicos como Al_2O_3 são estudados devido sua alta estabilidade térmica e baixo custo onde ocorre a recirculação de calor (CHAELEK *et al.*, 2019; DEVI *et al.*, 2019; GAO; FENG; QU, 2017; LIU *et al.*, 2019). Também, na superfície dessa matriz porosa pode ser impregnado catalisadores. Desta forma, buscando aumentar a estabilidade de chama e controle da localização da chama dentro da matriz porosa (GAO *et al.*, 2014; PEREIRA, 2002; ROBAYO *et al.*, 2014).

As perovskitas são óxidos do tipo ABO_3 que se destacam devido sua atividade catalítica promissora e possuem uma alta estabilidade térmica (CUI *et al.*, 2020; ROBAYO *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2009). É um condutor eletrônico misto, condutor de íons de oxigênio com condutividade iônica, mobilidade de elétrons e comportamento redox (ZHUZ; HANG; DAI,

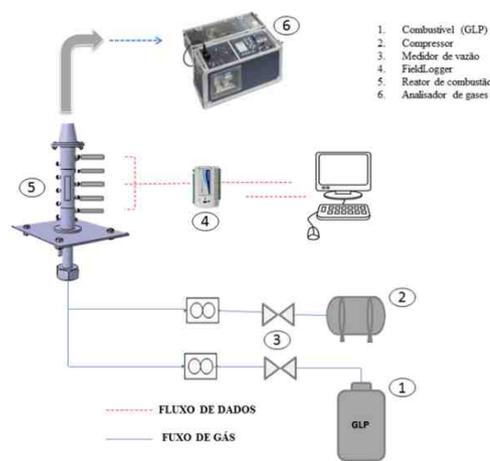
2015). São catalisadores aplicados à combustão catalítica que vêm sendo estudados, por apresentarem custo consideravelmente mais baixo e alta resistência mecânica. Uma gama de estudos tem sido realizada em relação à aplicação de perovskitas na combustão catalítica do metano (DING *et al.*, 2013; FENG; QU; GAO, 2016; TERRACIANO *et al.*, 2018; ZANG *et al.*, 2013).

Entretanto, poucos estudos relatam catalisadores do tipo perovskitas com diferentes composições na combustão de GLP em meios porosos. Diante disso, no estudo foi avaliada a combustão de GLP em um queimador poroso contendo fase catalítica de perovskita ($LaFe_{0,6}Co_{0,4}O_3$ e $LaCoO_3$) impregnadas em esferas de alumina (Al_2O_3), para determinar eficiências do processo de combustão, analisar perfis de temperatura em meio inerte e catalítico, bem como estudar as reduções de emissões dos poluentes durante a combustão.

MATERIAIS E MÉTODOS

A bancada experimental para os testes de combustão em meios porosos foi montada no LACEEMA - Laboratório de Conversão Energética e Emissões Atmosféricas, da Universidade Estadual do Ceará. Foi utilizado um queimador cilíndrico em aço inox, com dimensões de 15,0 cm de altura e 3,2 cm de diâmetro, contendo um visor de quartzo na parte central do queimador (Ver figura 1).

Figura 1: Esquema da configuração experimental.



Os ensaios de combustão foram feitos nas razões de equivalências (ϕ) 1,0; 0,9; 0,8 e 0,7. As perovskitas utilizadas foram do tipo $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ e LaCoO_3 , na qual foram sintetizados de acordo com a metodologia (LIMA *et al.*, 2009). O material obtido passa por um processo de impregnação úmida nas esferas de (3,5 e 6,5 mm) de alumina, o processo é realizado com os dois tipos de perovskitas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram feitas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) nas amostras. Os compostos com estrutura perovskita ortorrômbica apresentam uma banda bem definida em torno de 660 cm^{-1} , devido à deformação do octaedro (LIMA, 2008). Conforme a Figura 2a tem-se bandas de absorção em torno de 1400 cm^{-1} correspondeu ao íon nitrato. A banda de absorção a aproximadamente 600 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento de M-O (onde M=metal incorporado) na estrutura da perovskitas. As bandas em torno de 564 cm^{-1} e 653 cm^{-1} são características de picos tipo La_2O_3 (MISHRA; PRASAD, 2017).

O espectro de FTIR da LaCoO_3 (Figura 2b) possui três bandas características, 423 cm^{-1} sendo a primeira referente a La-O, as bandas de absorção a 590 e 597 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração de alongamento de Co-O e de deformação de O-Co-O de LaCoO_3 , respectivamente. (SARKER, 2015). Os espectros de FTIR de materiais impregnados com perovskitas (LaCoO_3), revelaram a presença das ligações características da alumina, sugerindo que a incorporação não afetou a estrutura e intensificou bandas de vibrações de estiramento Al-O a 1389 cm^{-1} .

Foram realizados testes de combustão em meio inerte, a matriz porosa composta por duas camadas de aluminas (Al_2O_3). Através das reações de combustão, foi calculado a razão de equivalência (ϕ) para cada teste e a velocidade de chama (u_{ch}), utilizando a área

Figura 2 a): Espectros de IV: Al_2O_3 impregnada com $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$;

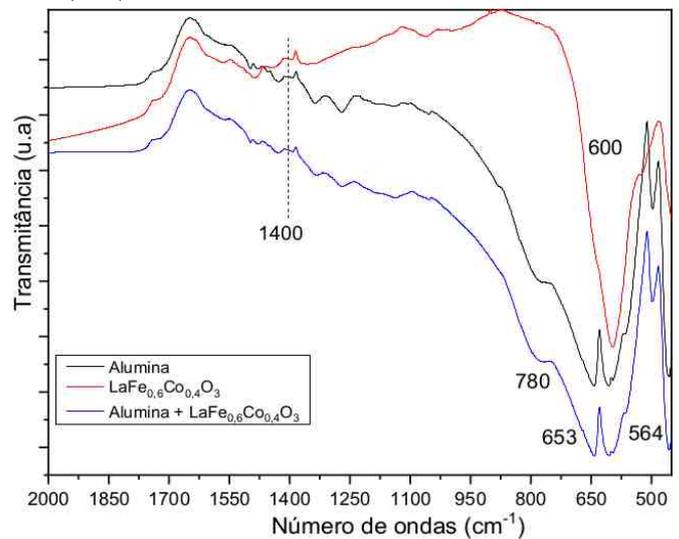
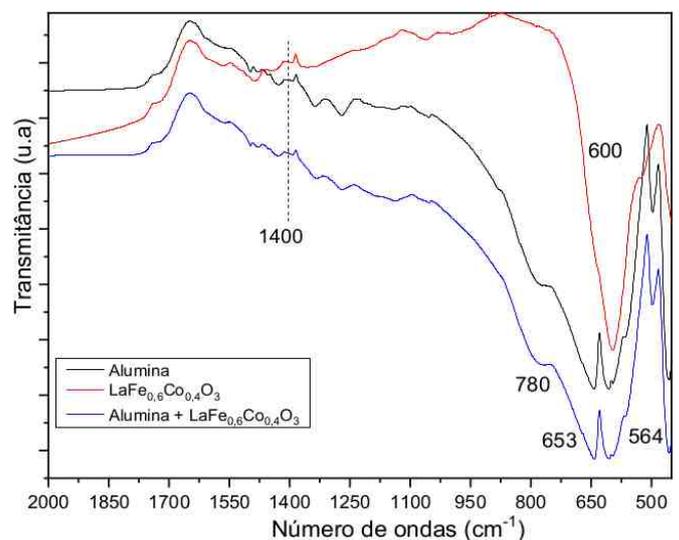


Figura 2 (b): Al_2O_3 impregnada com LaCoO_3 .



de secção transversal do queimador (A_q) e o fluxo da mistura gasosa de ar e GLP (V_g). As razões de equivalência utilizadas foram 0,7, 0,8, 0,9 e 1,0. As vazões de GLP utilizadas foram entre $0,21\text{ m}^3/\text{min}$ e $0,15\text{ m}^3/\text{min}$, já as vazões de ar foram entre $6,0\text{ m}^3/\text{min}$ e $9,0\text{ m}^3/\text{min}$ respectivamente. A Tabela 1 apresenta valores de velocidade de chama (u_{ch}) e as emissões de NO e CO para diferentes razões de equivalência (ϕ). Observou-se que o teste catalítico ($\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$) obteve as maiores velocidades de chama decorrente as menores temperaturas. Segundo Wang *et al* (2018), a propagação da velocidade de propagação da chama diminui com o aumento da

temperatura, a velocidade diminui gradualmente com o aumento da razão de equivalência (ϕ).

a realização dos ensaios, o uso do analisador de gases foi satisfatório, em relação as medições dos gases analisados. Os testes

Tabela 1: Velocidade de chama (u_{ch}); Emissões de monóxido de carbono (CO); Emissão de monóxido de nitrogênio (NO) e razão de equivalência (ϕ).

ϕ	$V_{ch}(m/s)$	CO (ppm)			NO (ppm)		
		Inerte	LaFe _{0,6} Co _{0,4} O ₃	LaCoO ₃	Inerte	LaFe _{0,6} Co _{0,4} O ₃	LaCoO ₃
1,0	14,83	2548	1192	1389	14,50	8,83	12,26
0,9	13,39	6777	1190	1411	10,92	10,5	17,08
0,8	13,09	9405	5400	8450	13,53	7,50	14,50
0,7	14,05	5052	1099	6373	18,98	2,33	12,83

A tabela mostra uma redução das emissões de CO com a diminuição da razão de equivalência. Fustafa et al. (2015) em seu trabalho utiliza meios porosos, para a geração de energia termoelétrica usando gás butano, e foi observado que ao obter uma mistura pobre houve uma redução das emissões de CO com a diminuição da razão de equivalência. Nas emissões de monóxido de nitrogênio (NO), houve uma redução na fase catalítica com um maior percentual (87%) na fase LaFe_{0,6}Co_{0,4}O₃. Enquanto na fase catalítica contendo LaCoO₃ apresentou um percentual de redução de 32% na razão de equivalência (ϕ) 0,7. As elevadas temperaturas na região de reação podem aumentar a formação de NOx. No entanto, a formação de NOx depende também do tempo de residência dos gases na região de alta temperatura, de forma que as maiores velocidades de chama alcançadas devido à recirculação tendem a se contrapor a este efeito. Em meio inerte foi apresentado um rendimento total de 90,35% e meio catalítico, o leito com perovskitas do tipo LaCoO₃ apresentou uma eficiência total de 94,31%, em uma razão de equivalência (ϕ) de 0,7 tornando o processo combustão mais eficiente na inserção de uma matriz catalítica.

CONCLUSÕES

O queimador poroso mostrou-se eficiente para testes de combustão em meios porosos inerte e meios catalíticos. O sistema de medição de temperaturas e fluxos possibilitou

foram realizados em 4 razões de equivalências (ϕ) 1,0; 0,9; 0,8 e 0,7. Foram avaliados os perfis de temperatura para os ensaios inertes e catalítico (LaCoO₃). Apesar de interferências externas o sistema demonstrou uma estabilidade no processo de combustão chegando a uma temperatura máxima de 1018 °C. A velocidade de chama variou entre 11 m/s e 16,9 m/s. As emissões de CO e NO apresentaram uma redução na fase catalítica.

AGRADECIMENTOS

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB), Companhia Eletrocerâmica do Nordeste (CELENE) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

- CHAELEK, Aekkaphon; GRARE, Usa Makmool; JUGJAI, Sumrerng. Self-aspirating/air-preheating porous medium gas burner. Applied Thermal Engineering, v. 153, p.181-189, 2019.
- CUI, Xin; WANG, Jun; CAO, Jing-Pei; ZHAO, Pei-Tao; WANG, Yu-Xin; YAN, Huang; HUANG, Neng. Effect of A-site disubstituted of lanthanide perovskite on catalytic activity and reaction kinetics analysis of coal combustion. Fuel, v. 260, p. 116380, 2020.
- DEVI, Sangjukta; SAHOO, Niranjan;

- MUTHUKUMAR, P. Combustion of biogas in Porous Radiant Burner: Low emission combustion. *Energy Procedia*, v. 158, p.1116-1121, 2019.
- DING, Ranran; LI, Chun; WANG, Lingjie; HU, Ruisheng. Biphasic intergrowth effects of La₂MnNiO₆-MgO composite oxide for methane catalytic combustion. *Applied Catalysis A: General*, v. 464-465, p. 261-268, 2013.
- FENG, Xiangbo.; QU, Zhiguo; GAO, Huaibin. Premixed lean methane/air combustion in a catalytic porous foam burner supported with perovskite LaMn_{0.4}Co_{0.6}O₃ catalyst with different support materials and pore densities. *Fuel Processing Technology*, v. 150, p.117-125, 2016.
- GAO, Huaibin; QU, Zhiguo; FENG, Xiangbo; TAO, Wenquan. Combustion of methane/air mixtures in a two-layer porous burner: A comparison of alumina foams, beads, and honeycombs, *Experimental Thermal and Fluid Science*, v.52, p.215-20, 2014.
- GAO, Huaibin; FENG, Xiangbo; QU, Zhiguo. Combustion in a Hybrid Porous Burner Packed with Alumina Pellets and Silicon Carbide Foams with a Gap. *American Society of Civil Engineers*, v. 143(5), 2017.
- JANVEKAR, Ayub; ABDULLAH, M. Z.; AHMAD, Zainal.; ABAS, Aizat; HUSSIEN, Ahmed; BASHIR, Musavir; AZAM, Qummare; DESAID, Mohammed. Assessment of porous media combustion with foam porous media for surface/submerged flame. *Materials Today: Proceedings*, p. 20865-20873, 2018.
- LIMA, Rita.K.C. Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto - melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO. Tese (Doutorado), Curso de Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- LIMA, R. K. C de; BATISTA, M. S; WALLAU, M.; SANCHES, E. A.; MASCARENHAS, Y. P.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. High specific surface area LaFeCo perovskites Synthesis by nanocasting and catalytic behavior in the reduction of NO with CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, p. 441-450, 2009.
- LIU, Hongsheng; WU, Dan; XIE, Maozhao; LIU, Hong; XU, Zhenjie. Experimental and numerical study on the lean premixed filtration combustion of propane/air in porous medium. *Applied Thermal Engineering*, v. 150, p. 445-455, 2019.
- MISHRA, Anupama; PRASAD, Ram. Synthesis and Performance of Transition Metal Based Perovskite Catalysts for Diesel Soot Oxidation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 12, p. 469-477, 2017.
- MUJEEBU, M. Abdul.; ABDULLAH, M. Z.; BAKAR, M. Z. Abu.; MOHAMAD, A. A.; ABDULLAH, M. K. Applications of porous media combustion technology – A review. *Applied Energy*, v. 86, p.1365-1375, 2009
- MUSTAFA, K. F. ABDULLAH, S. ABDULLAH, M. Z. SOPIAN, K. Combustion Characteristics of Butane Porous Burner for Thermoelectric Power Generation. *Journal of Combustion*, v. 2015, p. 1-13, 2015.
- PEREIRA, F.M. Medição de características térmicas e estudo do mecanismo de estabilização de chama em queimadores porosos radiantes. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- ROBAYO, Manuel; BEAMAN, Ben; HUGHES, Billy; DELOSE, Brittany; ORLOVSKAYA, Nina; CHENA, Ruy-Hung. Perovskite catalysts enhanced combustion on porous media. *Energy*, v. 76, p. 477-486, 2014.
- SARKER, Abdur Razzaque. Synthesis of High Quality LaCoO₃ Crystals Using Water Based Sol-Gel Method. *International Journal of Materials Science and Applications*, v. 4, p. 159-164, 2015.
- TERRACCIANO, Anthony; OLIVEIRA, Samuel; VASU, Subith; ORLOVSKAYA, Nina. LaCoO₃ catalytically enhanced MgO partially stabilized ZrO₂ in heterogeneous methane combustion.

Experimental Thermal and Fluid Science, v. 90, p. 330-335, 2018.

TIERNEY, C.; HARRIS, A. T. Materials design and selection issues in ultra-lean porous burners. Journal of the Australian Ceramic Society, v. 45. p. 20- 29. 2009.

TURNS, Stephen. Introdução a combustão: conceitos e aplicações. 3ª ed. Porto Alegre, 2013.

WANG, Guanqing; TANG, Pengbo; LI, Yuan; XU, Jiangrong; DURST, Franz. Flame front stability of low calorific fuel gas combustion with preheated air in a porous burner. Energy, v. 170, p. 1279-1288, 2019.

WOOD, Susie; HARRIS, Andrew. Porous burners for lean – burn applications. Progress in Energy and Combustion Science. v. 34, p. 667 – 684, 2008.

ZHANG, Chuanhui; HUA, Wenchao; WANG, Chao; GUO, Yanglong; GUO, Yun; LU, Guanzhong; BAYLET, Alexandre; GIROIR-FENDLER, Anne. The effect of A-site substitution by Sr, Mg and Ce on the catalytic performance of LaMnO₃ catalysts for the oxidation of vinyl chloride emission, Applied Catalysis B: Environmental. v. 134-135, p. 310-315, 2013.

ZHU Huiyuan; ZANG Pengfei; DAI Sheng. Recent Advances of Lanthanum-Based Perovskite Oxides for Catalysis. ACS Catalysis. v.5, p. 6370 – 6385, 2015.



Comparação entre tecnologias de recuperação energética de resíduos sólidos urbanos.

Comparison between technologies for energy recovery from municipal solid waste.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.924>

Gustavo de Lima Olivo - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP <https://orcid.org/0000-0001-6679-5510>
Maria Cristina Rizk - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP <https://orcid.org/0000-0003-2414-6680>

RESUMO: O presente estudo trata de uma análise do potencial de recuperação energética de resíduos sólidos urbanos (RSU) e sua consequente redução nas emissões de gases de efeito estufa (GEE). Para o estudo, considerou-se uma produção diária de 330 toneladas de RSU e estimou-se a geração de energia elétrica pela incineração e pela recuperação de metano em aterro sanitário. A geração estimada de metano foi obtida por meio do modelo LandGEM 3.02 e o PCI dos RSU foi calculado por meio da lei de Dulong-Petit. As emissões de GEE foram estimadas de acordo com a metodologia proposta pela UNFCCC (2018). Os resultados mostraram que a incineração dos RSU geraria 77.500 MWh.ano⁻¹ de eletricidade e evitaria a emissão de 22.250 t CO₂.ano⁻¹. A recuperação de metano de aterro geraria 23.500 MWh.ano⁻¹ de eletricidade e evitaria a emissão de 12.500 t CO₂.ano⁻¹. Assim, em termos de recuperação energética, a incineração foi mais vantajosa, porém a escolha de tecnologias envolve, além de questões técnicas relativas à eficiência do processo, questões ambientais, sociais, políticas e econômicas.

Palavras-chave: Energia. Incineração. Metano. RSU.

ABSTRACT: The present study is an analysis of the potential for energy recovery of municipal solid waste (MSW) and its consequent reduction in greenhouse gases (GHG) emissions. For the study, a daily production of 330 tons of MSW was considered and the generation of electric energy was evaluated through the incineration and methane recovery of a landfill. Methane generation was obtained using the LandGEM 3.02 model and the MSW LCV was calculated using the Dulong-Petit law. GHG emissions were estimated using the methodology proposed by UNFCCC (2018). Results showed that incineration would generate 77.500 MWh.year⁻¹ of electricity and avoid the emission of 22.250 t CO₂.year⁻¹. Methane recovery would generate 23.500 MWh.year⁻¹ of electricity and avoid the emission of 12.500 t CO₂.year⁻¹. Thus, in terms of energy recovery, incineration was more advantageous, however the choice of technologies involves, in addition to technical issues related to efficiency of the process, environmental, social, political and economic issues.

Keywords: Energy. Incineration. Methane. MSW.

INTRODUÇÃO

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (Brasil, 2010) prevê a recuperação energética como uma alternativa para a destinação final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos. Dentre as tecnologias de recuperação energética de resíduos sólidos urbanos (RSU), destacam-se a recuperação de metano dos aterros sanitários e a incineração.

A recuperação energética é prevista ainda na Política Nacional sobre Mudanças do Clima (Brasil, 2008) como estratégia para redução das emissões nacionais de gases de efeito estufa (GEE), uma vez que contribui para a correta gestão dos resíduos sólidos e ainda produz energia considerada renovável.

Dentre as principais barreiras apontadas para viabilidade técnico-econômica da implementação de tecnologias de recuperação energética estão os custos de instalação e operação, a baixa quantidade de resíduo a ser tratado em cidades de médio e pequeno porte e a composição gravimétrica do resíduo (Barros, 2014). Parte destas dificuldades podem ser superadas a partir dos ganhos de escala e maior poder de negociação propiciados pela formação de consórcios intermunicipais, que precisam solucionar regionalmente os problemas referentes aos RSU, podendo considerar a opção de aproveitar a energia contida nos resíduos como alternativa para o problema, sendo, para isso, de fundamental importância conhecer a potencialidade de geração de energia, bem como avaliar a possibilidade de reduzir os impactos ambientais decorrentes dos tratamentos escolhidos.

Deste modo, o objetivo do presente trabalho foi estimar o potencial energético teórico proveniente do metano produzido no aterramento de RSU e da incineração de RSU e comparar os ganhos energéticos obtidos em cada tecnologia, bem como quantificar as emissões evitadas de gases do efeito estufa em cada tecnologia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, para obtenção de parâmetros necessários aos cálculos que serão aqui apresentados, assumiu-se que a unidade de geração de energia operaria por 30 anos e estaria localizada no estado de São Paulo, em um município ou consórcio intermunicipal cuja produção diária de resíduos sólidos urbanos seria da ordem de 330 t.dia⁻¹.

Adotou-se também uma taxa anual de crescimento da geração de resíduos de 0,44% a.a. Este valor foi obtido a partir da média de crescimento da produção de resíduos entre os anos de 2013 e 2018, divulgados pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE (2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2020).

A produção de metano no aterramento de RSU foi estimada por meio do modelo LandGEM 3.02 (EPA, 2005), cuja equação é apresentada a seguir (Equação 1):

$$Q_{CH_4} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=0,1}^1 k L_0 \left(\frac{M_i}{10}\right) e^{-kt_{ij}}$$

Em que: Q_{CH_4} = geração anual de metano (m³/ano), i = incremento de 1 ano, n = (ano do cálculo) – (ano de início de operação do aterro), j = incremento de 0,1 ano, k = taxa de geração de metano (ano⁻¹), L_0 = potencial de geração de CH₄ por tonelada de resíduo depositado (m³/t), M_i = massa de resíduos depositada no i -ésimo ano (t), t_{ij} = idade da j -ésima massa M_i de resíduos depositada no i -ésimo ano (anos decimais).

Os valores de k e L_0 foram de, respectivamente, 0,1 ano⁻¹ e 171 m³.t⁻¹, obtidos a partir do projeto de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) elaborado para o aterro Anaconda, localizado na cidade de Santa Isabel (SP) (Anaconda Ambiental e Empreendimentos Ltda, 2006) e massa aterrada de resíduos foi considerada como sendo de 330 t.dia⁻¹.

O poder calorífico inferior (PCI) dos RSU foi

estimado por meio da lei de Dulong-Petit (POLI *et al.*, 2014), equação 2, apresentada a seguir:

$$PCI = (1 - w) \times \left[7831 \times C + 35932 \times \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2212 \times S + 1187 \times O + 578 \times N - 32 \right] - [(1 - w) \times 9 \times H + w] \times 583,2$$

Em que: PCI = Poder Calorífico Inferior (kcal.kg⁻¹), w = taxa de umidade do resíduo (%), C = % em massa e em base seca de carbono orgânico, H = % em massa e em base seca de hidrogênio, O = % em massa e em base seca de oxigênio, S = % em massa e em base seca de enxofre, N = % em massa e em base seca de nitrogênio.

A composição gravimétrica dos resíduos e a composição elementar adotadas para o cálculo do PCI, são apresentadas nas tabelas 1 e 2 abaixo:

Tabela 1: Composição gravimétrica estimada dos resíduos sólidos urbanos.

Material	Porcentagem (%)
Matéria orgânica	44,37
Plásticos	12,13
Papel, papelão e tetrapak	13,63
Vidro	2,73
Alumínio	0,48
Ferro	1,84
Têxteis, couro e borracha	4,76
Outros	20,06

Fonte: Valores médios calculados a partir de Brasil (2012) e Kim (2019).

Tabela 2: Composição elementar dos resíduos sólidos urbanos (% em base seca) e teor de umidade.

Material	C	H	O	N	S	Umidade
Matéria orgânica	48	6,4	37,6	2,6	0,4	70
Plásticos	60	7,2	22,8	0	0	2
Papel, papelão e tetrapak	40	5,9	44,6	0,3	0,2	6
Vidro	0	0	0	0	0	0,5
Alumínio	0	0	0	0	0	0,5
Ferro	0	0	0	0	0	0,5
Têxteis, couro e borracha	51,5	6,8	33,6	1,8	0,4	9
Outros	25	3	1	0,5	0,2	8

Fonte: Valores determinados a partir de Poletto Filho (2008) e Chakrabarti (2019).

A geração de energia elétrica pela recuperação de metano e pelo incinerador foi calculada, respectivamente, pelas equações 3 e 4 abaixo:

$$E_{dm} = Q_x \times P_{cm} \times E_c \times E_{mm} \times h_x \times 10^{-3} \div 31\,536\,000$$

$$E_{di} = G_i \times \frac{PCI}{240} \times E_{mi} \times h_o \times 0,28$$

Em que: E_{dm} = Energia elétrica disponível pela queima de metano (MWh), Q_x = Produção anual de metano estimado pelo modelo LandGEM (m³.ano⁻¹), P_{cm} = Poder calorífico do metano (35,530 kJ.m⁻³ de metano), E_c = Eficiência de coleta de gases (%), E_{mm} = Eficiência do motor de combustão de metano (%), h_d = tempo de funcionamento do motor em um ano (h), 31 536 000 = segundos em um ano, E_{gi} = Energia elétrica disponível pela incineração (MWh), G_i = Quantidade de resíduo incinerado (t.ano⁻¹), PCI = poder calorífico dos resíduos (kcal.kg⁻¹), E_{mi} = Eficiência de conversão energética (%), h% = tempo de funcionamento de um incinerador (% de um ano).

O valor adotado para E_c foi de 55,5% (Santos *et al.*, 2017), para E_{mm} considerou-se uma eficiência de 35% (EPE, 2014), o tempo de operação h_x e h% foi de 7.008 horas, o que equivale a 80% de um ano, e o valor estimado para E_{mi} foi de 25%.

As emissões de CO₂ evitadas foram estimadas pela metodologia recomendada pela Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC) para projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (UNFCCC, 2018). O cálculo foi feito por meio da multiplicação da energia gerada pelas tecnologias de aproveitamento energético, em MWh, pelo fator de emissão de gás carbônico da matriz energética brasileira. O cálculo do fator de emissão foi feito pela equação 5.

$$F_e = F_c w_c + F_o w_o$$

Em que:

F_e = Fator de emissão de gás carbônico (tCO₂/MWh);

F_c = Fator de emissão médio da margem de

construção da matriz energética nacional (tCO₂/MWh);

F_o = Fator de emissão médio da margem de operação da matriz energética nacional (tCO₂/MWh);

w_c = Peso do fator F_c;

w_o = Peso do fator F_o.

Os valores de F_c e F_o adotados foram de 0,137 e 0,539, respectivamente (BRASIL, 2019). Para w_c e w_o foi adotado o valor de 0,5 (UNFCCC, 2018).

Para o cálculo das emissões, considerou-se que a emissão de CO₂ pela combustão do metano é nula, uma vez que este carbono equivale à quantidade do gás que foi fixada pelos organismos fotossintetizantes (EPE, 2014).

Para o cálculo de emissões do incinerador, adotou-se uma correção relativa às emissões de CO₂ oriundas da queima do plástico e que, portanto, não seriam neutras em carbono. Para tanto calculou-se a massa de CO₂ produzida pela queima de plástico a partir da proporção de carbono na composição elementar do material. Segundo Chandel *et al.* (2012) os filtros de um incinerador são capazes de reter até 90% das emissões de carbono. Assim, a correção para o incinerador foi feita subtraindo-se dos resultados obtidos a partir equação 5, 10% da massa calculada de CO₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3: Geração estimada de energia e de emissões evitadas.

Tecnologia	Geração média estimada de energia elétrica (MWh.ano ⁻¹)	Emissão média estimada evitada de CO ₂ (tCO ₂ .ano ⁻¹)
Incineração	77.500	22.250
Recuperação de metano	23.500	12.500

Os resultados apresentados são compatíveis com outros estudos de recuperação energética como os apresentados por EPE (2014) e Dalmo *et al.* (2019), mas como

foram baseados em dados teóricos, necessitam de investigação mais aprofundada para que sejam validados. O valor de PCI encontrado foi de 2.480 kcal.kg⁻¹. Dentre as limitações dos modelos está a não incorporação da variação temporal da gravimetria e da quantidade gerada de resíduos, o que pode influenciar positiva ou negativamente a geração de energia. O modelo LandGEM, por exemplo, apresenta variáveis previamente estipuladas, o que pode induzir a superestimações ou subestimações da quantidade de metano gerado.

Na incineração, a quantidade de energia gerada é proporcional à quantidade de resíduo incinerado, respeitados os limites da unidade de processamento de resíduos. Na recuperação de metano, porém, existe um aumento do volume de metano disponível ao longo do tempo de vida útil do aterro e uma vez que o mesmo é encerrado, os volumes caem drasticamente.

A incineração mostrou um maior poder de recuperação energética dos RSU e consequentemente maior redução nas emissões de CO₂.

A incineração é uma técnica de rápida eliminação da massa e volume de resíduos, porém, o custo de instalação e manutenção de um incinerador é elevado. Dentre as preocupações concernentes à incineração, destaca-se a poluição atmosférica. Para garantir que os efluentes gasosos atendam à legislação vigente, são necessários modernos sistemas de tratamento de gases o que contribui para o alto investimento necessário. Existe também a necessidade de uma vigilância constante e eficaz destes sistemas de tratamento, uma vez que a combustão de resíduos, como, por exemplo na incineração, pode liberar substâncias tóxicas como as dioxinas e furanos, colocando em risco a

saúde e bem-estar de trabalhadores e população local.

Quanto à recuperação de metano de aterro sanitário, destaca-se a necessidade de coleta e tratamento do mesmo. Em geral, aterros planejados para fazer a recuperação de metano apresentam eficiência de coleta superior em comparação com aterros que adotaram a recuperação energética após sua construção.

A purificação do metano para recuperação energética dependerá da forma de aproveitamento a ser adotado, mas, em geral, a queima industrial e a combustão para geração de energia elétrica demandam tratamentos simples, apenas para ajuste da umidade e das concentrações de CO₂ e remoção de gases sulfurados. A necessidade de se ajustar o gás bruto às condições especificadas para recuperação energética, dentre outros fatores, introduzem custos de instalação e operação que, associados a grande variação temporal na disponibilidade de gás, podem inviabilizar economicamente recuperação energética do metano.

Além do exposto, cabe apontar que o estudo também permitiu refletir que a recuperação energética dos RSU não é uma alternativa que exclui a necessidade de se pensar em estratégias de não geração, redução, reutilização e reciclagem de resíduos, mas sim apresenta-se como tecnologia complementar para a gestão de resíduos sólidos.

CONCLUSÕES

A incineração mostrou-se como uma tecnologia com maior poder de recuperação energética e maior redução das emissões de CO₂, mesmo não sendo uma tecnologia neutra em carbono. A escolha de uma tecnologia de recuperação energética de resíduos sólidos urbanos passa por questões não somente técnicas referentes à quantidade de energia produzida ou de redução de GEE, mas também deve levar em consideração aspectos

econômicos, ambientais, culturais e políticos, dentre outros, para sua implantação e operação, aspectos estes que precisam ser avaliados detalhadamente antes da tomada de decisões para implantação de tecnologias de tratamento/recuperação energética de resíduos sólidos urbanos.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/UNESP, processo 143351/2019-2, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil – ano base 2013. São Paulo: ABRELPE, 2014.

_____. ano base 2014. São Paulo: ABRELPE, 2015.

_____. ano base 2015. São Paulo: ABRELPE, 2016.

_____. ano base 2016. São Paulo: ABRELPE, 2017.

_____. ano base 2017. São Paulo: ABRELPE, 2018.

_____. ano base 2018/2019. São Paulo: ABRELPE, 2020.

ANACONDA AMBIENTAL E EMPREENDIMENTOS LTDA. (Brasil). Projeto de gás do aterro Anaconda. 5. ed. Santa Isabel: Mdl - Conselho Executivo, 2006. 45 p.

BARROS, Regina Mambeli; TIAGO FILHO, Geraldo Lúcio; SILVA, Tiago Rodrigo da. The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. Energy Policy, [s.l.], v. 65, p. 150-164, 2014.

BRASIL. Comitê Interministerial sobre Mudança do Clima. Plano Nacional Sobre Mudança do Clima. Brasília: SMCQ, 2008.

_____. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no. 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 2010.

_____. Ministério do Meio Ambiente.
Proposta do Plano nacional de resíduos
sólidos. Brasília: MMA, 2012.

_____. Ministério da Ciência, Tecnologia,
Inovações e Comunicações. Governo Federal.
Fatores de Emissão de CO₂ pela geração de
energia elétrica no Sistema Interligado
Nacional do Brasil - Ano Base 2018. 2019.
Disponível em: [https://antigo.mctic.gov.br/
mctic/opencms/ciencia/SEPED/clima/
arquivos/emissoes_co2/
Despacho_2018_ano_todo.xlsx](https://antigo.mctic.gov.br/mctic/opencms/ciencia/SEPED/clima/arquivos/emissoes_co2/Despacho_2018_ano_todo.xlsx). Acesso em:
19abr. 2020.

CHANDEL, Munish K; KWOK, Gabriel; JACKSON,
Robert B; PRATSON, Lincoln F. The potential of
waste-to-energy in reducing GHG emissions.
Carbon Management, [S.L.], v. 3, n. 2, p. 133-144,
abr. 2012.

DALMO, Francisco César *et al.* Energy recovery
overview of municipal solid waste in São Paulo
State, Brazil. Journal Of Cleaner Production,
[s.l.], v. 212, p. 461-474, 2019.

EPA – United States Environmental Protection
Agency. Landfill Gas Emissions Model
(LandGEM) Version 3.02 User's Guide.
Washington, 2005. 56 p.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética.
Ministério de Minas e Energia. Inventário
energético dos resíduos sólidos urbanos. Rio
de Janeiro: EPE, 2014.

KIM, Viviane Jin Hee. Análise da composição
gravimétrica dos resíduos domiciliares de São
Carlos (SP). Dissertação (Mestrado) – Curso de
Hidráulica e Saneamento, Escola de
Engenharia de São Carlos, Universidade de
São Paulo, São Carlos, 2019, 168 f.

POLI, D. C. R.; ZANCHETA, M. N.; BOARI, Z. M.;
MELDONIAN, N. L.; MOURA, C. L.; JIURGIU, P. A.
Dora de Castro Rubio; *et al.* Uma avaliação das
metodologias para determinação do poder
calorífico dos resíduos sólidos urbanos.
Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, [s.i.],
v. 8, n. 8, p. 9-31, 17 jun. 2014.

UNFCCC – United Nations Framework

Convention on Climate Change.
Methodological tool: Tool to calculate the
emission factor for an electricity system. v. 7,
2018.



Avaliação da atividade locomotora e teste de toxicidade do eugenol utilizando zebrafish (danio rerio) adulto.

Evaluation of locomotor activity and eugenol toxicity test using adult zebrafish (danio rerio).

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.931>

Cecília Guimarães Lemos - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-6663-049X>

Jean Parcellí Costa do Vale - Universidade Estadual Vale do Acaraú <https://orcid.org/0000-0001-5598-8886>

Maria Kueirislene Amâncio Ferreira - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-4270-8109>

Antônio Wlisses da Silva - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-1686-1644>

Jane Eire Silva Alencar de Menezes - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0001-9632-5464>

Helcio Silva dos Santos - Universidade Estadual Vale do Acaraú <https://orcid.org/0000-0001-5527-164X>

RESUMO: Eugenol é o componente majoritário do óleo essencial do cravo (*Syzygium aromaticum*). Possui efeito no sistema nervoso central em camundongos e ratos. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a atividade locomotora e toxicidade aguda do eugenol utilizando zebrafish adulto. Para o teste de campo aberto, os zebrafish receberam doses do eugenol (4, 20 e 40 mg/kg); DMSO 3% e DZP 40mg/kg. Após 30 min, os animais foram adicionados em placas de Petri, e analisada a atividade locomotora através da contagem do número de CL (5 min). Para avaliação da toxicidade, os animais receberam os mesmos tratamentos e após 96h de análise, os valores obtidos com o número de ZFa mortos foram submetidos à análise estatística para estimar DL para matar 50%. O eugenol alterou o sistema locomotor do zebrafish e não foi tóxico até 96h de análise. A ausência de toxicidade e a alteração no sistema locomotor do zebrafish mostra a segurança não clínica do eugenol e nos permite dar continuidade nos testes e investigar possível efeito ansiolítico e anticonvulsivante.

Palavras-chave: Eugenol, sistema locomotor, zebrafish, Locomoção.

ABSTRACT: Eugenol is the major component of the essential oil of cloves (*Syzygium aromaticum*). It has an effect on the central nervous system in mice and rats. The present study aimed to evaluate the locomotor activity and acute toxicity of eugenol using adult zebrafish. For the open field test, zebrafish received doses of eugenol (4, 20 and 40 mg / kg); DMSO 3% and DZP 40mg / kg. After 30 min, the animals were added to Petri dishes, and locomotor activity was analyzed by counting the number of CL (5 min). For toxicity assessment, the animals received the same treatments and after 96 hours of analysis, the values obtained with the number of ZFa killed were subjected to statistical analysis to estimate DL to kill 50%. Eugenol altered the zebrafish's locomotor system and was not toxic until 96 hours of analysis. The absence of toxicity and the alteration in the zebrafish locomotor system shows the non-clinical safety of eugenol and allows us to continue testing and investigate possible anxiolytic and anticonvulsant effects.

Keywords: Eugenol, locomotor system, zebrafish, locomotion.

INTRODUÇÃO

Os principais componentes químicos do óleo essencial do cravo da Índia são: acetato de eugenila, cariofileno e eugenol (AFFONSO et al., 2012). Eugenol [2-metoxi-4-(2-propenil)fenol] é o principal ingrediente ativo do óleo de cravo, que é derivado das folhas, botões e caules do cravo-da-Índia (*Eugenia caryophyllata*) e tem amplo uso como anestésico para organismos aquáticos devido ao seu baixo preço e disponibilidade imediata (ROUBACH et al., 2005).

Há relatos de estudos experimentais de vários efeitos do eugenol no sistema nervoso central em camundongos e ratos Sharma et al. (2012) além disso o composto possui propriedades anticonvulsivantes, antiinflamatórias, antistress, antioxidantes, anestésicas e antimicrobianas (MÜLLER et al., 2006; SELL; CARLINI, 1976).

Durante investigações neurofarmacológicas, ambientais e entre outras áreas, o zebrafish (*Danio rerio*) vem sendo utilizado como modelo organismo e no Brasil houve um crescimento de publicações principalmente nas áreas (Neurociências e Comportamento, Farmacologia e Toxicologia e Meio Ambiente / Ecologia) (SILVESTRE et al., 2020). É considerado um modelo significativo principalmente porque seu genótipo apresenta 70% de homologia exclusiva nos receptores de neurotransmissores para mamíferos segundo Anichtchik et al., (2007), além do seu pequeno tamanho, alto poder de proliferação, desenvolvimento transparente e rápido que pode facilitar significativamente a descoberta de drogas em estudos utilizando este animal como modelo (FACCIOL; GERLAI, 2020). Diante disso, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a atividade locomotora (AL) e toxicidade aguda do eugenol utilizando zebrafish adulto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção do eugenol

O eugenol foi adquirido da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA).

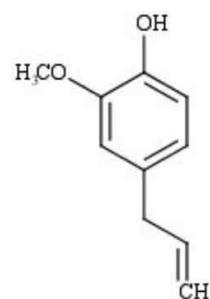


Figura 1: Estrutura química do eugenol.

Zebrafish

Zebrafish (*Danio rerio*) adulto, selvagens, ambos os sexos com idade de 60-90 dias, tamanhos de 3.5 ± 0.5 cm e peso 0.4 ± 0.1 g foram obtidos da Agroquímica: Comércio de Produtos Veterinários LTDA, um fornecedor em Fortaleza (Ceará, Brasil). Todos os procedimentos experimentais foram aprovados pelo Comitê de Ética do Uso de Animais da Universidade Estadual do Ceará (CEUA-UECE), sob protocolo nº 7210149/2016.

Avaliação da Atividade locomotora

Os zebrafish ZFa (n=6/grupo) foram tratados, via intraperitoneal (i.p.), com 20 µL das soluções do eugenol nas doses (4, 20 e 40 mg/kg) e veículo (DMSO 3%) e diazepam (DZP; 40mg/kg). Após 30 min dos tratamentos, os animais foram adicionados em placas de Petri, marcadas com quadrantes e analisada a AL através da contagem do número de cruzamento de linhas, durante 5 min. Animais sem tratamentos (Naive) foram considerados como 100 % e calculado o percentual de atividade locomotora (%AL).

Toxicidade 96h

O estudo da toxicidade aguda foi realizado frente ao zebrafish de acordo com a Organização de Cooperação Econômica e Método Padrão de Desenvolvimento (OECD, 1992) para determinar a LC_{50} -96h. Os animais receberam os mesmos tratamentos descritos em 2.3. Após 96h de análise, o número de ZFa mortos foram submetidos à análise estatística, estimando-se a Dose Letal para matar 50% (DL_{50}).

Análise estatística

Os resultados foram expressos como valores da média \pm erro padrão da média para cada grupo de 6 animais. Depois de confirmar a normalidade de distribuição e homogeneidade dos dados, as diferenças entre os grupos foram submetidas à análise de variância (ANOVA unidirecional), seguido do teste de Tukey. Todas as análises foram realizadas com o software GraphPad Prism v. 5.01. O nível de significância estatística foi estabelecido em 5% ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atividade locomotora

Um dos parâmetros para estudos comportamentais em larvas e animais adultos é a análise da AL por exploração de um campo aberto (Bichara et al., 2014; Ferreira et al., 2020). O teste de campo aberto é utilizado principalmente quando se tem o objetivo de analisar manifestações comportamentais sugestivas de ansiedade, estresse e o efeito de futuros fármacos. Como resultado, observou-se que o eugenol causou comprometimento motor do zebrafish, onde ocorreu uma redução no número de cruzamento de linha na placa de petri pelos animais, resultado significativamente diferente do grupo naíve ($p < 0,01$; vs. naíve) (Fig.2).

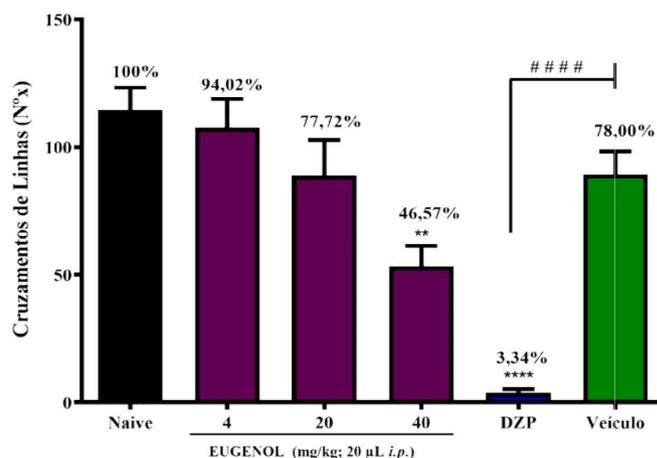


Figura 2: Efeito eugenol sob a atividade locomotora do zebrafish (*Danio rerio*) adulto no Teste de Campo Aberto.

A diminuição da atividade locomotora em zebrafish adulto causada pelo eugenol sugere uma possível ação sedativa, tais como os benzodiazepínicos (drogas ansiolíticas), os quais diminuem AL (mobilidade) do zebrafish (*Danio rerio*) adulto em campo aberto (Benneh et al., 2017; Gupta et al., 2014).

Toxicidade aguda (96h)

O zebrafish adulto vem sendo empregado como modelo animal complementar ao uso de roedores em testes genéticos, biologia do desenvolvimento, neurobiológicos e toxicológicos (RESENDE e SOCCOL, 2015), pois apresenta baixo custo, adaptabilidade diversa, ciclo de reprodução curto, alta fecundidade e embriões transparentes (DAI et al., 2014). Seu pequeno tamanho na fase adulta requer diminuição da quantidade das substâncias a serem testadas e dosadas, bem como as quantidades de reagentes e materiais utilizados no tratamento e manutenção dos animais (HILL, 2005). Como resultado, constatou-se que o eugenol se mostrou seguro, pois não foi tóxico frente a ZFa até 96 h de análise ($DL_{50} > 40$ mg/kg).

Tabela 1: Resultados do teste de toxicidade aguda do EUGENOL frente ao zebrafish adulto.

Amostra	Mortalidade				96h
	CN	D1	D2	D3	DL ₅₀ (mg/kg) / IV
EUGENOL	1	0	0	0	> 40

Fonte: Autor; CN- Grupo controle negativo: DMSO 3%. D1 – Dose 1 (4 mg/kg). D2 – Dose 2 (20 mg/kg). D3 – Dose 3 (40 mg/kg). CL50-concentração letal para matar 50% dos Zebrafish adulto; IV – intervalo de confiança;

Uma das maiores linhas de pesquisa reconhecida com zebrafish é na área de toxicologia. Para analisar a toxicidade de um produto químico, é essencial identificar os pontos finais da toxicidade e sua dose-resposta, e assim elucidar os mecanismos de toxicidade.

CONCLUSÃO

A ausência de toxicidade e a alteração no sistema locomotor do zebrafish após tratamentos mostra a segurança não clínica do eugenol e nos permite dar continuidade nos testes e investigar possível efeito ansiolítico e anticonvulsivante, este que por sua vez foi realizado com eugenol utilizando roedores.

REFERÊNCIAS

AFFONSO, R. S. et al. Aspectos Químicos e Biológicos do óleo Essencial de Cravo da Índia. *Revista Virtual de Química*, 2012.

ANICHTCHIK, O. et al. Express 10,000 Genes. *Comparative and General Pharmacology*, v. 1156, n. August 2006, p. 1138–1156, 2007.

BENNEH, C. K. et al. Maerua angolensis stem bark extract reverses anxiety and related behaviours in zebrafish—Involvement of GABAergic and 5-HT systems. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 207, p. 129–145, jul. 2017.

BICHARA, D. et al. Set-up of an infrared fast behavioral assay using zebrafish (*Danio rerio*) larvae, and its application in compound biotoxicity screening. *Journal of Applied*

Toxicology, 2014.

FACCIOL, A.; GERLAI, R. Zebrafish Shoaling, Its Behavioral and Neurobiological Mechanisms, and Its Alteration by Embryonic Alcohol Exposure: A Review. *Frontiers in Behavioral Neuroscience*, v. 14, n. September, p. 1–12, 2020.

FERREIRA, M. K. A. et al. Anxiolytic-like effect of chalcone N-{4'[(2E)-3-(3-nitrophenyl)-1-(phenyl)prop-2-en-1-one]} acetamide on adult zebrafish (*Danio rerio*): Involvement of the 5-HT system. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 526, n. 2, 2020.

GUPTA, P. et al. Assessment of locomotion behavior in adult Zebrafish after acute exposure to different pharmacological reference compounds. *Drug Development and Therapeutics*, v. 5, n. 2, p. 127, 2014.

MÜLLER, M. et al. Effect of eugenol on spreading depression and epileptiform discharges in rat neocortical and hippocampal tissues. *Neuroscience*, 2006.

ROUBACH, R. et al. Eugenol as an efficacious anaesthetic for tambaqui, *Colossoma macropomum* (Cuvier). *Aquaculture Research*, 2005.

SELL, A. B.; CARLINI, E. A. Anesthetic action of methyleugenol and other eugenol derivatives. *Pharmacology*, 1976.

SHARMA, M.; RAUNIAR, G.; DAS, B. Experimental study of various central nervous system effects of eugenol in mice and rats. *Health Renaissance*, 2012.

SILVESTRE, N. et al. Zebrafish as an Emerging Model System in the Global South: Two Decades of Research in Brazil. *Zebrafish*, v. 00, n. 00, p. 1–14, 2020.



Desenvolvimento de material bioadsorvente a partir da carboximetilação da goma do cajueiro.

Development of bioadsorbent material from carboxymethylation of the cashew gum.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.941>

Wesithon Auday - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-1066-1844>

Henety Nascimento Pinheiro - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-4039-5401>

Micaele Ferreira Lima - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0003-2360-2728>

Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0003-4759-2739>

RESUMO: A utilização de polímeros naturais para tratamento de água tem sido proposta nos últimos anos, devido a suas boas propriedades adsorptivas, no decorrer dos anos vem-se utilizando cada vez mais esses materiais como adsorvente, como é o caso da goma do cajueiro que é um polissacarídeo de fácil obtenção e de grande abundância no nordeste brasileiro. Nesse trabalho, foi obtida a goma do cajueiro e modificou-se sua estrutura através de carboximetilação a fim de avaliar a adsorção de íons cobre. Avaliou-se a influência da quantidade relativa de ácido cloroacético no grau de substituição do derivativo funcional. Determinou-se o grau de substituição dos grupos carboximetílicos por titulação potenciométrica e determinou-se a capacidade adsorptiva e o potencial de adsorção de íons cobre por titulações complexométricas. Os resultados obtidos revelaram um percentual de substituição de 45,04% e 38,44% para as amostras 3:1 e 6:1 respectivamente. A capacidade adsorptiva e o percentual de remoção das amostras 3:1 e 6:1 foram respectivamente, 93,34% e 87,85%. Desta forma, observou-se que a goma do cajueiro carboximetilada com grau de substituição de 45,04% apresentou uma expressiva capacidade de remoção de cobre, sendo promissora para adsorver metais pesados.

Palavras-chave: Goma. Carboximetilação. Adsorção.

ABSTRACT: The use of natural polymers for water treatment has been proposed in recent years, due to their good adsorptive properties, over the years these materials have been increasingly used as adsorbent, as is the case with cashew gum, which is a polysaccharide of easy obtaining and of great abundance in the northeast of Brazil. In this work, the cashew gum was obtained and its structure was modified through carboxymethylation in order to evaluate the adsorption of copper ions. The influence of the relative amount of chloroacetic acid on the degree of substitution of the functional derivative was evaluated. The degree of substitution of the carboxymethyl groups by potentiometric titration was determined and the adsorptive capacity and the potential for adsorption of copper ions by complexometric titrations were determined. The results obtained revealed a replacement percentage of 45.04% and 38.44% for samples 3: 1 and 6: 1 respectively. The adsorptive capacity and the percentage of removal of the 3: 1 and 6: 1 samples were 93.34% and 87.85%, respectively. Thus, it was observed that the carboxymethylated cashew gum with a degree of substitution of 45.04% showed an expressive copper removal capacity, being promising for adsorbing heavy metals.

Keywords: Gum. Carboxymethylation. Adsorption.

INTRODUÇÃO

A utilização de diversos polímeros naturais têm sido cada vez mais presente no auxílio em tratamento de água em abastecimento. A utilização de pequenas quantidades desses polímeros ajuda a diminuir consideravelmente a dosagem de coagulantes primários extremamente prejudiciais para a saúde como o alumínio ou o ferro. Segundo Silva (1999, p.29), o sulfato de alumínio dependendo da dosagem é tóxico e pode provocar doenças de demência e coordenação motora, devido à deficiência renal em filtrar os metais do sangue que é levado ao cérebro, como Alzheimer e Parkinson.

Dentre os diversos polímeros naturais usados como auxiliares em tratamento de água de abastecimento, o mais comumente utilizado é o amido (Kirchmer, Arboleda, Castro, 1975, p.02). Além do amido, podem ser citados a quitosana que, conforme Spinelli (2001, p.25), em pH apropriado pode gerar aplicações no tratamento de água. A goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) e a goma arábica também são utilizadas para esses processos de coagulação.

A goma do cajueiro tem inúmeras utilidades comerciais: fabricação de cola para papel e madeira, estabilização da espuma da cerveja, conservação de sabor dos alimentos industrializados, preservação de cristais de açúcar nas indústrias de sorvete, com o objetivo de evitar o seu descongelamento rápido. Acredita-se, no entanto, que seu maior potencial de utilização seja na indústria farmacêutica, onde é usada na fabricação de capsulas e comprimidos, servindo como aglutinante de seus componentes (SILVA, 2013, p.18).

Este projeto tem o intuito de testar a goma do cajueiro modificada como um polímero bioadsorvente de metais, onde seria utilizado no tratamento de água e seria uma forma mais barata do que os vários polímeros utilizados, pois é encontrado com facilidade por todo

nordeste brasileiro.

MATERIAIS E MÉTODOS

Purificação do exsudato para goma do cajueiro

A metodologia seguida para a purificação do exsudato foi a Rodrigues et al. (1993), mesma utilizada pela EMBRAPA. Inicialmente foi preparada uma solução de 10% de exsudato, onde foi deixada em agitação magnética por 48 horas para a completa dissolução, a seguir a solução foi filtrada e neutralizada, após isso a solução foi precipitada com a adição de álcool etílico absoluto. O precipitado foi filtrado e lavado com álcool e acetona. Após este processo obteve-se a goma isolada com rendimento aproximado de 70%.

Carboximetilação da goma do cajueiro

Para carboximetilar a goma na proporção 3:1, foi necessário pegar 1,5g da goma purificada e foi adicionado 5 mL de água destilada. Após adicionar a água destilada, foi acrescentado 16 mL de NaOH 10 molL^{-1} e 4,5g de ácido cloroacético e deixado aquecer por 3 horas em 70°C . Para a proporção 6:1, foi repetido todo o processo anterior, mas foi adicionado 9g de ácido cloroacético, ao invés de 4,5g. Foi deixado rotacionando com um agitador magnético até esfriar e foi ajustado o pH da solução para 7,0 novamente com NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$. A metodologia seguida foi a de Silva, D.A. et al., (2009, p.164). A solução foi precipitada com álcool metílico e o precipitado foi seco em uma estufa a 70°C .

Titulação para determinar o grau de substituição da goma do cajueiro

Para determinação do grau de substituição foi utilizado a metodologia adaptada de Silva e colaboradores, (2004, p.165) Foi feito uma titulação potenciométrica utilizando um

pHmetro e o NaOH - 0,097mol/L como o titulante a fim de observar os pontos de viragem. O GS foi calculado a partir de uma fórmula que consta na equação 1:

$$GS(\%) = \frac{162 (VNaOH1xCNaOH)}{mCGC - 58x(VNaOH2xCNaO)} \times 100$$

Onde VNaOH1 e VNaOH2 são respectivamente o volume de hidróxido de sódio gasto nos dois pontos de viragem, mCGC é a massa(g) de carboximetil goma do cajueiro utilizada, e 162 e 58 são respectivamente a massa molar da unidade repetitiva da goma do cajueiro, galactose e grupos carboximéticos.

Determinação da capacidade de adsorção da goma do cajueiro carboximetilada

Para determinar a capacidade de adsorção da goma do cajueiro pura e da carboximetilada em suas devidas proporções de ácido monocloroacético, foi utilizada a metodologia de Abreu et al. (2018, p.232), onde foi feita uma titulação complexométrica, onde foi utilizado uma solução de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,5 mol.L⁻¹. Essa solução foi dividida em oito béqueres contendo 40 mL da mesma. Após isso, os béqueres foram separados em três grupos, um contendo dois béqueres e os demais com três béqueres em cada. No grupo um, foi adicionado 0,1g da goma do cajueiro pura, no grupo dois, foi adicionado 0,1g da goma do cajueiro carboximetilada 3:1 e no grupo 3, foi adicionado 0,1g da goma do cajueiro carboximetilada 6:1.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O grau de substituição da goma do cajueiro, bem como a capacidade adsortiva dos materiais constam na Tabela 1. Observou-se que o grau de substituição foi maior na goma do cajueiro carboximetilada usando a proporção 3:1 de ácido monocloroacético do que na proporção 6:1. Provavelmente, o

excesso de ácido monocloroacético favoreceu a formação de reações concorrentes, o que acabou causando a redução no grau de substituição.

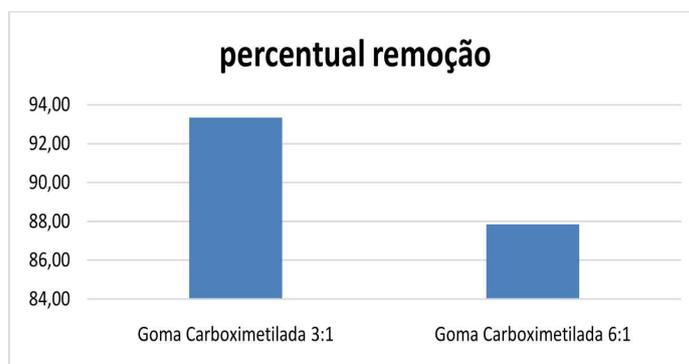
Tabela 1: Porcentagem do grau de substituição e capacidade adsortiva da goma do cajueiro carboximetilada.

	Grupos ácidos (%)	GS (%)	Cap _{Ads} (mg Cu/g amostra)
CGCM 3:1	65,80	45,04	182,81
CGCM 6:1	59,20	38,44	168,53

Fonte: próprio autor.

A capacidade de adsorção está presente na Tabela 1. Observou-se que a capacidade de adsorção do cobre foi maior para a goma de cajueiro produzida com a proporção 3:1 de ácido cloroacético. Isso pode ter ocorrido por conta do grau de substituição, que é maior na goma carboximetilada 3:1 e com isso, como existem uma quantidade maior de grupos carboximéticos, pode causar um aumento na capacidade adsortiva. A porcentagem de remoção de íons cobre consta na figura 1. Observou-se um percentual de remoção de 88% para GGM 6:1 e 94% para GCM 3:1. Ambos apresentaram resultados notáveis, porém a GCM 3:1 seria uma ótima escolha como adsorvente de metais pesados no tratamento de água, por conta de sua relação custo-benefício, uma vez que sua síntese envolve menor consumo de reagentes, maior grau de substituição e maior percentual de remoção de íons cobre.

Figura 1: Percentual de remoção.



Fonte: próprio autor.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, a utilização da goma do cajueiro carboximetilada como bioadsorvente de metais pesados no tratamento de água seria uma alternativa viável, pois é uma goma extraída do Cajueiro, árvore de grande ocorrência natural no Nordeste brasileiro. A goma do cajueiro foi purificada e modificada com sucesso. Dentre os produtos obtidos, a goma do cajueiro carboximetilada com proporção 3:1 mostrou um maior grau de substituição e uma maior capacidade de adsorver o cobre. Como se utilizaria menos reagentes para modificar a goma do cajueiro carboximetilada 3:1, quando comparada com a de proporção 6:1, ela se mostra um ótimo substituto da quitosana já que é muito mais fácil e barato de produzi-la e não há necessidade de importação como ocorre com a quitosana e poderia ser utilizada como bioadsorvente, já que também mostrou uma grande capacidade de adsorver metais.

REFERÊNCIAS

abreu, flavia oliveira monteiro da silva; da silva, nilvanalves; sipauba, mateus de souza; pires, tamaraferrandes marques; bomfim, tatianaaraújo; junior, oyrtonazevedo de castro monteiro; forte, maria madalena de camargo. chitosanandgumarabicnanoparticles for heavy metal adsorption. *polímeros, são carlos*, v. 28, p. 231-238, 10 jul. 2018.

kirchmer, cliff., arboleda, jorge., castro, maria luísa., 1975, *polimeros naturales y su aplicación como ayudantes de floculación*, cepis, série documentos técnicos 2, lima, peru.

oliveira, e. f.; paula, h. c. b.; paula, r. c. m. alginate/cashewgumnanoparticles for essentialoilencapsulation. *colloidsand surfaces b: biointerfaces*. v.113, p.146-151, 2014.

oliveira, e. e et al. xylanfromcorncoobs, a promisingpolymer for drug delivery: productionandcharacterization. *bioresource technology*, n.101, p. 5402-5406, 2010.

paula, h.c.b. et al. preparationandcharacterizationofchitosan/cashewgumbeadsloadedwithlipidacidoidess essentialoil. *materials scienceandengineering: c*, v.31, p.173-178, 2011.

porto, b. c.; cristianini, m. evaluationofcashewtreegum (anacardiumoccidentale l.) emulsifyingproperties. *lwt – food scienceandtechnology*, v. 59, p. 1325-1331, 2014.

rodrigues, l.f.; paula, r.c.m.; costa, s.m.o. - polímeros: ciência e tecnologia - nº 1,31-36 (1993).

silva, d. a.; de paula, r. c. m.; feitosa, j. p. a.; Brito, a. c. f.; maciel, j. s.; paula, h. c. b. (2004). carboxymethylationofcashewtreeexudatepoly saccharide. *carbohydratepolymers*, 58, 163-171

silva, d. r. obtenção e caracterização de micropartículas utilizando goma de cajueiro. 2013. 109 p. dissertação. programa de pós-graduação em ciências farmacêuticas. universidade estadual da paraíba, campina grande. 2013.

silva, d.a. et al. synthesisandcharacterizationofcashewgum/ acrylicacidnanoparticles. *material scienceandengineering c*, v.29,p.437-441,2009

silva, t. estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto. 1999. 85 f. dissertação (mestrado em saúde pública) – escola de saúde pública. fundação oswaldo cruz, rio de janeiro.

spinelli, v. a., sens, m. l., fávere, v. t. quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável. in: 21º congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, v. 1, setembro, 2001



Uso da biomassa como fonte energética para produção de biocombustíveis.

Use of biomass as an energy source for the production of biofuels.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.947>

Jesyka Macêdo Guedes - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0003-3376-0789>
Anne Gabriella Dias Santos - Universidade Estadual do Rio Grande do Norte
Helcio Silva dos Santos - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0001-5527-164X>

RESUMO: O uso exagerado de combustíveis fósseis para atender à necessidade energética mundial, tem gerado graves danos ao meio ambiente, visto que esses, geram em sua queima uma grande quantidade de gases poluentes. Os biocombustíveis se apresentam como uma das alternativas mais viáveis para suprir a demanda energética mundial e minimizar os danos ao meio ambiente. Diante disso, várias políticas de incentivo à produção de biocombustíveis, foram criadas, com intuito de diminuir a dependência energética de fontes não renováveis e diminuir os impactos ambientais. A biomassa se apresenta como uma das melhores alternativas para produção de biocombustíveis. Nesse contexto, essa revisão teve como objetivo relatar sobre as quatro gerações de biocombustíveis, incluindo o tipo de matéria-prima e as tecnologias de conversão envolvidas nos biocombustíveis mais comercializados atualmente, como bioetanol e biodiesel.

Palavras-chave: Meio Ambiente. Biomassa. Gerações de Biocombustíveis. Tecnologias de conversão.

ABSTRACT: The exaggerated use of fossil fuels to meet the global energy need, has caused serious damage to the environment, since these generate a large amount of polluting gases when burning. Biofuels are presented as one of the most viable alternatives to supply the global energy demand and minimize damage to the environment. In view of this, several policies to encourage the production of biofuels have been created, with the aim of reducing energy dependence on non-renewable sources and reducing environmental impacts. Biomass presents itself as one of the best alternatives for the production of biofuels. In this context, this review aimed to report on the four generations of biofuels, including the type of raw material and the conversion technologies involved in the most commercialized biofuels today, such as bioethanol and biodiesel.

Keywords: Environment. Biomass. Generations of Biofuels. Conversion technologies.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da economia global e os vários impactos ambientais ocasionados pelo uso exagerado de combustíveis fósseis, vem estimulando cada vez mais a procura por novas fontes energéticas, que sejam sustentáveis e ecologicamente corretos (Singh e Mahapatra, 2019; Mohiddinet *al.*, 2021). Nos últimos anos a busca por energias renováveis na matriz global teve um crescimento significativo, visto que vários países têm enfatizado e incentivado o uso de combustíveis alternativos, com o propósito de diminuir a dependência energética dos combustíveis fósseis e consequentemente minimizar os danos causados ao meio ambiente pela queima desses combustíveis. Nesse sentido, os biocombustíveis se apresentam como uma das alternativas mais viáveis, que permite assegurar uma redução na emissão de gases poluentes (Caoet *al.*, 2019). Os biocombustíveis são geralmente classificados em diferentes categorias, conhecidas como biocombustíveis de primeira, segunda e terceira geração, dependendo da matéria-prima e tecnologia utilizada para conversão (Saladiniet *al.*, 2016).

Do ponto de vista energético, a biomassa se apresenta como a melhor alternativa para produção de biocombustíveis, pois, possui vantagens quando compara a outras fontes, como: o resultado do processo de conversão que pode gerar combustíveis similares a combustíveis fósseis (combustíveis, sólidos, líquidos ou gasosos), além de flexibilidade de adaptação a diferentes tecnológicas de acordo com sua fonte e necessidade (Ferreira *et al.*, 2018). A biomassa é considerada uma fonte sustentável, devido ao baixo nível de emissões de CO₂ na atmosfera, além de contribuir para a geração de empregos, influencia na redução do êxodo rural, apresentando-se como uma excelente opção de fonte complementar à matriz energética atual. Nesse contexto, a agricultura brasileira desempenha um papel importante como fornecedora de matéria-

prima à base de biomassa (Bassegio, 2016).

Para aumentar a eficiência de processos e reduzir os impactos socioambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão de diferentes fontes de biomassa (Caoet *al.*, 2019). Diante disso, esse artigo de revisão faz um breve relato sobre as políticas de incentivo à produção de biocombustíveis dos países que apresentam maior representatividade mundial na produção de biocombustíveis, com o objetivo de abranger as quatro gerações de biocombustíveis, incluindo o tipo de matéria-prima e as tecnologias de conversão envolvidas nos biocombustíveis mais comercializados atualmente, como bioetanol e biodiesel.

Para a presente revisão, foi realizada uma ampla busca de artigos científicos no período de 2001 à 2021, sobre as políticas de incentivos à produção de biocombustíveis no cenário mundial dos países que possuem maior índice de produção de biocombustíveis e sobre as quatro gerações de biocombustíveis. Os bancos de dados utilizados foram: Science Direct (<http://www.sciencedirect.com/>) e Google Scholar (<https://scholar.google.com>). Não houve critérios de exclusão. Para essa revisão foi realizada uma ampla busca de periódicos, nacionais e internacionais, utilizando as palavras: biomassa, geração de biocombustíveis, principais produtores mundiais de biocombustíveis e tecnologias de conversão de biocombustíveis como termos de busca, com o propósito de melhor definir os pontos da pesquisa, após a leitura do resumo de todos os artigos consultados, foram escolhidos 40 artigos que apresentavam informações mais relacionadas com os assuntos abordados na revisão.

POLÍTICAS DE BAIXO CARBONO

Nos últimos anos vários estudos apontam, as emissões de carbono como o principal motivo da procura por energia limpa, como os biocombustíveis (Subramaniam e Masron,

2021). Vários países têm estabelecido Políticas de Baixo Carbono (LCP), com o intuito de promover a produção de biocombustíveis, permitindo assegurar uma redução na emissão de CO₂. Na Europa, a Diretiva de Energia Renovável (RED) (União Europeia, 2018), estipula que até 2030 a participação das energias renováveis no consumo final de energia da União Europeia seja de pelo menos 32% (Li e Leung, 2021). De acordo com a RenewableFuel Standard (RFS), a política mais recente dos Estados Unidos, estabelece um aumento de consumo doméstico de biocombustíveis para 36 bilhões de galões (bgals) anual até 2022, se aplicando a diferentes categorias de combustível (Burkhardt, 2019).

O mais novo programa mundial instituído pela Lei 13.576 / 2017 de Fomento aos Biocombustíveis no Brasil, que cria a Política Nacional de Biocombustíveis, conhecida como Programa RenovaBio (Brasil, 2020) – busca incentivar o desenvolvimento de biocombustíveis e a aplicação de novas tecnologias. Foi estabelecido pelas autoridades brasileiras uma meta de redução na emissão de carbono da matriz nacional de combustíveis de 11% a ser atingida até 2029, por meio da comercialização de Créditos de Descarboxinação (CBIO). Para isso, as distribuidoras precisarão adquirir títulos equivalente a créditos de carbono na bolsa de valores, cada CBIO corresponde a uma tonelada de CO₂ que deixa de ser emitida e é gerada a partir de biocombustíveis.

Para cada produtor definir a intensidade de carbono de seu biocombustível o programa desenvolveu uma calculadora ambiental, denominada RenovaCalc, baseada em Avaliação do Ciclo de Vida (LCA), onde as emissões dos gases do efeito estufa ao longo de todo o ciclo de vida do biocombustível são contabilizadas e compiladas na pegada de carbono. Essa ação estimula os produtores a serem mais eficientes, promovendo o desenvolvimento e a implementação de novas

tecnologias para aumentar a produtividade agrícola, a eficiência das máquinas e a substituição de fertilizantes, etc. (Grassi e Pereira, 2018). No programa RenovaBio, os ICs desses biocombustíveis são obtidos pela comparação com os ICs do combustível fóssil de referência. Dessa forma, o CBIO se apresenta como uma espécie de moeda e a valorização dessa moeda aumentará o valor do biocombustível, calculado a partir da soma do produto físico mais esse produto financeiro, incentivando os produtores a produzir maiores volumes de biocombustíveis (Grassi e Pereira, 2019).

GERAÇÕES DE BIOCOMBUSTÍVEIS E SUAS TECNOLOGIAS DE PROCESSAMENTO

Os biocombustíveis são classificados em diferentes categorias, a depender das matérias-primas e da tecnologia de conversão utilizada para sua produção, essas diferentes categorias são conhecidas como biocombustíveis de primeira, segunda, terceira e quarta geração. Atualmente os dois principais tipos de biocombustíveis comercializados são o biodiesel e o etanol, representando uma produção de cerca de 50 bilhões de litros produzidos anualmente (Alalwanet *al.*, 2019), produzidos por tecnologias já bem estabelecidas no mercado. Dessa abordado no texto sobre os dois principais biocombustíveis comercializados mundialmente.

Primeira Geração

Se tratando dos biocombustíveis de primeira geração, esses são produzidos a partir do cultivo de culturas bioenergéticas, ou seja, de matéria-prima que estão inseridas no mercado alimentício, produzidos principalmente de açúcares, amido e óleo vegetal. No entanto, surgiu a preocupação sobre os impactos causados pelo uso dessas culturas comestíveis como matéria-prima na área de cultivo, biodiversidade e

abastecimento de alimentos (Alalwanet *al.*, 2019). Para garantir um bom desempenho desses bicompostíveis, alguns pontos devem ser considerados, são eles: a composição química da biomassa, balanço de energia, disponibilidade de terras e a contribuição para biodiversidade do local, competição com o mercado de alimentos, emissão de gases poluentes, uso de pesticidas, custo da biomassa e seu transporte e armazenamento, contaminação do solo e dos recursos hídricos, criação ou manutenção de empregos e disponibilidade de recursos (Singh *et al.*, 2013).

Bioetanol: o bioetanol é derivado de matérias-primas como açúcar ou do amido por fermentação. Esse pode ser usado como combustível de transporte em sua forma pura ou em misturas com a gasolina nos chamados veículos flexi-fuel. Sendo mais comum, a mistura com gasolina, com uma porcentagem de 10% de bioetanol, conhecido por E10. Esse biocombustível também pode ser usado como matéria-prima para o éter etil-butil-terciário (ETBE), que é misturado facilmente com a gasolina para aumentar seu teor de oxigênio no controle da emissão de gases poluentes (Norkobilovet *al.*, 2017).

Processos de conversão do etanol: No Brasil, em termo de biomassa comestível, a cultura mais utilizada na produção de bioetanol é a cana-de-açúcar, essa requer uma menor quantidade de água no seu processo de cultivo quando comparada ao milho (Rulliet *al.*, 2016). Além da cana-de-açúcar, outras safras contendo carboidratos podem ser utilizadas como matéria-prima para produzir bioetanol, essas são classificadas em duas categorias principais: culturas que contêm açúcar e culturas contendo amido (Naiket *al.*, 2010; Alalwanet *al.*, 2019). A técnica de produção de bioetanol pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada, partindo de matérias-primas que contêm açúcar, os processos são: moagem, fermentação e destilação. Se tratando de fontes a base de

amido, após a moagem são realizados mais dois processos, que são gelatinização e hidrólise, só então passam pelo processo de fermentação e destilação (Szambelanet *al.*, 2018).

Partindo de matérias-primas como a cana-de-açúcar, é realizado o processo de fermentação para produzir bioetanol, esse é um processo metabólico no qual o substrato orgânico sofre alterações químicas provocadas por enzimas secretadas por microrganismos. Existem dois tipos básicos de fermentação, aeróbica e anaeróbica, dependendo da necessidade de presença ou ausência de oxigênio no processo. Para esse processo existem milhares de microrganismos na natureza capazes de promover essas alterações químicas, e esses são classificados em três categorias: levedura (espécies *saccharomyces*), bactérias (espécies *zymomonas*) e mofo (micélio) (Naiket *al.*, 2010). Por outro lado, a conversão direta do amido em bioetanol não pode ser realizada pelo processo convencional de fermentação, devido à estrutura do polímero de cadeia longa da glicose, esse processo se inicia com a quebra das moléculas de glicose, formando uma pasta contendo cerca de 15-20% de amido. Posteriormente ocorre a moagem do amido, a mistura com água e o cozimento no ponto de ebulição ou acima dele. A ação da primeira enzima, amilase, é produzir moléculas de cadeias curtas e libera dextrina e oligossacarídeos, após isso, utiliza-se enzimas como pululanase e glucoamilase, que promove a hidrólise desses componentes, através de um processo conhecido como sacarificação. O último passo é o resfriamento a 30 °C para ocorrer o processo de fermentação (Lee *et al.*, 2007).

A produção de bioetanol a partir do milho pode ser classificada por processo de moagem úmida e seca (Crutzen *et al.*, 2016). Os moinhos utilizados para moagem a seco, geralmente, possuem um tamanho menor (menor capacidade) e são construídos para produzir

principalmente etanol, além de produzir grãos secos e solúveis de destilaria, que é utilizado como ração para gado. O processo de moagem úmida, geralmente tem a capacidade de produção maior e produz também óleo de milho e dois tipos de ração animal (Naiket *al.*, 2010).

Biodiesel: O biodiesel é derivado de óleos vegetais, óleos e gorduras residuais, é um biocombustível alternativo que pode ser utilizado como substituto ou diluente do diesel fóssil, que minimiza os danos ao meio ambiente. Esse biocombustível pode ser produzido a partir de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, pelo método de transesterificação na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo (Ghazaliet *al.*, 2015).

Processo de conversão do biodiesel por transesterificação: O método consiste em reagir um lipídeo (conhecidos como triacilglicerídeos ou triglicerídeos) com um mono-álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador (base ou ácido) presente na reação na fase do meio reacional (catalisador homogêneo) ou catalisador heterogêneo (catalisador heterogêneo, o uso de catalisador sólido é recomendado para óleo com alto teor de ácidos graxos livres), resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol (SANTOS, 2015). No decorrer do processo de transesterificação diversas variáveis podem afetar o resultado final, como temperatura de reação, tempo e pressão, concentração e tipo de catalisador, bem como as razões molares de álcool para óleo, intensidade de mistura e tipo de matéria-prima utilizada (Musa, 2016). A Figura 1 ilustra a reação de transesterificação dos triglicerídeos.

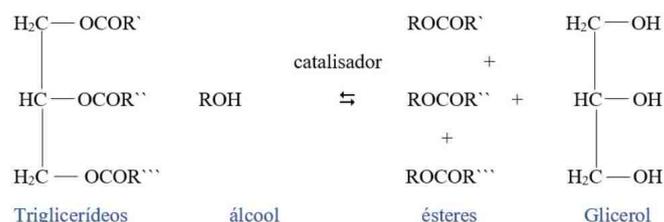


Figura 1: Reação de transesterificação.

Segunda Geração

Os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de produtos de base biológica proveniente de matéria-prima não alimentar, ou seja, biomassa lignocelulósica, oriundo de produtos agrícolas e florestais, baratos e abundantes disponíveis nas plantas (Zabaniotouet *al.*, 2008). Além disso, o biocombustível de segunda geração é considerado neutro ou menos negativo ao meio ambiente em relação a emissão de CO₂ na atmosfera (Trabelsiet *al.*, 2018). O uso da biomassa para produção vem se tornando cada vez mais promissor, isso é possível devido principalmente a algumas particularidades apresentadas por essa fonte e relação a outras matérias-primas: o produto da conversão da biomassa pode gerar combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos e possui certa flexibilidade de adaptação tecnológica de acordo com a necessidade (Westenseet *al.*, 2018). A composição da "Biomassa vegetal" é constituída principalmente por paredes de células vegetais, sendo normalmente 75 % composta por polissacarídeos (Westenseet *al.*, 2018). Esses polissacarídeos possuem um alto teor de açúcar, o que permite a produção de biocombustíveis. Os materiais lignocelulósicos, são oriundos da lignina, celulose e hemicelulose.

Bioetanol: o bioetanol de segunda geração pode ser produzido a partir de biomassa lignocelulósica, não alimentar, utilizando como matéria-prima o bagaço (utilizado principalmente como combustível em caldeiras no processo de produção de bioetanol de primeira geração) e a palha da

cana-de-açúcar (Hemansiet *al.*, 2019). A produção em larga escala do bioetanol de segunda geração ainda está sendo questionada, muito se tem estudado a respeito de sua viabilidade econômica (Donato *et al.*, 2019). Uma das principais restrições no processo de produção é a etapa de pré-tratamento, que representa cerca de 18% do custo de produção, além disso, o custo de capital da planta, matéria-prima, enzima e energia utilizada influenciam na viabilidade de produção desse biocombustível (Rajendranet *al.*, 2018).

Processos de conversão do bioetanol: Para ter acesso aos açúcares fermentáveis dos lignocelulósicos, é necessário que ocorra uma quebra na estrutura rígida da biomassa vegetal, para isso, existem quatro etapas operacionais principais no processo de conversão da matéria-prima em etanol de segunda geração: pré-tratamento, hidrólise, fermentação e separação / destilação do produto (Jösön, Martin, 2016). O pré-tratamento da lignocelulose pode ocorrer por diferentes métodos, como físicos, químicos, físico-químicos e biológicos (Trinhet *al.*, 2019), para que o pré-tratamento seja eficiente a formação de açúcares deve ser aumentada, a degradação de carboidratos deve ser evitada, a formação de subprodutos indesejáveis também deve ser evitada e o processo deve ser viável economicamente (Kanget *al.*, 2019).

A etapa de fermentação é realizada através da atividade de enzimas excretadas por microorganismos. Existem dois principais métodos de fermentação a aeróbica (na presença de oxigênio) e anaeróbica (ausência de oxigênio). Existem vários microrganismos na natureza identificados como agentes fermentativos, e esses são classificados em três grupos, levedura (espécies *saccharomyces*), bactérias (espécies *zymomonas*) e mofo (micélio) (Naiket *al.*, 2010).

Biodiesel: Os biodieseis de segunda geração são produzidos a partir de fontes não comestíveis, como óleos e gorduras vegetais

residuais ou culturas não alimentares, resíduos florestais, fontes de biomassa, entre outros (Bhuiyaet *al.*, 2016). O custo da produção de biodiesel está diretamente relacionado com a fonte de matéria-prima utilizada para produção do biocombustível, espera-se que a utilização de óleos vegetais não comestíveis possibilitem um menor custo de produção, dessa forma se torne mais sustentável quando comparado ao biodiesel de primeira geração que utiliza fontes de matéria-prima que estão inseridas no mercado de alimentos (Azad e Uddin, 2013). A desvantagem que esse tipo de biocombustível apresenta é a queda no rendimento de algumas fontes de oleaginosas não comestíveis, como óleo de *Jatropha*, óleo de *Jojoba* e óleo de laranja (Singh *et al.*, 2020).

Processo de conversão do biodiesel: O processo de transesterificação ainda é o mais usual e econômico para produção de biodiesel comercial obtendo alto rendimento. O rendimento obtido na conversão dos ésteres depende da fonte de matéria-prima e das condições de reação.

Terceira Geração

Os biocombustíveis de terceira geração são oriundos de matérias-primas cultivadas no meio aquático (algas) e micróbios. Existem duas classificações para algas com base em seu tamanho e morfologia: macroalgas e microalgas. Uma das macroalgas marinhas mais utilizadas na produção de biocombustíveis é a alga marinha. Se tratando das microalgas, essas são classificadas como organismos microscópicos autotróficos, heterotróficos e mixotróficos, que podem ser encontrados tanto em água doce como no mar (Zhang *et al.*, 2013).

Bioetanol: O bioetanol de terceira geração oferece mais benefícios quando comparado ao de primeira e segunda geração, isso porque o bioetanol de terceira geração é oriundo de macroalgas, sendo considerado um biocombustível promissor, uma vez que sua

matéria-prima não compete com outras fontes agrícolas (Carriquiry *et al.*, 2011).

Processos de conversão do bioetanol: O bioetanol de terceira geração pode ser produzido a partir de macroalgas através do processo de fermentação por leveduras ou bactérias (Chong *et al.*, 2020). O processo de fermentação para converter o açúcar produzido a partir da macroalga em bioetanol, pode seguir diferentes rotas: hidrólise e fermentação separadas; sacarificação e fermentação simultâneas; sacarificação e co-fermentação simultâneas e bioprocessamento consolidado (Harun *et al.*, 2011).

Biodiesel: O biodiesel oriundo de algas surgiu como uma proposta de aumentar a taxa de produção de biodiesel, apresentando vantagem a outras gerações anteriores, uma vez que esse novo biocombustível não influencia na cadeia alimentar, disponibilidade de áreas cultiváveis, além de apresentar flexibilidade com parâmetros ambientais e ser economicamente viável (Puneet e Sharma, 2016).

Processo de conversão do biodiesel: O processo de produção do biodiesel de terceira geração inicia pela extração do óleo de alga. No processo de conversão os triglicerídeos reagem com um mono-álcool na presença de um catalisador para formar uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Após o processo é realizada a lavagem do produto da transesterificação (Fariadet *et al.*, 2017).

Quarta Geração

Os biocombustíveis de quarta geração surgiram com o propósito de produzir geneticamente microorganismos, como microalgas, leveduras, fungos e cianobactérias. As técnicas de produção desse grupo de biocombustíveis ainda se encontra em estágios iniciais de desenvolvimento (Sikarearet *et al.*, 2017; Wood, 2021).

CONCLUSÕES

O uso da biomassa como fonte de matéria-prima para conversão de biocombustíveis apresenta grande potencial energético, e esse depende diretamente da disponibilidade dos insumos que servem como base para produção de energia. Além disso, cada geração de biocombustível apresenta vantagens e limitações. Todas as gerações de biocombustíveis apresentam potencial para substituir os combustíveis de origem fóssil, gerando menos gases poluentes e consequentemente diminuindo os impactos ao meio-ambiente, no entanto, a competição com o mercado de alimentos se apresenta como uma desvantagem para os biocombustíveis de primeira geração. Por outro lado, os biocombustíveis de segunda, terceira e quarta geração se apresentam como escolhas mais sustentáveis no processo de produção de biocombustíveis, uma vez que não estão inseridos no mercado alimentício. De maneira geral, com o incentivo à produção de biocombustíveis, novas tecnologias de produção podem surgir, para tornar esse biocombustível ainda mais eficiente e sustentável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Estadual do Ceará (UECE), Universidade do Estado do Rio Grande do Norte e a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP).

REFERÊNCIAS

- ACHINAS, Spyridon; ACHINAS, Vasileios; EUVERINK, Gerrit Jan Willem. A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. *Engineering*, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 299–307, 2017.
- ALALWAN, Hayder A.; ALMINSHID, Alaa H.; ALJAAFARI, Haydar A. S. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. *Renewable Energy Focus*, [s. l.], v. 28, p. 127–139,

2019.

AZAD, A. K.; AMEER UDDIN, S. M. Performance study of a diesel engine by first generation bio-fuel blends with fossil fuel: An experimental study. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1–13, 2013.

BASSEGIO, Doglaset *al.* Oilseed crop crambe as a source of renewable energy in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 66, p. 311–321, 2016.

BHUIYA, M. M.K. *et al.* Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel - Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 55, p. 1109–1128, 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Resolução ANP nº 802, de 5 de dezembro de 2019. Brasília. 2020.

BURKHARDT, Jesse. The impact of the Renewable Fuel Standard on US oil refineries. *Energy Policy*, [s. l.], v. 130, p. 429–437, 2019.

CAO, Xincheng *et al.* Catalytic conversion of waste cooking oils for the production of liquid hydrocarbon biofuels using in-situ coating metal oxide on SBA-15 as heterogeneous catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s. l.], v. 138, p. 137–144, 2019.

CARRIQUIRY, Miguel A.; DU, Xiaodong; TIMILSINA, Govinda R. Second generation biofuels: Economics and policies. *Energy Policy*, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 4222–4234, 2011.

CHONG, Ting Yen *et al.* Techno-economic evaluation of third-generation bioethanol production utilizing the macroalgae waste: A case study in Malaysia. *Energy*, [s. l.], v. 210, p. 1–9, 2020.

DI DONATO, Paola *et al.* The production of second generation bioethanol: The biotechnology potential of thermophilic bacteria. *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 233, p. 1410–1417, 2019.

FARIED, M. *et al.* Biodiesel production from microalgae: Processes, technologies and

recent advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 79, p. 893–913, 2017.

GHAZALI, W.N.M.W.; MAMAT, R.; MASJUKI, H.H.; NAJAFI, G. Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], vol. 51, p. 585–602. 2015.

GRASSI, M. C.B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. *Industrial Crops and Products*, [s. l.], v. 129, p. 201–205, 2019.

HARUN, Razif; DANQUAH, Michael K. Enzymatic hydrolysis of microalgal biomass for bioethanol production. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 168, n. 3, p. 1079–1084, 2011.

HEMANSI; CHAKRABORTY, Subhojit; YADAV, Garima; SAINI, Jitendra Kumar; KUHAD, Ramesh Chander. Comparative Study of Cellulase Production Using Submerged and Solid-State Fermentation. *New and Future Developments In Microbial Biotechnology And Bioengineering*, [s. l.], p. 99–113, 2019.

JÖNSSON, Leif J.; MARTÍN, Carlos. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 199, p. 103–112, 2016.

KANG, KyeongEop *et al.* Development and economic analysis of bioethanol production facilities using lignocellulosic biomass. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, [s. l.], v. 128, n. 4, p. 475–479, 2019.

LI, Raymond; LEUNG, Guy C.K. The relationship between energy prices, economic growth and renewable energy consumption: Evidence from Europe. *Energy Reports*, [s. l.], v. 7, p. 1712–1719, 2021.

MOHIDDIN, MohdNurfirdaus Bin *et al.* Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, [s. l.], v. 98, p. 60–81,

2021.

MUSA, Idris Atadashi. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum*, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 21–31, 2016.

NAIK, S. N. *et al.* Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 578–597, 2010.

NORKOBILOV, Adham; GORRI, Daniel; ORTIZ, Inmaculada. Process flowsheet analysis of pervaporation-based hybrid processes in the production of ethyl tert-butyl ether. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, [s. l.], v. 92, n. 6, p. 1167–1177, 2017.

RULLI, Maria Cristina *et al.* The water-land-food nexus of first-generation biofuels. *Scientific Reports*, [s. l.], v. 6, p. 1–10, 2016.

SALADINI, Fabrizio *et al.* Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 66, p. 221–227, 2016.

SARAVANAN, Azhaham Perumal *et al.* Biofuel policy in India: A review of policy barriers in sustainable marketing of biofuel. *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 193, p. 734–747, 2018.

SINGH, Digambar *et al.* A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, [s. l.], v. 262, p. 116553, 2020.

SINGH, Digambar *et al.* Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. *Fuel*, [s. l.], v. 253, p. 60–71, 2019.

SUBRAMANIAM, Yogeeswari; MASRON, TajulAriffin. The impact of economic globalization on biofuel in developing countries. *Energy Conversion and Management: X*, [s. l.], v. 10, p. 1–12, 2020.

SZAMBELAN, Katarzyna *et al.* Separate hydrolysis and fermentation and

simultaneous saccharification and fermentation methods in bioethanol production and formation of volatile by-products from selected corn cultivars. *Industrial Crops and Products*, [s. l.], v. 118, p. 355–361, 2018.

TRINH, Ly Thi Phi *et al.* Aqueous acidified ionic liquid pretreatment for bioethanol production and concentration of produced ethanol by pervaporation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, [s. l.], v. 69, p. 57–65, 2019.

VERMA, Puneet; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, Gaurav. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 56, p. 319–333, 2016.

WESTENSEE, Dirk Karl *et al.* The availability of second generation feedstocks for the treatment of acid mine drainage and to improve South Africa's bio-based economy. *Science of the Total Environment*, [s. l.], v. 637–638, p. 132–136, 2018.

WOOD, David A. Microalgae to biodiesel - Review of recent progress. *Bioresource Technology Reports*, [s. l.], v. 14, n. July 2020, p. 1–13, 2021.

ZABANIOTOU, A.; IOANNIDOU, O.; SKOULOU, V. Rapeseed residues utilization for energy and 2nd generation biofuels. *Fuel*, [s. l.], v. 87, n. 8–9, p. 1492–1502, 2008.

ZHANG, Xinrue *et al.* Influence of cell properties on rheological characterization of microalgae suspensions. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 139, p. 209–213, 2013.



Síntese e caracterização de nanoemulsões poliméricas de goma xantana e goma arábica encapsulantes de óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* L.

Synthesis and characterization of polymeric nanoemulsions of xanthan gum and arabic gum encapsulating Eucalyptuscitriodora L. essential oil.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.929>

Henety Nascimento Pinheiro - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-4039-5401>

Emanuela Feitoza da Costa - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0003-2331-6318>

Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0003-4759-2739>

RESUMO: Nanoemulsões óleo em água são sistemas de administração de fármacos que consistem na formação de partículas anfipáticas para encapsulamento de moléculas oleosas. Neste trabalho desenvolveu-se Nanoemulsões de goma xantana e goma arábica com óleo de *Eucalyptus citriodora* L. através da técnica de alta energia, onde variou-se o tipo de matriz, o teor de surfactante e o teor de óleo essencial a fim de produzir formulações estáveis. As nanoemulsões foram avaliadas em relação às suas características físico-químicas: estabilidade macroscópica, Viscosidade e tamanho de partícula. As viscosidades das formulações corroboraram os resultados de tamanho de partícula, onde apresentaram um aumento da viscosidade em função do tamanho. O estudo realizado demonstrou que as amostras que possuíam as menores proporções, goma/óleo de 1:1 e surfactante/óleo de 1:2, apresentaram melhores resultados na formação de micelas nanométricas. Essas variações nas composições mostram como a quantidade de surfactante, de fase oleosa e do polímero natural influenciam no desenvolvimento do sistema coloidal. Com tais resultados pode-se mostrar a influência da goma arábica (100 mg) e goma xantana (100 mg), tween 80 (50 mg) e do óleo (100 mg) na estabilidade das formulações E1-GA e E2-GX, e o potencial uso em uma formulação de liberação controlada na administração farmacológica do óleo de *Eucalyptus citriodora*.

Palavras-chave: Nanoemulsões. Encapsulamento. Tamanho de Partícula. Estabilidade.

ABSTRACT: Oil-in-water nanoemulsions are drug delivery systems that consist of the formation of amphipathic particles for encapsulating oil molecules. In this work, Nanoemulsions of xanthan gum and gum arabic were developed with *Eucalyptus citriodora* L. oil using the high energy technique, where the matrix type, the surfactant content and the essential oil content were varied in order to produce stable formulations. Nanoemulsions were evaluated in relation to their physical and chemical characteristics: macroscopic stability, viscosity and particle size. The viscosities of the formulations corroborated the results of particle size, where they showed an increase in viscosity as a function of size. The study showed that the samples that had the lowest proportions, gum / oil of 1: 1 and surfactant / oil of 1: 2, showed better results in the formation of nanometric micelles. These variations in the compositions show how the amount of surfactant, oil phase and natural polymer influences the development of the colloidal system. With these results, it is possible to show the influence of gum arabic (100 mg) and xanthan gum (100 mg), tween 80 (50 mg) and oil (100 mg) on the stability of formulations E1-GA and E2-GX, and the potential use in a controlled release formulation in the pharmacological administration of *Eucalyptus citriodora* oil.

Keywords: Nanoemulsions. Encapsulation. Particlesize. Stability.

INTRODUÇÃO

As Nanoemulsões (NEs) são sistemas de administração de fármacos que consistem em sistemas emulsionados de óleo e água, com diâmetros médios de gotículas variando de 10 a 1000 nm (Jaiswal et al., 2015, p.123). As nanoemulsões contendo matrizes poliméricas se destacam entre os possíveis sistemas de encapsulamento devido à sua anfifilicidade, alta solubilidade e permeabilidade em água, biocompatibilidade e resistência à tração (Bruxel et al., 2012, p.1827). A fim de melhorar a biocompatibilidade e do sistema de liberação, há uma tendência a usar polímeros naturais. A Goma Xantana (GX) é um polissacarídeo solúvel em água muito usado na área de engenharia de alimentos como espessante, o que pode contribuir para produção de emulsões estáveis e palatáveis com atividade antimicrobiana (Borges; Vendruscolo, 2008, p.172). A Goma Arábica (GA) é um polissacarídeo anfifílico bastante utilizado na indústria alimentícia. As partículas de GA se adsorvem à superfície das gotículas de óleo formadas na homogeneização, onde formam uma espécie de camada interfacial espessa e eletricamente negativa em torno das gotículas que as estabiliza contra a agregação por impedimento estérico e interações eletrostáticas (Chanamai, 2002, p.120). O princípio ativo de interesse é o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* (OEEC), que é uma das espécies de eucalipto que tem sido aplicado em antissépticos, antipiréticos e analgésicos há tempos. O OEEC é um produto natural com variadas propriedades biológicas. É uma das espécies mais utilizadas nas indústrias de cosméticos, alimentícia e

farmacêutica. Estudos anteriores demonstraram que o OEEC possui propriedades antibacterianas, antifúngicas, inseticida, acaricida, antitripanossoma e herbicida (Batish et al., 2008, p.2171). Neste trabalho é proposto o desenvolvimento de NEs polissacarídicas, óleo em água, à base de GX e GA e avaliação da estabilidade e das características físicas e químicas de cada sistema para veiculação de OEEC.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das nanoemulsões óleo em água.

Foi utilizada a Goma Xantana de grau alimentar (Êxodo Científica) e Goma Arábica (Dinâmica). O óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* foi obtido pela FERQUIMA e o agente surfactante Tween 80 (T80) pela VETEC (lote 1201802). Álcool etílico 96% PA (Êxodo Científica) foi usado para eficiência de encapsulamento.

As formulações de Nanoemulsões foram desenvolvidas pelo método de Alta energia, no equipamento (Ultrastirrer) a 10.000 rpm por 5 minutos. A fase oleosa, representada pelo OEEC, foi adicionado ao tensoativo (Tween 80) e homogeneizada por agitação manual, previamente aquecidos a 70°C. Em seguida, a fase oleosa foi adicionada solução polimérica para homogeneização em 25 °C, obtendo a formulações descritas na Tabela 1.

Estudo de estabilidade

Foram avaliados sinais de instabilidade durante 90 dias após o preparo das formulações, se haviam sinais de cremação

Tabela 1: Formulação das nanoemulsões por planejamento fatorial

	E1-GA	E2-GX	E3-GA	E4-GX	E5-GA	E6-GX	E7-GA	E8-GX
Goma (g/L)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
OEEC (g/L)	1,00	1,00	1,00	1,00	0,33	0,33	0,33	0,33
Tween80 (g/L)	0,50	0,50	1,00	1,00	0,17	0,17	0,33	0,33

Fonte: Elaborada pelo autor.

ou separação de fases. Para avaliar a Viscosidade foi realizado por método manual, utilizando um Viscosímetro de Ostwald, em temperatura ambiente, cronometrando-se o tempo de escoamento e obtida obedecendo a Equação 1:

$$\eta \text{ (viscosidade)} = \frac{T \text{ (tempo de escoamento da amostra)}}{T_0 \text{ (tempo de escoamento do solvente)}}$$

Tamanho de partículas

Para identificar o diâmetro das partículas, os experimentos foram realizados usando o aparelho Zetasizer/Nanoseries Z590 (MALVERN). As amostras foram diluídas em água destilada, formando soluções em concentrações de 0,1% (m/v) e deixadas em agitação magnética por 24 horas.

Eficiência de Encapsulamento (EE)

A eficiência de encapsulamento foi avaliada através da diluição de 1 mL de

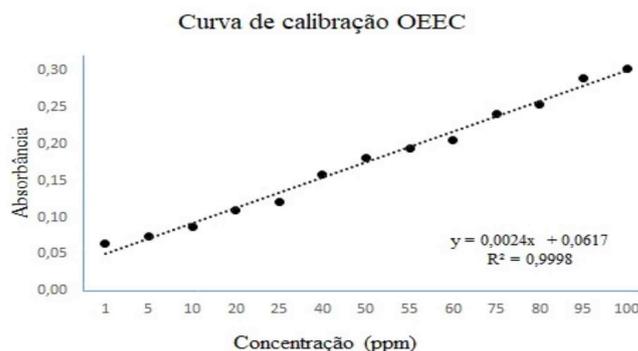
emulsão em 4 mL de álcool etílico 96%. As emulsões previamente diluídas foram armazenadas sob refrigeração por 24 horas e posteriormente tiveram suas absorvâncias medidas em espectrômetro UV-vis. Foi construída uma curva de calibração obtida a partir da relação de pontos de concentrações oriundos da diluição de uma solução mãe de 100 ppm de OEEC, em função dos valores das absorvâncias, representada na Figura 1. As absorvâncias das respectivas diluições, foram determinadas em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 214nm. A partir dessa curva de calibração foi possível comparar os valores de absorvância obtidos na análise das emulsões e determinar a quantidade de óleo liberado. (Herculano, 2014, p.2).

A EE foi determinada pelo método modificado apresentado por Sugasini e Lokesh (2017, p.46) com base na Equação 2 demonstrada a seguir, onde a concentração de óleo essencial final (COEf), encapsulado nas

partículas da emulsão, encontrada pela curva de calibração é relacionada com a quantidade de óleo essencial inicial (COEi), adicionado no processo de formulação das emulsões.

$$EE (\%) = (COEf / COEi) \times 100(2)$$

Figura 1: Curva de Calibração do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* (OEEC).



Fonte: Elaborado pelo autor.

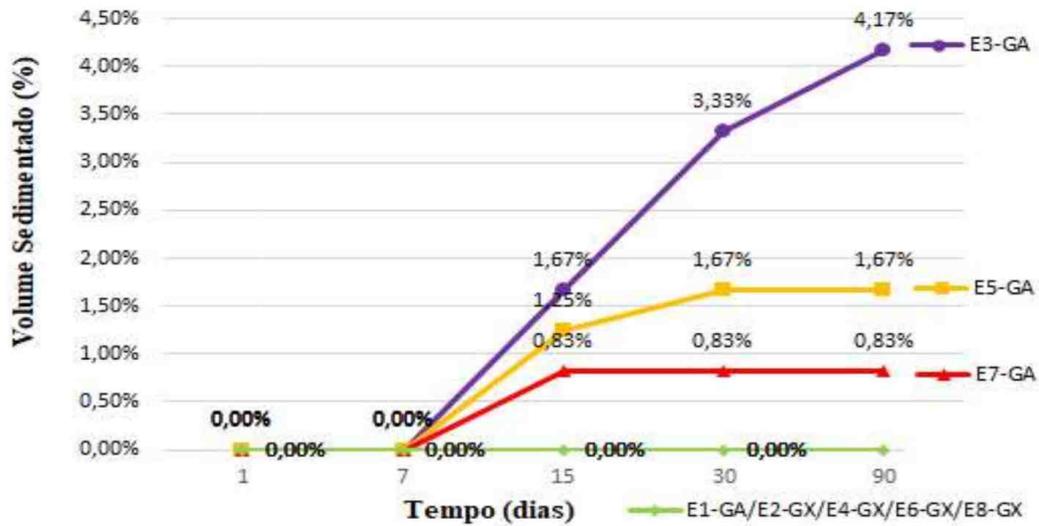
As avaliações de EE foram realizadas após 90 dias do preparo das formulações para avaliar o efeito de disponibilidade do princípio ativo à longo prazo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os efeitos macroscópicos de estabilidade das Nanoemulsões foram observados em intervalos de tempo de 24 horas, 7, 15, 30 e 90 dias, onde foi possível observar, com 15 dias de armazenamento, fenômenos de sedimentação nas amostras E3-GA, E5-GA, E7-GA. Couto (2014, p.15) cita que, devido sua baixa viscosidade, na utilização de GA como emulsificante é recomendado o emprego de uma concentração elevada da goma, isso pode estar relacionado com a sedimentação encontrada. De modo geral, a Goma Xantana apresentou-se como sendo a mais estável nas avaliações de estabilidade macroscópica.

No entanto a emulsão E1-GA, também com GA e E2-GX, E4-GX, E6-GX e E8-GX contendo GX apresentaram estabilidade macroscópica durante os 90 dias de observação. Os percentuais de sedimentação encontrados nas amostras, em relação com o tempo de armazenamento, estão dispostos na Figura 2.

Figura 2: Percentuais de sedimentação das nanoemulsões num intervalo de 1, 7, 15, 30 e 90 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor.

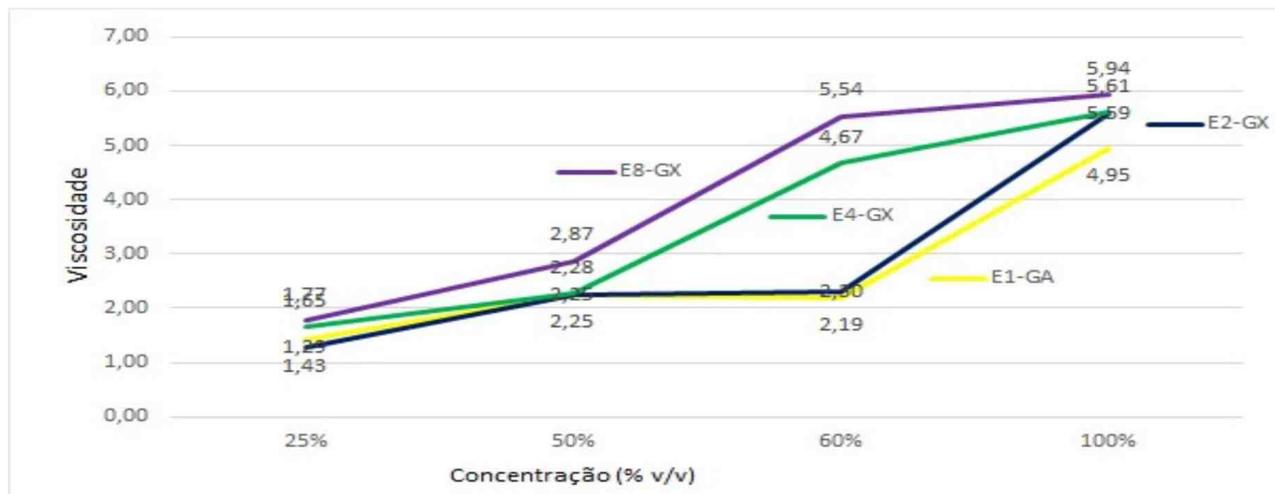
Krstonosić et al. (2015, p.16), constataram que a presença de GX em emulsões com anidrido octenil succinico, em concentrações acima de 0,08% em massa, evitava a ocorrência de creaming, em até 15 dias. Com base nos resultados de estabilidade física das amostras, foi separado as melhores emulsões, para os testes de viscosidade em função do grau de diluição. A Figura 3 ilustra os valores médios das viscosidades relativas de cada emulsão em função da concentração da solução. A partir desses dados, é possível verificar que as amostras contendo GX

apresenta viscosidades maiores.

Dados da literatura corroboram esse resultado devido ao comportamento de pseudoplástico, o que pode estar relacionado diretamente como o tamanho das partículas que cada sistema apresenta, onde partículas maiores resistem ao escoamento do fluido (Lovelyn; Attama, 2011, p.632).

Nos dados apresentados pelo gráfico disposto na Figura 3, observa-se que a viscosidade apresenta diferença significativa nas emulsões onde foram utilizadas as maiores proporções de óleo e surfactante, ou

Figura 3: Viscosidade relativa das nanoemulsões em concentrações de 25%, 50%, 60% e in natura (100%).



Fonte: Elaborado pelo autor.

seja, a amostra E1-GA (Goma/óleo (1:1); T80/óleo (1:2)) e E2-GX (Goma/óleo (1:1); T80/óleo (1:2)) apresentaram uma queda na viscosidade a medida em que o cisalhamento, oriundo da diluição, caiu, isso está relacionado com os menores tamanhos de partículas.

Tamanho de partícula

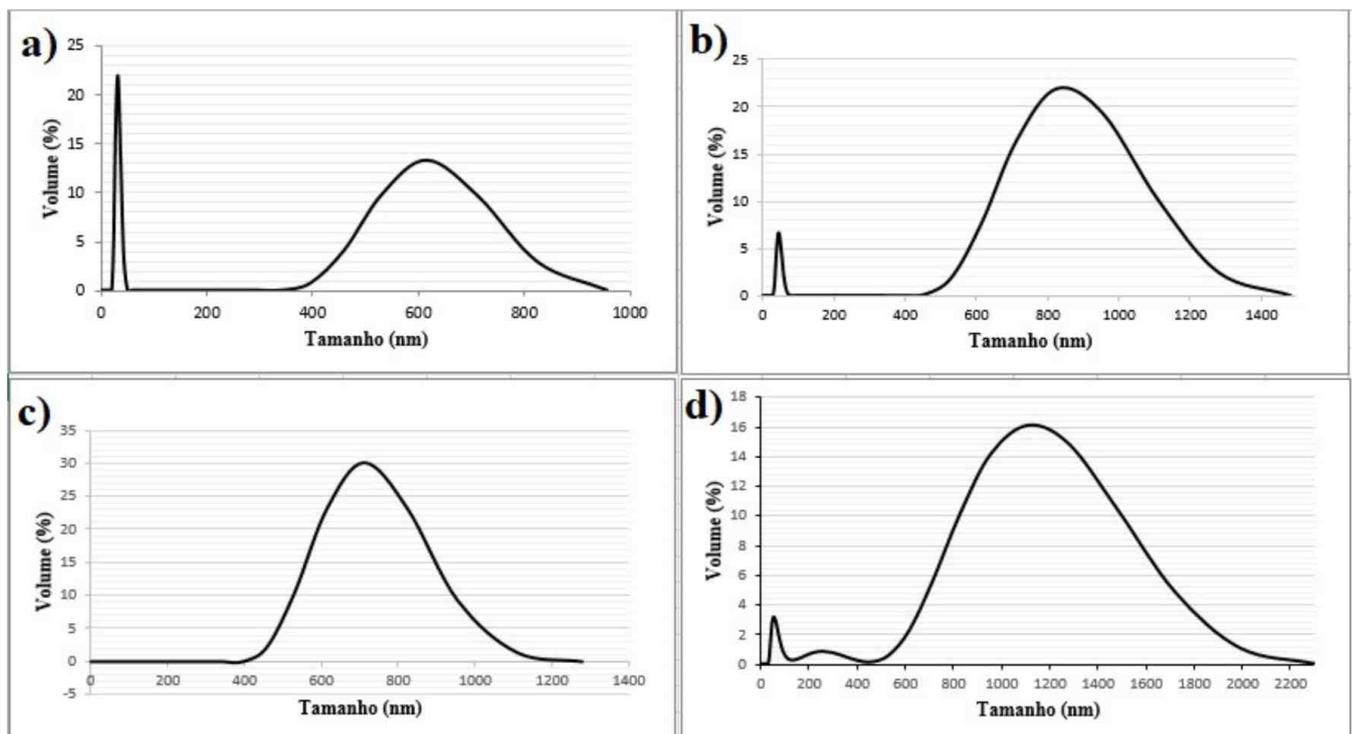
As análises de viscosidade, anteriormente discutidas, podem ser relacionadas com os gráficos de tamanhos de partículas obtidos após 30 dias do preparo das Emulsões. Onde se pode notar, de forma quantitativa, as dimensões das partículas obtidas em cada formulação correlacionando com a capacidade de resistência ao escoamento, onde quanto menor o tamanho das partículas distribuídas no sistema, maior será a fluidez do líquido (Lovelyn; Attama, 2011, p.632). Nos resultados representados pela Figura 4, no gráfico a, pode-se observar uma distribuição bimodal, onde a E1-GA apresenta os menores tamanhos de partículas, com um volume de aproximadamente 23% de partículas menores que 100nm e um volume entre 10% e 15% de

partículas que variam entre 500nm e 1000nm, caracterizando uma nanoemulsão estável em termos de tamanho das micelas. Já na E2-GX, representada pelo gráfico b, uma mínima parte é de partículas menores que 100 nm, ainda que apresentem partículas microscópicas que vão até 1500nm, um considerável volume de partículas apresenta dimensões nanométricas.

Estudos apresentado por Chivero et al. (2015, p.13) apontam que a alta viscosidade da GX e da Goma Guar incorporada, em baixíssima concentração (0,003g - 0,03g), quando utilizada como fase contínua em emulsões, foi responsável pela melhoria da eficiência de homogeneização e inibição do movimento da gota de emulsão promovendo estabilidade no sistema.

No gráfico c, a amostra E4-GX, apresenta um pico no volume de partículas que possuem tamanho de aproximadamente 700nm, representando um aumento no tamanho das gotículas, porém, a presença de nanopartículas é majoritária. Ainda na Figura

Figura 4: Tamanho de partícula das nanoemulsões: E1-GA (a), E2-GX (b), E4-GX (c) E8-GX (d).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4, é possível observar grande diferença nos tamanhos de partículas entre Nanoemulsões que foi utilizado Goma Xantana, com menor quantidade de óleo e surfactante. Pode-se verificar no gráfico d que a amostra E8-GX apresenta uma distribuição trimodal de partículas que apresentam tamanho médio de aproximadamente 1100 nm, o gráfico mostra que os tamanhos das micelas se encontram em dimensões micrométricas, chegando até 2000 nm.

Eficiência de Encapsulamento (EE)

Uma emulsão com melhor EE é mais desejável, visto que, para uso em sistemas de liberação controlada, é necessário que as formulações mantenham o princípio ativo retido em suas partículas pelo máximo de tempo possível. Em decorrência dos resultados de estabilidade macroscópica obtido pela análise de sedimentação, foram escolhidas as formulações E1-GA, E2-GX, E4-GX, e E8-GX para os ensaios de EE, como consta na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: Grau de encapsulamento de OEEC das nanoemulsões selecionadas.

	E1-GA	E2-GX	E4-GX	E8-GX
%EE	88,86	79,90	92,82	49,74

Fonte: Elaborado pelo autor.

A eficiência de encapsulamento pode estar diretamente relacionada com as características físico-químicas das emulsões. Geralmente, é estabelecida uma relação entre a emulsificação e eficiência de encapsulamento. A instabilidade de uma emulsão pode afetar a eficiência de encapsulamento, visto que, os fenômenos de quebra das gotículas acabam gerando a liberação antecipada do óleo, fazendo com que ele volatilize, perdendo assim o princípio ativo necessário para o objetivo dos sistemas. (Lisboa, 2020, p.43).

O baixo valor de eficiência encontrado na amostra E8-GX pode ser explicado pela baixa

quantidade de Tween80 em relação a goma e ao óleo, pelo o rompimento da tensão interfacial nas micelas, em virtude do aumento do tamanho da partícula. Emulsões instáveis e com grande diâmetro das gotículas geram microcápsulas com baixa retenção da fase interna, visto que, durante a emulsificação, a formação de camadas fracas nas gotículas com óleo, deixam elas desprotegidas e acabam por liberar o óleo no sistema, causando, ou sua volatilização ou fenômenos visuais de instabilidade (Jafari; He; Bhandari, 2007, p.1096).

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que o desenvolvimento de nanoemulsões de maior estabilidade, mais favorável para utilização farmacêutica, ocorreu em ambas as gomas utilizadas. Das emulsões onde utilizou-se Goma Xantana, a E2-GX (goma/óleo de 1:1 (1,0 g/L:1 g/L) e surfactante/óleo de 1:2 (0,5 g/L:1,0 g/L)) e E4-GX (goma/óleo de 1:1 (1,0 g/L:1,0 g/L) e surfactante/óleo de 1:1 (1,0 g/L:1,0 g/L)) obteve melhores resultados pois apresentou um considerável volume de partículas com tamanhos nanométricos, e valores de EE de 79,90% e 92,82%, respectivamente, sendo viáveis para aplicação em sistemas de administração de fármaco.

Nas formulações com Goma Arábica somente a E1-GA (goma/óleo de 1:1 (1,0 g/L:1 g/L) e surfactante/óleo de 1:2 (0,5 g/L:1,0 g/L)) permaneceu estável durante a avaliação macroscópica, enquanto a E3-GA, E5-GA e E7-GA apresentou fenômenos de sedimentação. A nanoemulsão E1-GA, foi considerada a melhor formulação, visto que não apresentou fenômenos de instabilidade durante os 90 dias, apresentou alto volume de partículas nanométricas e uma eficiência de encapsulamento de 88,86%. Em contrapartida a emulsão E8-GX, com GX e proporção goma/óleo de 3:1 (1,0 g/L:0,33 g/L) e surfactante/óleo de 1:1 (0,33 g/L:0,33 g/L), apresentou a maior parte das partículas em tamanhos micrométricos.

O estudo mostrou que formulações com menores proporções de surfactante e óleo apresentaram tamanhos maiores de partícula, constatando a importância da utilização de surfactantes sintéticos para a estabilização das formulações, juntamente com os polissacarídeos naturais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa para essa pesquisa, e ao Laboratório de Química Analítica e Química Ambiental (LAQAM), pela realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

BATISH, D. R. et al. Eucalyptus essential oil as a natural pesticide. *Forest Ecology and Management*, v. 256, n. 12, p. 2166-2174, 2008.

BORGES, C. D.; VENDRUSCOLO, C. T. Goma Xantana: características e condições operacionais de produção. *Semina: Ciências Biológicas e da Saúde*, v. 29, n. 2, p. 171-188. Londrina, 2008.

BRUXEL, F.; LAUX, M.; WILD, L. B.; FRAGA, M.; KOESTER, L. S.; TEIXEIRA, H. F. Nanoemulsões como sistemas de liberação parenteral de fármacos. *Quím. Nova*, v. 35, n. 9, p. 1827-1840, 2012.

CHANAMAI, R.; MCCLEMENTS, D. J. Comparison of gum arabic, modified starch, and whey protein isolate as emulsifiers: influence of pH, CaCl₂ and temperature. *Journal of Food Science*, v. 67, p. 120-125, 2002.

CHIVERO, P.; GOHTANI, S.; YOSHII, H.; NAKAMURA, A. Effect of xanthan and guar gums on the formation and stability of soy soluble polysaccharide oil-in-water emulsions. *Food Research International*, v. 70, p. 7-14, abr. 2015.

COUTO, M. I. P. B. Avaliação estrutural e reológica de emulsões preparadas com óleo de dipterix alata vog. (baru), estabilizadas com goma arábica e quitosana. 2014. 51 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e

Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.

HERCULANO, E. D.; PAULA, H. C. B.; FIGUEIREDO, E. A. T.; DIAS, F. G. B.; PEREIRA, V. A. Physicochemical and antimicrobial properties of nanoencapsulated Eucalyptus staigeriana essential oil. *LWT - Food Science and Technology*, v. 61, n. 2, p.1 - 8, 2014.

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Role of powder particle size on the encapsulation efficiency of oils during spray drying. *Drying Technology*, v. 25, p. 1091-1099, 2007.

JAIWAL, M.; DUDHE, R.; SHARMA, P. K. Nanoemulsion: an advanced mode of drug delivery system. *3 Biotech*, v. 5, n. 2, p. 123-127, 2015.

KRSTONOŠIĆ, V.; DOKIĆ, L.; NIKOLIĆ, I.; MILANOVIĆ, M. Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids*, Novi Sad, p. 9-17, mar. 2015.

LISBOA, D. S. Avaliação da Estabilidade de Emulsões a Base de Quitosana com Óleo Essencial de Cymbopogon winterianus. 2020. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2020.

LOVELYN, C.; ATTAMA, A. A. Current State of Nanoemulsions in Drug Delivery. *Journal Of Biomaterials And Nanobiotechnology*, Nsukka, v. 2, p. 626-639, 2011.

SUGASINI, D.; LOKESH, B.R.. Curcumin and linseed oil co-delivered in phospholipid nanoemulsions enhances the levels of docosahexaenoic acid in serum and tissue lipids of rats. *Prostaglandins, Leukotrienes And Essential Fatty Acids*, v. 119, p. 45-52, abr. 2017.



Qualidade do ar em ambientes internos e externos de um cemitério do município de Fortaleza, Ceará.

Air quality inside and outside a cemetery in the city of Fortaleza, Ceará.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.939>

Camila Siebra - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-6176-7737>

João Victor Freitas - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-5577-2783>

Lydia Pantoja - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-4446-7230>

Germana Paixão - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0003-3232-8863>

RESUMO: Cemitérios devem realizar o monitoramento de sua qualidade do ar, visto que o aumento da contaminação aérea em centros urbanos é uma realidade. Dentro desse contexto, o trabalho objetivou monitorar fungos anemófilos em um cemitério de importância histórica para o município de Fortaleza, Ceará. Entre set/2019 a fev/2020 foram realizadas coletas mensais em quatro setores, sendo dois internos (administração e capela) e dois externos (centro geográfico e parte posterior do cemitério). Para a coleta foi utilizado o método da sedimentação passiva. As placas foram encaminhadas ao LAMIC/UECE para o processo de identificação. Os ambientes externos apresentaram o maior quantitativo fúngico em relação aos ambientes internos e a relação I/E = 0,63 mostrou os ambientes dentro do conceito de normalidade. Os espaços externos além do maior quantitativo, também apresentaram a maior diversidade de gêneros. Destacou-se nos setores fechados, o gênero *Chrysonilia* e, setores abertos, *Rhizopus*. Por fim, apesar de os ambientes internos estarem dentro dos padrões exigidos pela legislação nacional, é necessário observar os possíveis impactos que os ambientes externos exercem sobre os internos, logo, monitoramentos periódicos são necessários.

Palavras-chave: Bioaerossóis, Necrópole, Fungo, Monitoramento.

ABSTRACT: Cemeteries must monitor their air quality since the increase in air pollution in urban centers is a reality. Within this context, the work aimed to monitor anemophilic fungi in a cemetery of historical importance for the city of Fortaleza, Ceará. Between Sep / 2019 to Feb / 2020, monthly collections were carried out in four sectors, being two internal (administration and chapel) and two external (geographic center and back of the cemetery). For the collection, the passive sedimentation method was used. The plates were sent to LAMIC / UECE for the identification process. The external environments with higher fungal quantity were detected in relation to the internal environments and in relation to I / E = 0.63, the environments within the concept of normality were disclosed. The external spaces in addition to the greater quantity, also extended the greater diversity of genres. In the closed sectors, the genus *Chrysonilia* stood out and, fundamentally, *Rhizopus*. Finally, although the internal environments are within the standards required by national legislation, it is necessary to observe the impacts that the external environments have on the internal ones, therefore, periodic monitoring is considered.

Keywords: Bioaerosols, Necropolis, Fungi, Monitoring.

INTRODUÇÃO

Os grandes centros urbanos são compostos por diversas estruturas que desenvolvem papéis fundamentais na execução de serviços que contemplem a população em prol de seu conforto como um todo, inclusive ambiental. Entre as estruturas encontram-se os cemitérios, local designado para a destinação de cadáveres (Lauwers, 2015).

Os cemitérios passaram e passam por modificações, configurando-se como espaços dinâmicos, Honorio (2021, p. 51) afirma que:

Ao longo da história foram diversas as configurações e localizações dos cemitérios: campos abertos, intramuros ou extramuros. O fato é que estas diferenciações sempre estiveram ligadas à cultura, à religiosidade, às crenças das sociedades e, sobretudo, de como o homem se relaciona com a morte em diferentes tempos e espaços.

Trabalhos anteriores tiveram foco na qualidade da água e do solo em cemitérios, apresentando poluições recorrentes em lençóis freáticos e percolação de necrochorume no solo (Balbinot, 2015; Ueda et al., 2011; Kemerich, 2012). Porém, ainda existe escassez de estudos relativos à Qualidade do Ar (QA) junto ao principal bioindicador, os fungos anemófilos, mesmo sendo do conhecimento das complicações causadas por fungos oportunistas a pessoas imunossuprimidas (Silva, 2010; Pontes, 2018) e imunocompetentes (Mendonça, 2011; Mesquita-Rocha, 2019).

Destaca-se trabalho de Moreira Filho (2008) que investigou a mudança da microbiota *post mortem* em humanos no município de Fortaleza-CE, sendo realizadas 400 coletas em 60 corpos humanos e constatou a presença de fungos anemófilos, com destaque para os gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* como os mais frequentes.

O monitoramento da QA tem sua importância reconhecida frente ao aumento

de contaminação aérea em grandes centros urbanos (Pantoja; Couto; Paixão, 2007), ambientes com particularidades, como os cemitérios, devem ter sua QA analisada com periodicidade. No Brasil os padrões de qualidade do ar são estabelecidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 491/2018 (Brasil, 2018), frente aos aspectos físico-químicos. No tocante aos aspectos microbiológicos, destaca-se a Resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, nº 9 de 2003.

A legislação nacional aponta os fungos anemófilos como bioindicadores da qualidade aérea, estabelecendo valor máximo recomendável ≤ 750 UFC.m⁻³ de fungos, bem como, coloca para a relação Interno/Externo (I/E) valor $\leq 1,5$, onde I é a quantidade de fungos no ambiente interior e E é a quantidade de fungos no ambiente exterior (Brasil, 2003).

Dentro desse contexto, justifica-se o presente trabalho que visa monitorar a presença de fungos anemófilos e analisar a relação Interno/Externo (I/E), exigida como forma de avaliação frente ao conceito de normalidade, representado pelo meio ambiente exterior e a tendência epidemiológica de amplificação dos poluentes nos ambientes fechados em um cemitério de importância histórica para o município de Fortaleza, Ceará.

METODOLOGIA

A presente pesquisa caracteriza-se como explicativa do tipo experimental (Gil, 2007), quali e quantitativa do tipo exploratória (Silva; Menezes, 2001). O local escolhido foi um cemitério com área de 95.657,53 m², localizado no centro da cidade de Fortaleza, próximo ao litoral, tombado como patrimônio histórico pelo poder municipal e por este motivo recebe visitantes com alta frequência. É classificado como padrão tradicional, segundo a Resolução CONAMA Nº 335/2003 (Brasil, 2003).

As coletas ocorreram de set/2019 a fev/2020. Para a coleta de amostras foi utilizado o

método da sedimentação passiva em placas de Petri de 150 mm de diâmetro, contendo o meio de cultura Ágar Batata Dextrose (Kasvi®) adicionado de cloranfenicol.

Cada placa ficou exposta por período de 3 horas (08 às 11 da manhã), sendo alocadas a uma altura de até 1,5 m acima do solo (Pei-Chin; Huey-Jen; Chia-Yin, 2000). A distribuição das placas contemplou quatro setores do cemitério, dois internos (administração e capela) e dois externos, o centro geográfico do cemitério (externo 1) e parte posterior do cemitério (externo 2).

Em seguida, as placas foram encaminhadas ao Laboratório de Microbiologia – LAMIC/UECE, onde permaneceram incubadas a temperatura de 25 – 28 °C durante sete dias. A partir do aparecimento de colônias fúngicas foi realizado a contagem global e utilizou-se de chaves de identificação (Hooget al., 2000). Foi obtida a média de Unidades Formadoras de Colônias fúngicas por metro cúbico (UFC.m⁻³) de acordo Bogomolova e Kirtsideli (2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O quantitativo fúngico mensal foi de 3.097 UFC.m⁻³, sendo o ambiente mais biocontaminado o setor próximo a saída de rejeitos do cemitério, Externo 2, com média mensal de 1.127,4 UFC.m⁻³, seguido dos setores Externo 1 com 795,5 UFC.m⁻³, Administração com 668,4 UFC.m⁻³ e Capela com 506,2 UFC.m⁻³.

Ao analisar as médias por setor, constatou-se os setores internos com média mensal de 603,5 UFC.m⁻³, enquanto a média mensal dos setores externos foi de 961,5 UFC.m⁻³, estando o quantitativo dos setores internos dentro do recomendado pela Resolução nº 9 da ANVISA (Brasil, 2003), que estipula o Valor Máximo Recomendável para contaminação microbiológica ≤ 750 UFC.m⁻³.

Para relação I/E, onde I é a quantidade de fungos no ambiente interior e E é a quantidade de fungos no ambiente exterior, a Resolução nº 9 da ANVISA (Brasil, 2003)

determina o I/E ≤ 1,5, no presente trabalho tem-se que essa relação é igual a 0,63, mostrando uma tendência de ter maior quantitativo fúngico no espaço externo do que no interno. Quando a relação I/E for > 1,5, é necessário fazer um diagnóstico de fontes poluentes para uma intervenção corretiva, o que não acontece diante dos resultados catalogados na presente pesquisa, os ambientes aqui analisados se mostraram dentro do conceito de normalidade.

Foram identificados 17 gêneros no cemitério, sendo a maior diversidade no setor Externo 1 (14 gêneros), seguido da Capela (11 gêneros), Administração (10 gêneros) e Externo 2 (4 gêneros). Agrupando os setores entre externos e internos, foi possível catalogar 12 gêneros nos setores internos e 14 nos setores externos. Logo, os espaços externos além do maior quantitativo, também apresentaram a maior diversidade de gêneros fúngicos.

Dentro do cemitério os gêneros que apresentaram maior frequência foram *Aspergillus* (100%), *Rhizopus* (75%) e *Mucor*, *Chrysonilia*, *Cladosporium* (50%) (Quadro 1).

Quadro 1: Gêneros fúngicos presentes no cemitério monitorado de setembro/2019 a fevereiro/2020, Fortaleza-CE.

Filo	Família	Gênero
Ascomycota	Davidiellaceae	<i>Cladosporium</i> sp.
	Dematiaceae	<i>Nigrospora</i> sp.
	Herpotrichiellaceae	<i>Cladophialophora</i> sp.
		<i>Exophiala</i> sp.
	Hypocreaceae	<i>Acremonium</i> sp.
		<i>Trichoderma</i> sp.
	Nectriaceae	<i>Fusarium</i> sp.
	Pleosporaceae	<i>Curvularia</i> sp.
	Sordariaceae	<i>Chrysonilia</i> sp.
	Trichocomaceae	<i>Aspergillus</i> sp.
<i>Penicillium</i> sp.		
Família incerta	<i>Scytalidium</i> sp.	
Zygomycota	Mucoraceae	<i>Mucor</i> sp.
		<i>Rhizopus</i> sp.

Frente a diversidade fúngica entre os ambientes internos e externos, destacaram-se os gêneros *Chrysonilia* e *Cladosporium* presentes apenas nos setores internos, corroborando com trabalhos anteriores que obtiveram resultados referente a *Chrysonilia* frequentemente presente em ambientes fechados (GOMES, 2014), enquanto o gênero *Rhizopus* ocorreu apenas nos ambientes externos, com presença de vegetações, sendo relatado por Oliveira e Santos Filho (2007) como um importante fitopatógeno em frutos de interesse comercial.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ambientes externos apresentaram maior quantitativo e qualitativo fúngico em relação aos ambientes internos e a relação I/E apresentou-se menor que 1,5, mostrando os ambientes aqui monitorados dentro do conceito de normalidade. Apesar disso, é necessário observar os possíveis impactos que os ambientes externos exercem sobre os ambientes internos, visto que os mesmos estão próximos e possuem transição de pessoas por toda a sua extensão, logo, monitoramentos periódicos são necessários.

REFERÊNCIAS

BALBINOT, Débora; ZILLI, Miriam; NECKEL, Alcindo, PASSINI, Aline Ferrão Custodi; FOLLE, Daiane. Interferência granulométrica do solo para a percolação de contaminantes no cemitério municipal do bairro Petrópolis na cidade de Passo Fundo/RS-Brasil. In: VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2015, Porto Alegre/RS. Anais... Porto Alegre: Centro Universitário Metodista IPA, 2015, v. 1, p. 1-5.

BOGOMOLOVA, Evgenia; KIRTSIDELI, Irina. Airborne fungi in four stations of the St. Petersburg Underground railway system. *International Biodeterioration and Biodegradation*. v. 63, n. 2, p. 156-160, mar. 2009.

BRASIL. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 9, de 16 de

janeiro de 2003. Diário Oficial da República, Brasília, DF, 2003a.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 335, de 03 de abril de 2003. Diário Oficial da República, Brasília, DF, 2003b.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Diário Oficial da República, Brasília, DF, 2018.

GIL, Antônio Carlos. Como elaborar projetos de pesquisa. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2007.

GOMES, Quitéria. Caracterização das instalações, equipamentos, móveis e utensílios das unidades de alimentação e nutrição de creches municipais em Maceió/AL e sua relação com a presença e disseminação de fungos - cenário 2012-2013. Dissertação (Mestre em Nutrição) Faculdade de Nutrição, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, p. 101. 2014.

HONORIO, Cíntia Maria. ArteeMemórianos Espaço Urbano: a Necrópole que tem, conta e reconta a história. *Caderno Intersaberes*, Curitiba, v. 10, n. 24, p. 49-58. 2021.

HOOG, Guerrit Sybren; GUARRO, Josep; GENE, Josepa; FIGUERAS, Maria José. Atlas of Clinical Fungi. 2. ed. Baarn/Delft: Centraal bureau voor Schimmelcultuur/ Universitat Rovira i Virgili, 2000.

KEMERICH, Pedro Daniel da Cunha; SILVA, José Luiz Silvério da; BARROS, Guilherme; BORBA, Willian Fernando; UCKER, Fernando Ernesto; FOLETTO, Cristian Vargas. Caracterização química da água subterrânea em área ocupada por cemitério: uso da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF). *Revista Ambiente e Água, Taubaté*, v. 7, n. 3, p. 166-182, dez. 2012.

LAUWERS, Delores. The birth of the cemetery: sacred places and land of the dead in the medieval West. 1. ed. Campinas: EdUnicamp, 2015.

- MENDONÇA, Divino Urias; MAIA, José Geraldo Soares; ARAÚJO, Farley Carvalho; TEIXEIRA, Márcio André Fernandes; LOPES, Matheus Felipe Borges; SENA, William Moreira; MACHADO FILHO, Álvaro Hermínio da Silveira. Aspergilose pulmonar em paciente imunocompetente e previamente sadio. *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, Uberaba, v. 44, n. 1, p. 124-126. 2011.
- MESQUITA-ROCHA, S. *Aspergillus fumigatus*: aspectos gerais e importância na medicina contemporânea. *Journal of the Health Sciences Institute*, v. 37, n. 2, p. 169-173. 2019.
- MOREIRA FILHO, Renato Evando. *Micologia forense: a dinâmica da microbiota fúngica na investigação do período post mortem*. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Médica) – Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Médica, Universidade Federal do Ceará, p. 138. 2008.
- OLIVEIRA, Antônio; SANTOS FILHO, Hermes. *Podridão de Rhizopus*. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical. Não paginado. Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical. Mamão em foco, v. 26. 2007.
- PANTOJA, Lydia Dayanne Maia; COUTO, Manuela Soares; PAIXÃO, Germana Costa. *Diversidade de bioaerossóis presentes em ambientes urbanizados e preservados de um campus universitário*. *O Biológico*, v. 69, p. 41-47. 2007.
- PEI-CHIN, Wu; HUEY-JEN, Su; CHIA-YIN, Lin. *Characteristics of indoor and outdoor airborne fungi at suburban and urban homes in two seasons*. *The Science of the Total Environment*, v. 253, p. 111-118. 2000.
- PONTES, Laís. *Vigilância de resistência frente a antifúngicos azólicos de isolados clínicos de Aspergillus fumigatus*. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Médica, Universidade Estadual de Campinas, p. 67. 2018.
- SILVA, Edna; MENEZES, Estera. *Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação*. 3. ed. rev. Florianópolis: UFSC/PPGEP/LED, 2001.
- SILVA, Rodney. *Infecções fúngicas em imunocomprometidos*. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 142-147, 2010.
- UEDA, Suely Mitoykko; SILVA, Cely Barreto; MIRANDA, Maria Aparecida Lopes; MURÇA, Maria Aparecida Soares; MUÑOZ, Daniel Romero; FARIA, Maria Lúcia; VITA, Rosana Fakhany; MIMICA, Lycia Mara Jenne. *Comparação entre a microbiota da terra nos cemitérios: locais virgens e locais onde são enterrados corpos*. *Arquivos Médicos dos Hospitais e da Faculdade de Ciências Médicas da Santa Casa*, São Paulo. v. 56, n. 2, p. 74-79, p. 2011.



Variabilidade espaço-temporal da estrutura da paisagem e fragmentação florestal na APA da Serra de Baturité no Ceará.

Space-temporal variability of the landscape structure and forest fragmentation in the APA of Serra Baturité in Ceará.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.945>

Antonio Patrick Meneses de Brito - Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-brasileira <https://orcid.org/0000-0002-8473-2617>
Ítalo Magno de Melo Santos - Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-brasileira <https://orcid.org/0000-0002-9083-8450>
Raquel Moraes Silva - Universidade Federal do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-4143-9189>

RESUMO: Em decorrência da busca indiscriminada por madeira, do extrativismo ilegal, das práticas agrícolas inadequadas e demais atividades humanas mal planejadas, os recursos florestais estão entre os bens naturais mais ameaçados na sociedade atual. Com base nisso, esta pesquisa tem como objetivo mapear a dinâmica da fragmentação florestal na APA da serra de Baturité-CE. Para isso utilizou-se de imagens do satélite SENTINEL 2A. A combinação de bandas utilizada foi R8G4B3 com uso da ferramenta *CompositeBands* no software ArcGis 10.2. A classificação da imagem foi realizada pelo classificador MaxVer, com a ferramenta *ImageClassification*. A fragmentação florestal foi determinada pelo método de métricas de paisagem. Para a avaliação da dinâmica vegetal, aplicou-se o Índice de Vegetação por Diferença Normalizada-NDVI. Identificou-se por meio das métricas um aumento de área para vegetação densa, enquanto a área antropizada diminuiu. Percebeu-se também que a vegetação rala aumentou o número de fragmentos espacializados na APA. O NDVI para o ano de 2015 foi de 0,86 enquanto 2020 foi 0,98. Os resultados do NDVI apresentaram similaridade com as métricas de paisagem. Ambos os métodos indicaram uma redução da fragmentação florestal de forma bem distribuída na APA, com uma regeneração significativa e consequente adensamento florestal ao longo da série temporal avaliada. Contudo, concluiu-se que as ferramentas metodológicas apresentaram dados pertinentes para o zoneamento ambiental, identificando mudanças nas paisagens naturais e indicando as áreas de maior vulnerabilidade.

Palavras-chave: Geoprocessamento. Supressão vegetal. Fragmentos vegetais. Dinâmica Florestal.

ABSTRACT: As a result of the indiscriminate search for wood, illegal harvesting, inadequate agricultural practices and other poorly planned human activities, forest resources are among the most threatened natural assets in today's society. Based on this, this research aims to map the dynamics of forest fragmentation in the APA of the Serra de Baturité-CE. For this, images from the SENTINEL 2A satellite were used. The band combination used was R8G4B3 using the Composite Bands tool in ArcGis 10.2 software. Image classification was performed by the MaxVer classifier, using the Image Classification tool. Forest fragmentation was determined by the method of landscape metrics. For the assessment of plant dynamics, the Normalization Difference Vegetation Index-NDVI was applied. An increase in the area for dense vegetation was identified through the metrics, while the anthropized area decreased. It was also noticed that the thin vegetation increased the number of spatialized fragments in the APA. The NDVI for the year 2015 was 0.86 while 2020 was 0.98. NDVI results were similar to landscape metrics. Both methods indicated a reduction of forest fragmentation in a well distributed way in the APA, with a significant regeneration and consequent forest densification throughout the evaluated time series. However, it was concluded that the methodological tools presented relevant data for environmental zoning, identifying changes in natural landscapes and indicating the areas of greatest vulnerability.

Keywords: Geoprocessing. Vegetal suppression. Vegetable fragments. Forest Dynamics.

INTRODUÇÃO

Em decorrência da busca indiscriminada por madeira, do extrativismo ilegal, das práticas agrícolas inadequadas e demais atividades humanas mal planejadas, os recursos florestais estão entre os bens naturais mais ameaçados na sociedade atual. Tal fato resulta na fragmentação das florestas, modificações na estrutura da paisagem e compromete o equilíbrio ecossistêmico.

Nessa perspectiva, os recursos florestais estão sob constante ameaça, sobretudo aqueles que deveriam ser conservados, como é o caso das Unidades de Conservação. Para Santos e Machado (2015) as Unidades de Conservação brasileiras ainda tem um longo caminho a trilhar para cumprirem mais adequadamente os seus objetivos básicos. Uma vez que a fragmentação florestal ocasionada por atividades ilegais ainda é bastante perceptível nesses espaços.

A fragmentação vegetal consiste na alteração de áreas naturais pela ocupação antrópica irregular, resultando no aparecimento de grandes faixas degradadas. Esta fragmentação de habitat é responsável pela redução da biodiversidade natural e resulta em prejuízos aos processos ecossistêmicos fundamentais em detrimento do isolamento de habitats (HADDAD et al., 2015). Isto posto, fazem-se necessários estudos sobre esses impactos, a fim de identificar melhores soluções para as problemáticas encontradas.

Dentre as metodologias utilizadas para esses estudos destacam-se o uso dos Sistemas de Informações Geográficas - SIGs, por meio das ferramentas de geoprocessamento. Para Tôsto et al. (2014) essas metodologias se constituem em um conjunto de ferramentas computacionais compostas por software e hardware, utilizadas para o tratamento, análise e representação de dados geográficos. É importante salientar que essas ferramentas permitem mapear e

monitorar a dinâmica temporoespacial das atividades antrópicas sobre as florestas e o comportamento da paisagem ao longo do tempo. Por conseguinte, auxilia nas tomadas de decisões para mitigar e até mesmo evitar impactos aos ecossistemas naturais, além de fornecer informações para o planejamento, recuperação e conservação da paisagem alterada.

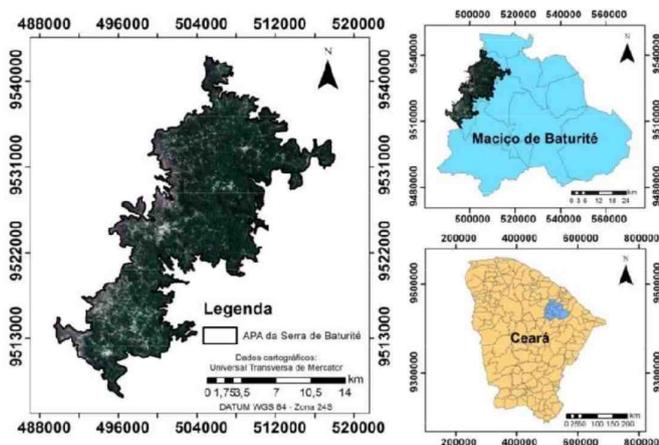
Assim, esta pesquisa é de grande relevância por abordar uma unidade de conservação (UC) de uso sustentável tão emblemática no Maciço da Serra de Baturité – CE, uma Área de Preservação Ambiental – APA, que, apesar de ser permitido o uso e ocupação do solo, tal prática deve ser realizada de forma sustentável, planejada e, sobretudo legal. Para que assim, sejam evitados impactos ambientais de grande magnitude e que possam resultar na degradação do território da UC e suas proximidades. Diante do exposto, esta pesquisa tem como objetivo mapear a variabilidade espaço-temporal da estrutura da paisagem e fragmentação florestal na APA da Serra de Baturité, no Ceará.

MATERIAIS E MÉTODOS

ÁREA DE ESTUDO

A Área de Proteção Ambiental da Serra de Baturité (Figura 1) é a primeira e mais extensa APA criada pelo Governo do Estado do Ceará, e foi instituída através do Decreto Estadual Nº 20.956, de 18 de setembro de 1990, alterado pelo Decreto Nº 27.290, de 15 de dezembro de 2003. Abrange uma área total de 32.690 hectares e está localizada na porção Nordeste do Estado, na região serrana do maciço de Baturité. Delimitada pela cota 600 (seiscentos) metros, é composta pelos municípios de Aratuba, Baturité, Capistrano, Guaramiranga, Mulungu, Pacoti, Caridade e Redenção (SEMACE, 2010).

Figura 1: Mapa de localização da APA da Serra de Baturité.



Fonte: Autores, 2021.

PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para a realização desta pesquisa utilizou-se de imagens orbitais extraídas do satélite SENTINEL 2A disponibilizados no site EarthExplore – USGS, referente aos anos de análise (2015 e 2020). A combinação de bandas utilizada foi R8G4B3 com uso da ferramenta *CompositeBands* no software *ArcGis* 10.2 (sob licença do processo 23883/11-74, pregão 289/2011. UNILAB, 2017). A referida composição torna evidentes as regiões com vegetação densa (pela representação do vigor vegetativo) ao qual adquirem um tom mais acentuado de vermelho o que facilita a identificação.

A classificação da imagem foi realizada pelo classificador de máxima verossimilhança (MaxVer) que por meio de parâmetros estatísticos considera a ponderação das distâncias entre as médias dos valores dos pixels das classes. De acordo com o INPE, (2008) esse método considera que as bandas têm distribuição normal para calcular a probabilidade de um dado pixel pertencer a uma classe específica, por tanto expressa confiabilidade na classificação. Por meio da ferramenta *ImageClassification* no *ArcGis* realizou-se a representação das classes de ocupação do solo na área de estudo.

A identificação quantitativa das classes de ocupação e análise da fragmentação florestal

foi expressa pelo modelo matemático de métricas de paisagem através da ferramenta *Patch Analyst*, no mesmo *software*. Para Azevedo et al. (2016), o método corresponde a uma ferramenta do SIG (Sistema de Informação Geográfica), que permite a manipulação de modelos geoestatísticos que representam dados reais sobre um determinado ambiente. Com o uso da estatística espacial obteve-se as métricas para Nump (número de fragmentos) que expressa o número total de manchas por classe, AC (área da classe) representa a soma de todas as manchas, MPS (área médiade fragmentos) expressa o tamanho médio das manchas e ED (densidade de borda) relação entre o perímetro de cada classe pela área total.

Por conseguinte, aplicou-se o Índice de Vegetação por Diferença Normalizada (NDVI) na área estudada. O método avalia a condição da vegetação, sua distribuição e sua condição ao longo do tempo (BARBOSA; CARVALHO; CAMACHO 2017).

Para sua operação utiliza-se de uma operação matemática, por meio da ferramenta *Rastercalculator* através da equação 1, no *ArcGis*.

$$\text{NDVI} = (\text{Binf} - \text{Bver}) / (\text{Binf} + \text{Bver}) \quad (1)$$

Onde Binf corresponde a banda do infravermelho e a Bver a banda do vermelho do satélite utilizado no estudo.

Assim, o resultado desta operação é um *raster* com valores entre -1 a 1 que indica ausência da vegetação e a sua presença de maneira densa, respectivamente. Para o mapa de diferenças utilizou-se da ferramenta anterior, através da equação 2.

$$\text{Diferença} = \text{M20} - \text{M17} \quad (2)$$

Onde M20 é o *raster* de NDVI resultante do ano de 2020 e M17 o *raster* de NDVI par ao ano de 2015. O resultado é um *raster* que indica os locais onde ocorre a maior variação de NDVI.

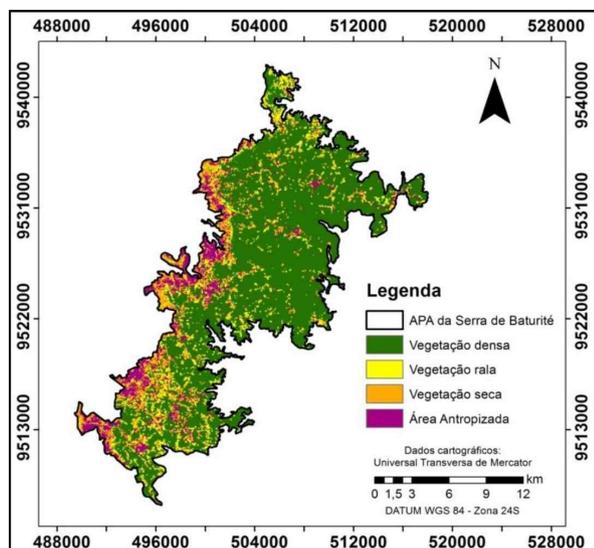
RESULTADOS E DISCUSSÃO

MÉTRICAS DE PAISAGEM: VARIABILIDADE ESPAÇO-TEMPORAL DA ESTRUTURA DA PAISAGEM E FRAGMENTAÇÃO FLORESTAL

Com base na ocupação da cobertura do solo, identificaram-se quatro tipologias principais de uso da terra, sendo elas a vegetação densa (mata úmida, resquícios de mata atlântica), vegetação rala (cobertura vegetal com presença de árvores espaçadas e pequenos arbustos), vegetação seca (predominância de arbustos e vegetação rasteira sob o solo) e área antropizada (que correspondem as áreas de solo exposto, edificações e áreas agrícolas).

Mediante a espacialização para o ano de 2015, identificou-se uma concentração da vegetação seca e rala na região sul e oeste da APA (figura 2). A vegetação densa se distribui uniformemente por toda a unidade de conservação, entretanto apresenta maior homogeneidade na porção norte e leste, que corresponde às feições vegetais dos municípios de Guaramiranga e Pacoti.

Figura 2: Uso e ocupação do solo na APA de Baturité no ano de 2015.



Fonte: Autores, 2021.

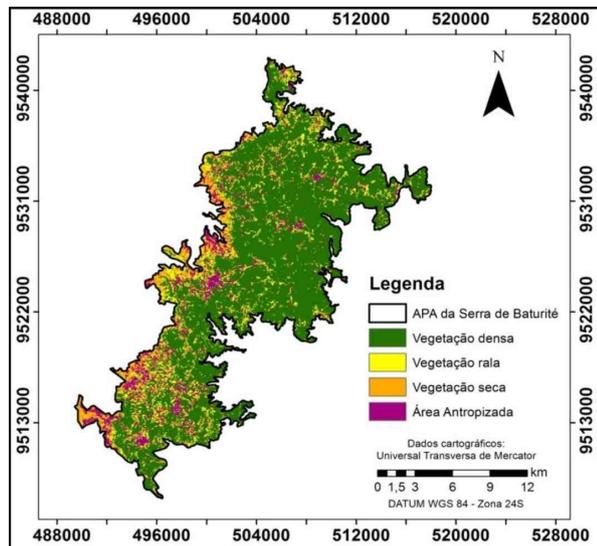
No ano de 2015 evidenciou-se uma extensa faixa de área antropizada na região oeste da APA (a noroeste dos municípios de Mulungu e Aratuba e uma pequena parcela de Guaramiranga). O que caracteriza supressão da vegetação nativa (densa e/ou rala) para implementação de áreas agrícolas, áreas desmatadas, solo exposto e instalações residenciais. De acordo com Bastos, Cordeiro e Silva (2017), as atividades agrícolas na serra de Baturité ainda estão entre as principais atividades econômicas, e caracterizam-se pelo cultivo da bananicultura e culturas de sequeiro (mandioca, milho, feijão). Além do cultivo de Café sombreado pela mata densa nos municípios de Mulungu, Guaramiranga e Aratuba e cultivares ornamentais. Os referidos autores ainda contribuem que as instalações residenciais apresentam constante crescimento devido ao potencial turístico que o maciço apresenta.

De acordo com a espacialização da cobertura da terra para o ano de 2020, a classe de área antropizada concentrou-se margeando a APA pela porção oeste. Entretanto em 2020 identificou-se uma redução desta classe, se comparado a 2015 (Figura 3). Observam-se manchas distribuídas a oeste e norte (Mulungu e Guaramiranga), porém a maior concentração corresponde a porção sul, que é composto em sua maioria pelo município de Aratuba. A referida classe representa as atividades agrícolas bastante frequentes na região serrana de Aratuba, principalmente para os cultivos de hortaliças que tem destaque no município (ALEXANDRE, 2019), e o desmatamento ilegal que ocorre nos municípios de Guaramiranga e Mulungu pela extração vegetal instigada pelo setor imobiliário (SEMACE, 2018).

Santos, (2017) corrobora que em algumas cidades do Maciço, essa especulação imobiliária, impulsionada pelo turismo local, vem crescendo bastante, diminuindo até mesmo as atividades agrícolas. E por

consequência ocorre uma redução das áreas agrícolas. O que pode contribuir para a redução de áreas antropizadas e regeneração vegetal nesses espaços, como se observa no mapa (figura 3).

Figura 3: Uso e ocupação do solo na APA de Baturité no ano de 2020.



Fonte: Autores, 2021.

De acordo com os resultados, identificou-se que entre os anos de 2015 e 2020 ocorreu uma diminuição de fragmentos de vegetação rala entre a vegetação densa, ocasionando maior aparecimento desta última (em detrimento do seu grau de conectividade). Tal fato está relacionado à regeneração dos extratos de cobertura vegetal, que ocorre naturalmente, e pela diminuição da supressão vegetal ocasionada pelas atividades antropogênicas. Para Perondiet al. (2018) o alto grau de conectividade de fragmentos favorece a união desses, e por consequência seu maior aparecimento, o que é de fundamental importância para os recursos naturais e condições limitantes para o desenvolvimento de algumas espécies.

Diante do exposto, salienta-se que dentre as atividades inerentes a classe de área antropizada (classe de ocupação responsável pela maior parcela da fragmentação florestal dos habitats naturais) destaca-se a extração madeireira (figura 4A,BeC) e a limpeza do solo

para as atividades agropecuárias, podendo ser realizadas com maquinários ou queimadas, sendo esta última mais comum, (CABRAL et al., 2013). O perigo desta prática se dá ao fato de que essas queimas podem ocasionar em incêndios de grande proporção na APA (Figura 4C).

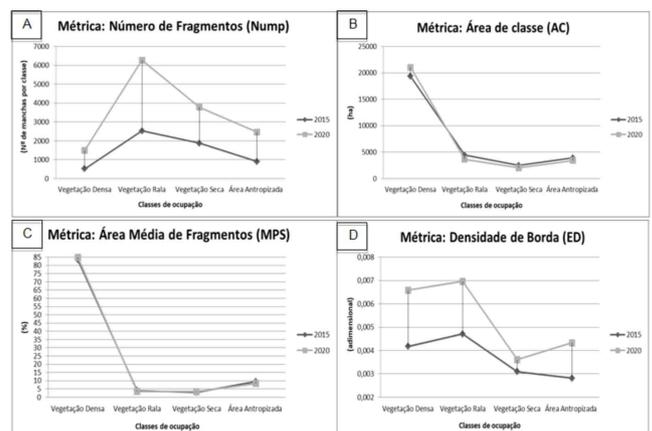
Figura 4: Desmatamento ilegal em Guaramiranga (A e B).



Fonte: SEMACE, 2018. Incêndio em Baturité (C), fonte: SEMACE, 2016. Desmatamento na serra de Baturité (D), fonte: SEMACE, 2019.

Com base na análise geostatística da fragmentação florestal, identificou-se que houve uma redução de área fragmentada na unidade de conservação entre os anos de 2015 a 2020, conforme pode ser observado na Figura 5.

Figura 5: Resultados das análises de métricas de paisagem para os anos de 2015 e 2020.



Fonte: Autores, 2021.

O ano de 2015 apresentou para a área antropizada AC de 3.921 hectares enquanto em 2020, 3.440 hectares (Figura 5B). Em contrapartida observou-se um aumento na quantidade de número de fragmentos (Nump). Tal fato é explicado pois no ano de 2015 havia uma menor quantidade de fragmentos (figura 5A) com extensões maiores, já em 2020 essa classe encontra-se mais espacializada pela APA, porém com pequenas extensões.

De acordo com Fernandes et al. (2016) as métricas de AC e Nump devem ser analisadas em conjunto, se o Nump diminui e a AC(ha) aumenta, significa que ocorreu união de fragmentos. No caso da área estudada percebeu-se que ocorreu o inverso, por tanto, notou-se uma dispersão dos fragmentos. Identificou-se que AC(ha) da vegetação seca teve um decréscimo em 2020, observando o mapa percebeu-se que essas áreas foram substituídas principalmente pela vegetação densa e também por cobertura vegetal rala.

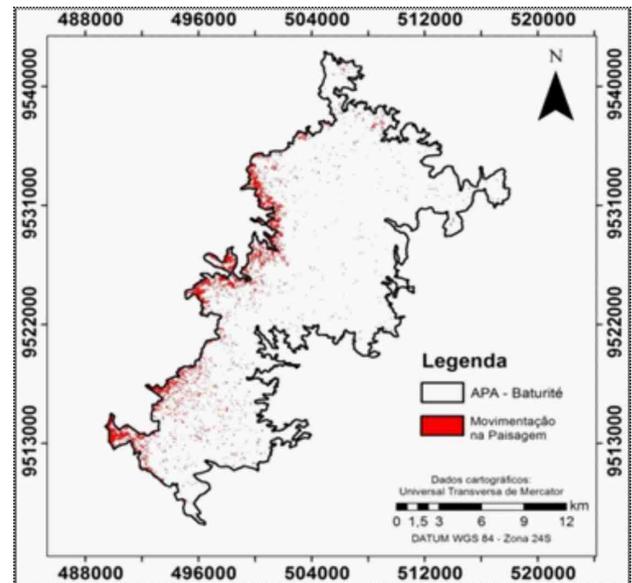
Em concordância com os dados apresentados, observou-se que a vegetação densa apresentou crescimento na escala temporal, em 2015 concentrava 19.345 ha e em 2020 passou a 21.066 ha. Contudo observa-se que essa classe apresenta os maiores valores de MPS(%) para 2015 e 2020, sendo 83,5 e 84,8 respectivamente.

A densidade de borda (ED) indicou aumento para todas as classes (Figura 5D), exceto vegetação rala que também teve AC diminuída. Desse modo, identificou-se que a classe de vegetação rala apresentou alta dispersão dos fragmentos. Para Moraes et al. (2015) fragmentos isolados, em detrimento de sua distribuição, são suscetíveis a ter sua população reduzida e conseqüentemente sua perda de habitat.

Contudo, percebeu-se que a fragmentação florestal concentrou-se na região oeste, pela diminuição das áreas antrópicas, ao norte, cujo identificou supressão da vegetação densa por pequenos fragmentos de vegetação seca. Já na região sul ocorreu diminuição da

fragmentação antrópica pelo aumento de vegetação rala e seca. Assim, essas áreas foram as que apresentaram maiores dinâmicas da paisagem na escala temporal avaliada (Figura 6).

Figura 6: Regiões com maior movimentação na paisagem na série temporal avaliada.

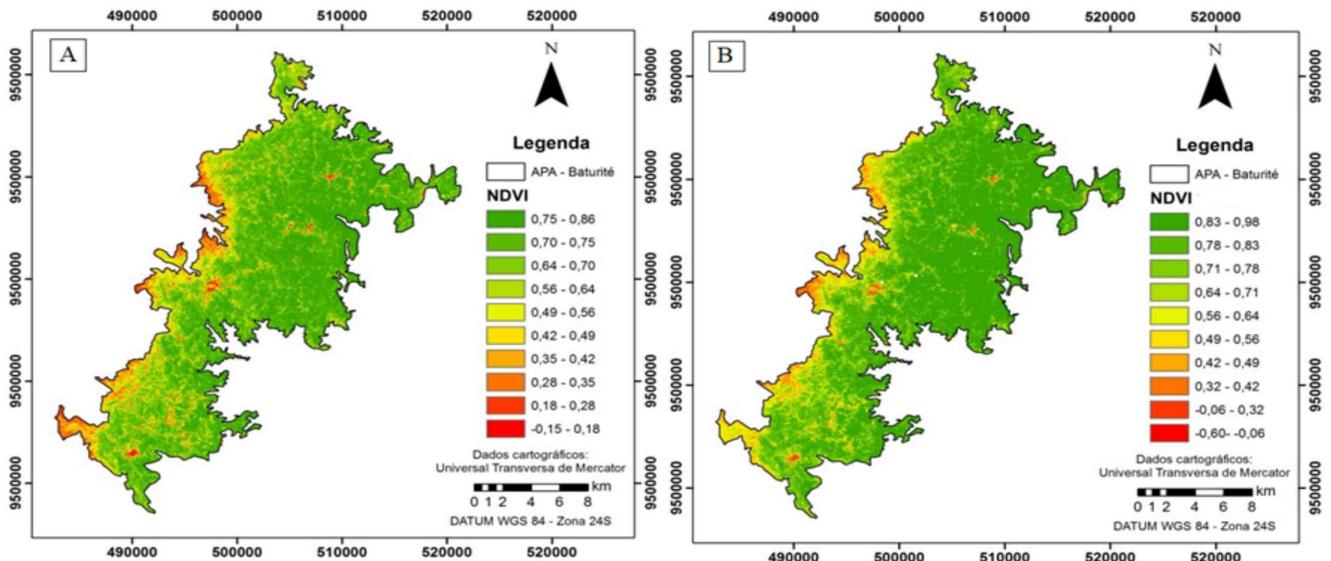


Fonte: Autores, 2021.

ÍNDICE DE VEGETAÇÃO NORMALIZADA- NDVI: VARIABILIDADE ESPAÇO-TEMPORAL DA DINÂMICA FLORESTAL

O NDVI apresenta os estágios sucessionais da vegetação por meio de seu vigor vegetativo e tem seus resultados variando entre -1 a 1, correspondendo a ausência de vegetação e sua presença em abundância, respectivamente. Os mapas de NDVI para a área de estudo apontaram dinâmica na vegetação, cujos valores negativos em tom vermelho na legenda de cada mapa, referem-se às regiões que sofrem ação da antropização, sobretudo as áreas urbanas. Os valores referentes à classe em tons de laranja, referem-se a vegetação de transição, enquanto que a classe amarela representa a vegetação rala (Figura 7).

Figura 7: Índice de Vegetação Normalizada para os anos de 2015 e 2020.



Fonte: Autores, 2021.

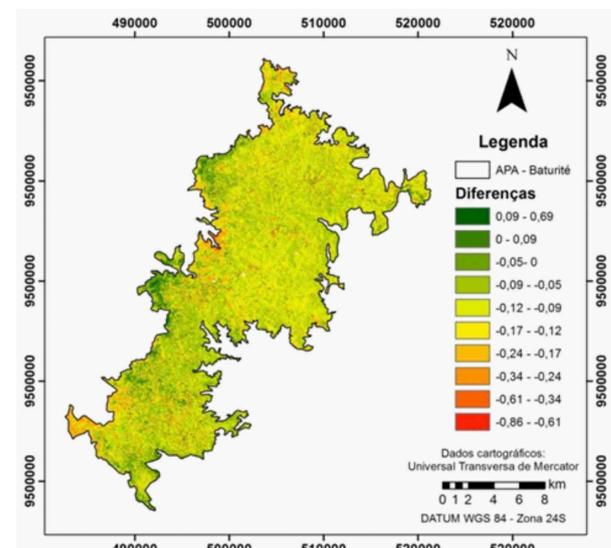
A variação de tons de verde expressa à variação da capacidade fotossintética da vegetação e seu adensamento, cujo seu ápice foi identificado o ano de 2020 com NDVI máximo no valor de 0,98 na maior parte da APA (figura 7A), já no ano de 2015 identificou-se o máximo de 0,86 (figura 7B). Com base nas interpretações dos mapas, observou-se um aumento do vigor vegetativo em diversos locais durante a escala temporal avaliada.

No ano de 2015 foi observada uma grande faixa de NDVI -0,15 a 0,42 na porção oeste da APA, compreendendo principalmente as áreas antropizadas. Já no ano de 2020 identificou-se que essa área teve uma mudança da dinâmica florestal, cujo a maior parte do NDVI encontrado variou de 0,32 a 0,64. Tal dado indica que houve uma regeneração da vegetação nesses espaços. Para Santos et al. (2019) esse tipo de dinâmica florestal é de suma importância pois garante a manutenção e/ou reestabelecimento dos habitats, proporcionando os processos ecológicos, como a regeneração florestal por meio da polinização e dispersão natural de sementes, que dependem de faunas específicas.

Uma das formas de identificar a dinâmica

florestal entre o período de análise, é por meio do mapa de diferenças do NDVI (figura 8), que expressa uma escala com valores negativos em direção aos positivos, indicando aumento do NDVI na direção positiva. Assim, identificou-se que a região oeste e sudoeste teve um aumento considerável da vegetação, enquanto que à noroeste ocorreu uma perda de NDVI. As demais regiões em tom de amarelo (-0,17 a -0,12) obtiveram uma perda de NDVI não muito significativa o que poderia estar associado aos efeitos da sazonalização.

Figura 8: Mapa de diferenças de NDVI.



Fonte: Autores, 2021.

Contudo, identificou-se que os resultados expressados pelo NDVI, apresentaram similaridade com as métricas de paisagem. Ambos os métodos indicaram uma redução da fragmentação florestal de forma bem distribuída na APA, com uma regeneração significativa e consequente adensamento florestal ao longo da série temporal avaliada. Salienta-se que os dados apresentados neste estudo corrobora com SEMACE, (2020), que indica desde 2018 uma redução no desflorestamento em unidades de conservação no estado, e que os locais desflorestados apresentam áreas menores que 03 hectares.

CONCLUSÕES

Observou-se que na escala temporal analisada houve bastante movimentação nos fragmentos florestais da APA. A mata densa apresentou crescimento e consequente vigor vegetativo, enquanto a área antropizada reduziu suas áreas de fragmentação. Tal fato está relacionado à intensa fiscalização e ações (governamentais) conservacionistas aplicadas na área. Isto posto, conclui-se que estudos de zoneamento ambiental são imprescindíveis para identificar mudanças nas paisagens naturais, indicando as áreas de maior vulnerabilidade e que carecem de medidas conservacionistas. Para que assim possa evitar ou diminuir ainda mais a degradação dessas áreas que são de grande importância ambiental.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, L. M. da S.; BRITO, A. P. M. de.; SANTOS, Í. M. de M.; GOUVEIA, F. A. de L.; NOGUEIRA, R. da S. Distribuição espacial da qualidade da água subterrânea na comunidade de barreiros em Aratuba, CE. Anais... I Encontro de Geociências da UNILAB, v. 1 ed. 1, p. 55-62, 2019.

AZEVEDO, D. G.; GOMES, R. L.; DE MORAES, M. E. B. Estudos da fragmentação da paisagem na

definição de áreas prioritárias para a recuperação ambiental da bacia hidrográfica do rio Buranhém. Boletim de Geografia, v. 34, n. 2, p. 127-144, 23 dez. 2016.

BARBOSA, A. H. DA S., CARVALHO, R. G. DE, & CAMACHO, R. G. V. (2017). Aplicação do NDVI para a Análise da Distribuição Espacial da Cobertura Vegetal na Região Serrana de Martins e Portalegre – Estado do Rio Grande do Norte. Revista Do Departamento De Geografia, 33, 128-143. <https://doi.org/10.11606/rdg.v33i0.128171>

BASTOS, F. de H.; CORDEIRO, A. M. N.; SILVA, E. V. da. ASPECTOS GEOAMBIENTAIS E CONTRIBUIÇÕES PARA ESTRATÉGIAS DE PLANEJAMENTO AMBIENTAL DA SERRA DE BATURITÉ/CE. Revista da Anpege, [S.L.], v. 13, n. 21, p. 163-198, 2017. ANPEGE - Revista..

CABRAL, A. L. A.; MORAS, F. L. O.; BORGES, L. A. C. Uso do fogo na agricultura: legislação, impactos ambientais e realidade na amazônia.. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 159-172, 10 nov. 2013. ANAP - Associação Amigos de Natureza de Alta Paulista. <http://dx.doi.org/10.17271/19800827952013577>.

ESRI, 2009. Arcgisexplorer website. Adquirido sob Licença do processo 23883/11-74, pregão 289/2011. UNILAB, 2017.

FERNANDES, Marcia et al . Ecologia da Paisagem de uma Bacia Hidrográfica dos Tabuleiros Costeiros do Brasil. Floresta Ambient., Seropédica , v. 24, e00025015, 2017.

HADDAD, N. M.; BRUDVIG, L. A.; CLOBERT, J.; DAVIES, K. F.; GONZALEZ, A.; HOLT, R. D.; LOVEJOY, T. E.; SEXTON, J. O.; AUSTIN, M. P.; COLLINS, C. D.; COOK, W. M.; DAMSCHEN, E. I.; EWERS, R. M.; FOSTER, B. L.; JENKINS, C. N.; KING, A. J.; LAURANCE, W. F.; LEVEY, D. J.; MARGULES, C. R.; MELBOURNE, B. A.; NICHOLLS, A. O.; ORROCK, J. L.; SONG, D. X.; TOWNSHEND, J. R. Habitat fragmentation and its lasting impact on Earth's Ecosystems. Science Advances, Washington, v. 1, p. 1-9, 2015.

MATOS, N. M. de.; LEAL, F. A. Mapeamento temporal e validação de áreas queimadas por meio do produto MODIS MCD45A1 para o bioma Pantanal. 2014. Anais... 5º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Campo Grande, MS, 22 a 26 de novembro 2014 Embrapa Informática Agropecuária/INPE, p. 476 476-484.

MORAES, M. C. P; MELLO, K; TOPPA, R. H; Análise da paisagem de uma zona de amortecimento como subsídio para o planejamento e gestão de unidades de conservação. Revista Árvore. 2015; 39(2): 1-8. <http://dx.doi.org/10.1590/0100-67622015000100001>.

PERONDI, C.; ROSA, K. K. DA.; MURARA, P. G. S. Fragmentação florestal e mudanças na distribuição biogeográfica na microbacia do rio Mão Curta, Sananduva, RS. Revista Para Onde!?, 9 (1): 51-74, jan./jul. 2018. ISSN 1982-0003.

SANTOS, A. A.; MACHADO, M. M. M. Análise da fragmentação da paisagem do Parque Nacional da Serra da Canastra e de sua zona de Amortecimento –MG. Revista Ra'e Ga. Curitiba, v.33, p.75-93, Abr/2015.

SANTOS, I M. M.; BRITO, A. P. M.; ALEXANDRE, L. M. S.; GOMES, K. J. S.; NOGUEIRA, R. S. Análise da estrutura da paisagem no município de Redenção-CE. IV SBRNS, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 1-6, maio 2019. Associação COMVERGIR Sustentável. <http://dx.doi.org/10.18068/ivsbrns.2019.099>.

SEMACE: Secretaria de Meio Ambiente do estado do Ceará. Área de Proteção Ambiental da Serra de Baturité. 2010. Disponível em: <https://www.semace.ce.gov.br>. Acesso em: 01 out. 2020.

SEMACE - Secretaria de Meio Ambiente do estado do Ceará. Maciço de Baturité sofre com desmatamento provocado por pressão imobiliária. Página modificada em 02 mai. 2018. Disponível em: <https://www.semace.ce.gov.br>. Acesso em: 01 out. 2020.

SILVA, M. A. M. da. Turismo rural e agricultura familiar em cidades do Maciço de Baturité/

Ceará. 2017. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional em Gestão de Negócios Turísticos, Centro de Estudos Sociais Aplicados, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2107.

TOSTO, S. G.; RODRIGUES, C. A. G.; BOLFE, E. L.; BATISTELLA, M. Geotecnologias e Geoinformação: o produtor pergunta, a Embrapa responde. Brasília, DF: Embrapa, 2014.



Gaseificação e pirólise da casca da castanha de caju (ccc) em estudos de avaliação do ciclo de vida (acv) para fins energéticos.

Life-cycle assessment (lca) study of gasification and pyrolysis to cashew nut shell (cns) approach for energetic.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.950>

Lamec Sampaio Freitas - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0003-0343-8027>

Daniel Menezes - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0003-1412-7638>

Daniel Silveira Serra - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0002-5172-5824>

Nara Angélica Policarpo - Universidade de São Paulo/USP <https://orcid.org/0000-0002-8845-6875>

Mona Lisa Moura de Oliveira - Universidade Estadual do Ceará/UECE <https://orcid.org/0000-0001-9301-4134>

RESUMO: A Casca da Castanha de Caju (CCC) é uma biomassa residual proveniente do processo de beneficiamento da castanha de caju e o uso adequado desse resíduo vem se tornando cada vez mais atrativo. Desta forma, o presente trabalho possui como objetivo aplicar a metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para compreender os impactos ambientais desses processos, em unidades-piloto com capacidade de processamento de 150 kg/h, visando à geração de energia. Uma ACV do tipo gate-to-gate (fronteiras do sistema) foi aplicada. Na categoria GWP (Potencial de Aquecimento Global) foi verificado que a queima do carvão oriundo da pirólise emite anualmente 114 tCO₂-eq e a gaseificação apenas 80,4 tCO₂-eq. A queima do syngas no gerador, em ambos os processos, foi responsável pelas emissões de NOX que sensibilizaram a categoria POCP (Potencial de formação de Ozônio Fotoquímico). Já na categoria de emissão de PM_{2,5} (Material Particulado de 2,5µm) o carvão da pirólise mais uma vez foi um dos maiores responsáveis pelo agravamento dos impactos ambientais desta categoria, emitindo um total de 21,9 kg de PM_{2,5}- eq, enquanto que o processo de gaseificação foi responsável somente pela emissão de 0,25 % desse total.

Palavras-chave: Casca da Castanha de Caju, Gaseificação, Pirólise.

ABSTRACT: Cashew Nut Shell (CNS) is a residual biomass from the cashew nut processing process and the proper use of this residue has become increasingly attractive. Thus, this work aims to apply the Life Cycle Assessment (LCA) methodology to understand the environmental impacts of these processes, in pilot units with a processing capacity of 150 kg/h, aiming at energy generation. A gate-to-gate (system boundaries) LCA was applied. In the GWP (Global Warming Potential) category, it was found that burning coal from pyrolysis emits 114 tCO₂-eq annually and gasification only 80.4 tCO₂-eq. The burning syngas in the generator, in both processes was responsible for NOX emissions that sensitizes the POCP (Photochemical Ozone Formation Potential) category. In the PM_{2.5} (2.5 µm Particulate Matter) emission category, pyrolysis coal was once again one of the most responsible for the aggravation of the environmental impacts of this category, emitting a total of 21.9kg of PM_{2.5}-eq, while the gasification process was only responsible for issuing 0.25% of this total.

Keywords: Cashew Nut Shell, Gasification, Pyrolysis.

INTRODUÇÃO

No ano de 2018 as fontes renováveis representaram 83,3% da oferta interna de eletricidade no Brasil, que é a resultante da soma dos montantes referentes à produção nacional mais as importações, que são essencialmente de origem renovável (Balanço Energético Nacional, 2019). Em 2021, a energia proveniente de biomassa no Brasil aparece em lugar de destaque, por colaborar com um montante de aproximadamente 6,9% da oferta total de energia do país (Balanço Energético Nacional, 2020).

O Ceará apresenta uma estimativa de crescimento da produção de cereais, leguminosas e oleaginosas de 371,5%, sendo essa a segunda maior variação da região. Dentre os diversos produtos agrícolas produzidos na região, a Casca da Castanha de Caju (CCC) ocupa posição de destaque, tendo em vista ser o produto com maior projeção de crescimento para o ano de 2016, com estimativa de aumento de 120,7% da produção em relação ao ano de 2015, passando de 102.768 para 226.762 toneladas (Ibge, 2016).

Assim, dentre as principais ferramentas para avaliação de impactos ambientais associadas ao processo de geração de energia, a Avaliação ou Análise do Ciclo de Vida – ACV (do inglês, Life Cycle Assessment – LCA) ocupa posição de destaque, tendo em vista a sua extensa compreensão dos riscos e danos ambientais associadas a determinado produto ou serviço (Viana et al., 2012; Willers, Rodrigues e Silva, 2013; Patelet al., 2016).

A ACV constitui uma ferramenta indispensável para o melhor acompanhamento dos ciclos de produção e a identificação de alternativas de interação entre processos. Esta metodologia tem sido frequentemente utilizada em áreas empresarial e industrial, é reconhecida como de grande valia no setor energético (Wulf e Kaltschmitt, 2013).

Contudo, estudos que propõem analisar e avaliar riscos ambientais oriundos de unidades de gaseificação e pirólise da casca da castanha de caju, aplicando a metodologia ACV, ainda são incipientes principalmente porque dependem de características inerentes de cada processo/produtos, além da característica regional desta biomassa. Nesse contexto, o presente estudo visa à modelagem de dois principais cenários de processos termoquímicos no uso da CCC na geração de energia, aplicando a metodologia da ACV. Convém ressaltar que, em um estudo de ACV a unidade funcional deverá ser única, claramente definida e mensurável, visando permitir que todas as comparações do estudo sejam realizadas em uma única base (NBR ISO 14040, ABNT, 2001). A unidade funcional corresponde a uma medida do desempenho das saídas funcionais. Ou seja, as fronteiras do sistema devem ser definidas, e quais unidades de processo devem ser incluídas na ACV.

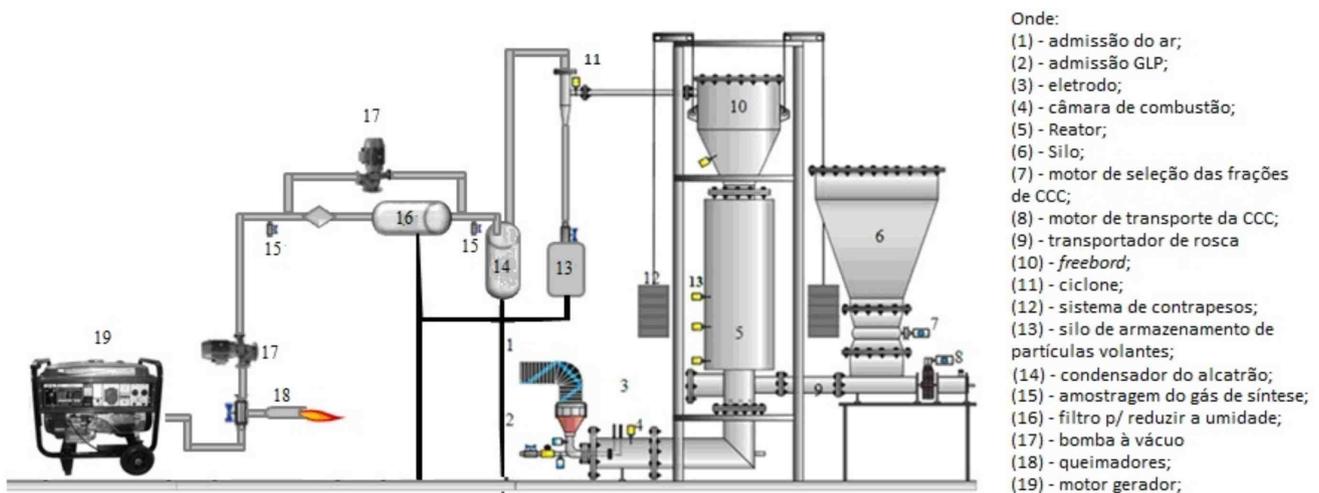
MATERIAIS E MÉTODOS

A Unidade de Gaseificação

No presente estudo foi considerada uma unidade de gaseificação de leito fluidizado de biomassa com capacidade de 150 kg/h de CCC e temperatura de 900°C, para disponibilizar uma energia de 640 kW, conforme a literatura por Alcócer e colaboradores (2015), ver figura 1a. Esta “unidade modelo” Figura 1a, utilizada para a obtenção dos parâmetros operacionais inerentes ao sistema (combustão, reator, gás de síntese, sistema de limpeza e gerador. Ou seja, sistemas relacionados com levantamento dos fluxos de massa e energia (entradas e saídas) do processo para aplicação da com forme NBR ISO 14040 (2009).

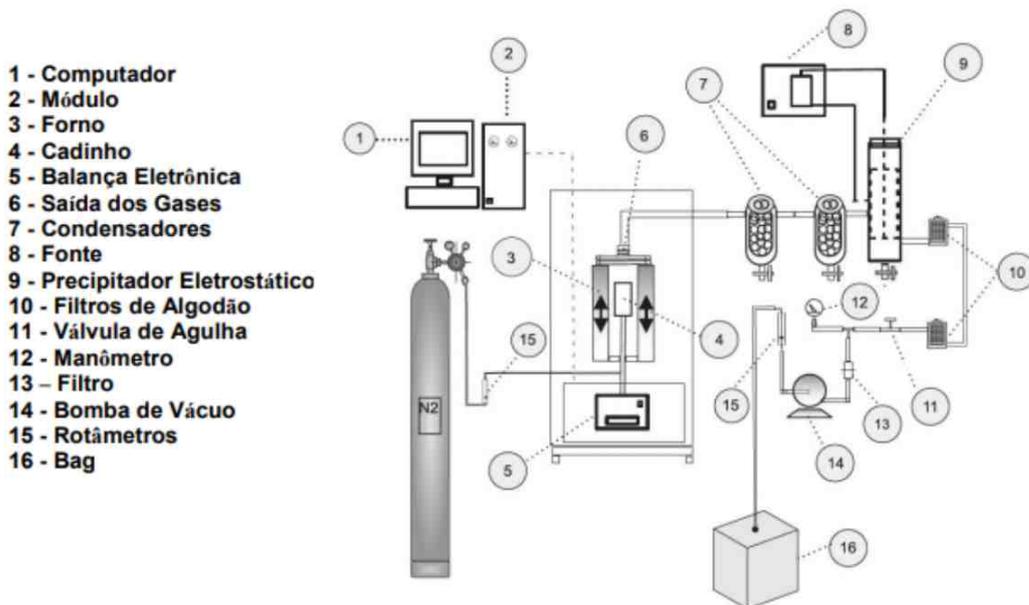
Os dados experimentais utilizados deste cenário foram obtidos através de ensaios realizados pelos pesquisadores do Laboratório de Conversão Energética e Emissões Atmosféricas (Laceema) da UECE, com a colaboração do Núcleo de Tecnologia

Figura 1a: Unidade de gaseificação da CCC.



Fonte: Alcócer et al, 2015.

Figura 1b: Sistema experimental de pirólise.



Fonte: Figueiredo, 2011 e Figueiredo, 2009.

da Combustão (NTC) da UNIFOR. Outros resultados utilizados na mesma unidade, podem ser encontrados com mais detalhes em Alcócer et al (2015).

A Unidade de Pirólise da CCC

No que diz respeito aos dados de entrada e saída de uma unidade de pirólise de CCC, foi estimado e considerado valores com base nos estudos realizados por Figueiredo (2011), que utilizou a unidade apresentada na Figura 1b. Os gases de pirólise saem pela parte superior

do forno, seguido pelo sistema de limpeza dos gases e coleta da fração líquida. Da parte superior o syngas após passar pelo sistema de limpeza é armazenado em uma bolsa para análise cromatográfica. A temperatura média desse processo, reportando por Figueiredo (2011), foi de 500 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

MODELAGEM

A modelagem foi realizada ao determinar as quantidades dos fluxos registrados no

Inventário do Ciclo de Vida que subsidiou a alimentação do GaBi®. Foram utilizados dados de ensaios realizados em uma unidade-piloto de gaseificação da CCC, bem como dados da literatura técnica que versam sobre o processo de gaseificação e pirólise da biomassa uso de sistemas térmicos syngas. Os ensaios de gaseificação e pirólise passaram por um processo de scale up para possibilitar uma análise mais próxima da eventual operação dessas unidades, quando operadas durante um ano. Para fins de modelagem no Gabi®, a unidade funcional utilizada foi a energia gerada em um dia de operação (44 kWh/dia) e foram caracterizados dois principais cenários:

Cenário 1 - Unidade de Gaseificação de CCC:

Esse cenário abrange os valores mensurados em experimentos realizados na unidade de gaseificação, bem como as devidas projeções para um ano útil de operação da unidade.

Cenário 2 - Unidade de Pirólise da CCC:

Foram utilizados como referência os dados da literatura que abordam a pirólise da biomassa, mais especificamente os trabalhos de Figueiredo (2011) que avaliou a caracterizou dos produtos da pirólise da CCC. Convém salientar que as amostras de CCC utilizadas pelos autores possuem a mesma origem, daquelas usadas no processo de gaseificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base no inventário realizado nas unidade de gaseificação e pirólise da CCC, Tabela 2 - (a) e (b), ilustra-se os principais fluxos (entrada e saída) existentes nesses processos, modelado no GaBi®. Todos os dados coletados foram normalizados conforme a unidade funcional.

As principais etapas do cenário 1 estão relacionadas ao Reator (RG) e o Motor-Gerador (MG), onde ocorrem reações termoquímicas (combustão) gerando as emissões de poluentes que, conseqüentemente, contribuem potencialmente para o impacto

Tabela 2: (a) Cenário 1: Gaseificação da CCC. (b) Cenário 2: Pirólise da CCC.

GASEIFICAÇÃO (5760 hs)			PIRÓLISE (5760hs)		
Entradas			Entradas		
Fluxo	Quantidade	% Total	Fluxo	Quantidade	% Total
Biomassa	304800	0,94942	Biomassa	304800	1,00
Ar	15697,2	0,048895	Nitrogênio	228,6	0,001
GLP	541,02	0,001685	GLP	541,02	0,002
TOTAL	321038,22	1	TOTAL	305569,62	1
Saídas			Saídas		
Fluxo	Quantidade	% Total	Fluxo	Quantidade	% Total
CO ₂	67345,23107	21%	CO ₂	60632,2658	19,84%
CO	23395,65542	7%	CO	15724,7231	5,15%
H ₂	1436,438744	0,4%	H ₂	45899,1919	15,02%
PM _{2,5}	10821,95043	3%	Água	566,65669	0,19%
Alcatrão	36514,35072	11%	Alcatrão	99448,2491	32,55%
TOTAL	139513,6264	43%	Carvão	35982,6998	11,78%
			TOTAL	258253,786	84,52%

Tabela 3: Cenários e as Categorias de impactos ambientais.

Categorias de impactos ambientais	Cenários	
	(1) Gaseificação	(2) Pirólise
GWP (kg CO ₂ eq)	80	114
PM _{2,5} (kg PM _{2,5} eq)	5,57×10 ⁻²	21,9
POCP (kg NMVOC)	1,16×10 ⁴	9,45×10 ⁴

ambiental. Já no cenário 2, os processos mais relevantes são o Reator, o Gerador e o Forno. Assim, através da ACV dos cenários em análise, obtiveram-se os resultados na Tabela 3. Desta, observa-se impactos de Potencial de Aquecimento Global (GWP), no cenário 2, devido a queima do carvão no forno e gerador do processo. Pelo aproveitamento energético do carvão de pirólise, dado o seu elevado Poder Calorífico Inferior (PCI), a emissão de PM_{2,5} foi mais elevada nesse cenário e na formação de ozônio fotoquímico, os resultados são devido à composição química do syngas, na gaseificação, H₂:CO é de 1:1 e na pirólise é de 3:1.

CONCLUSÕES

Na análise geral dos resultados obtidos da aplicação da metodologia de ACV em processos da decomposição térmica (gaseificação e pirólise) da casca da castanha de caju para geração de energia, o estudo estabelece contributos relevantes dentre os

quais, a importância do desenvolvimento de um modelo de ciclo de vida para processos termoquímicos que permitem avaliar o impacto ambiental na geração de energia, sobretudo quando gerados a partir de biomassa regional, neste caso resíduos da agroindústria e em termos ambientais, verificou-se que a pirólise apresenta maior contribuição para os danos ambientais associados às três categorias estudadas.

AGRADECIMENTOS

A todos os envolvidos nesse trabalho, do Laboratório de Conversão Energética e Emissões Atmosféricas (Laceema), ao Núcleo de Tecnologia da Combustão (NTC) da Unifor. Agradecimentos especiais à Thinkstep pelo fornecimento da versão acadêmica do software Gabi 5.0 e ferramentas indispensáveis para a realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

ALCOCER, J. C. A.; DUARTE, J. B. F.; PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, M. L. M.; LIMA, R. K. C.; BENEVIDES, D.; BARROS, G., 2015 Mass and Energy Balance of a Cashew Nut Shell Gasification Pilot Unit Utilized in Power Generation. Revista IEEE América Latina, v. 13, p. 1-5.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional 2021. Rio de Janeiro, 2020. 42 p.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional 2019. Rio de Janeiro, 2019. 16 p.

FIGUEIREDO, Renata Andrade. Caracterização dos produtos da pirólise da casca de caju: influência da taxa de aquecimento e da temperatura. 2011. 126 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 25/02/2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento Sistemático da

Produção Agrícola. Rio de Janeiro, v. 29, n. 1, p. 1-78. Janeiro 2016.

GABI® software, - <http://www.gabi-software.com/brazil/index/>, acesso em Julho de 2016.

PATEL, M., ZHANG X., KUMAR, A., Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.53, Pag.1486-1499.

M., Life cycle assessment of biohydrogen production as a transportation fuel in Germany. Bioresource Technology, Vol. 150, pag. 466-475.

VIANA, A. N. C., BORTONI E. C., NOGUEIRA, F. JOSÉ H., HADDAD J., NOGUEIRA L. A. H., VENTIRINI, O. J., YAMACHITA, R. A., Eficiência Energética: Fundamentos E Aplicações, 1a. Edição, Universidade Federal de Itajubá, Excen, Fupai, Campinas – SP 2012.

WILLERS, Camila Daniele; RODRIGUES, Luciano Brito; SILVA, Cristiano Alves, Avaliação do ciclo de vida no Brasil: uma investigação nas principais bases científicas nacionais. Produção, v. 23, n. 2, p. 436-447. Junho 2013.

WULF C., KALTSCHMITT M., Life cycle assessment of biohydrogen production as a transportation fuel in Germany. Bioresource Technology, Vol. 150, pag. 466-475.



Upcycling glycerin and vinasse by means of microalgae cultivation – Minireview.

Valoração da glicerina e vinhaça por meio do cultivo de microalgas - minirevisão.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.926>

Gabriele Rodrigues Conceição - Universidade Federal da Bahia <https://orcid.org/0000-0001-6493-0934>
Dr. Chinalia - Universidade Federal da Bahia <https://orcid.org/0000-0001-9775-6442>

RESUMO: Em 2019 o setor de biocombustíveis biodiesel/etanol geraram como subprodutos o glicerol e a vinhaça em quantidades significativas (476 milhões e 466 bilhões de litros, respectivamente). Portanto, é necessário reutilizar ou tratar essas substâncias para reduzir os seus impactos ambientais. Utilizá-los para dar suporte ao cultivo de microalgas é uma maneira sustentável de valoração e de tratamento desses resíduos. O objetivo desse trabalho é sistematizar os artigos científicos que relatam a utilização dessas substâncias para o cultivo de microalgas e, conseqüentemente, o tipo de bioprodutos algal obtido. O glicerol pode ser utilizado como uma fonte de carbono em crescimento algal mixotrófico e, por isso, pode aumentar a produção de biomassa. O mesmo processo pode acontecer com várias substâncias de pequeno peso molecular presente na vinhaça, mas, a concentração de nitrogênio e fosforo é que tornam esse efluente mais atraente para o processo de cultivo algal. Embora existam trabalhos científicos descrevendo a utilização dessas substâncias para o crescimento algal, esse trabalho destaca que estes variam significativamente de acordo com os relatos de operação do sistema de cultivo e a sua produtividade lipídica.

Palavras-chave: Microalgas. Bioprodutos. Glicerina. Vinhaça.

ABSTRACT: In 2019, the biodiesel / ethanol biofuels sector generated glycerol and vinasse by-products in significant quantities (476 million and 466 billion liters, respectively). Therefore, it is necessary to reuse or treat these products to reduce their environmental impacts. Using them to support the cultivation of microalgae is a sustainable way of valuing and treating these residues. The objective of this work is to systematize the scientific articles that report their use for the cultivation of microalgae and, consequently, the type of algal bioproducts commonly obtained. Glycerol can be used as a source of carbon in algal mixotrophic growth and, therefore, it can increase algal biomass production. The same process can happen with several small molecular weight substances present in the vinasse, but the concentration of nitrogen and phosphorus is what makes such effluent attractive for the algal cultivation process. Although there are scientific studies describing the use of these substances for algal growth, this work highlights that they vary significantly according to the reports regarding the operation of such culturing system.

Keywords: Microalgae. Bioproducts. Glycerin. Vinasse.

INTRODUCTION

The estimated global consumption of fresh water in 2014 was of 3700 billion m³ (DINIZ et al., 2017, p.821). Most of it was converted into wastewater by industrial activity. The industrial activities best known for contaminating surface waters with effluents are those carried out by the biofuel, sugar-cane, textile, paper and cellulose related industries (LV et al., 2017, p.289; RAMLOW et al., 2017, p.2565). These effluents contaminate surface waters with excessive amounts of organics, nitrogen and phosphorus, which increases the eutrophication and hinder ecosystem processes (GODFRAY et al., 2010, p.812; MORÉE et al., 2013, p.836).

On the other hand, several nitrogen and phosphorus compounds can be used for the cultivation of microalgae. Microalgae are single-celled microorganisms, usually found in salt and fresh water (MOBIN et al., 2019, p.510) and known for fixing atmospheric carbon with the production of oxygen (METZ et al., 2007). For these reasons, they have an important role in the carbon cycling (BOROWITZKA, 1998). They are present in all existing ecosystems, representing a wide variety of species living in a wide range of environmental conditions. Therefore, there are species of microalgae capable of growing in industrial effluents with the advantage of accelerating their bioremediation process. In this way, such effluents become an inexpensive culture medium and can be used on a large scale; reducing the costs of the algal culture system (PIENKOS & DARZINS, 2009, p.431).

Algal cultivation not only assists in the treatment of effluents, but it can generate valuable bioproducts. Algae are already used in industrial production of substances such as proteins, fatty acids, carbohydrates, vitamins and pigments (MORAIS et al., 2015). Today, the production of microalgae biomass is estimated to be around 7.5 million tonnes per year (MOBIN & ALAM 2017, p.510; SATHASIVAM et al., 2019, p.709).

The cultivation of microalgae to obtain these bioproducts requires specific environmental conditions such as the control of temperature (20 a 30°C), light intensity (1000 to 8000 lux), agitation or mixing conditions, nutrient composition (ratio of 106:16:1 to C: N: P) and gas exchanges (oxygen and/or CO₂ injection) (ZUCCARO et al., 2020, p.11; SUTHAR & VERMA, 2018, p.141; SHOW et al., 2017). The cultivation process can explore photoautotrophic, heterotrophic and / or mixotrophic metabolism. The cultivation system in ponds or photobioreactors are classified as open or closed systems (ZUCCARO et al., 2020, p.11).

Researchers believe that the mixotrophic cultivation method may be a solution for reusing industrial effluents as the culture medium (PATEL et al., 2019, p.245). Mixotrophy is a metabolic capacity of some algae to perform photosynthesis while using simple organic compounds. It was observed that some algae in mixotrophic condition increase their biomass productivity in about 2 to 3 times and by 2 to 10 times in the biomass/lipids ratios (ROOSTAEI et al., 2018). Sajadian et al. (2018) suggested that this would be the best approach for algal lipid production. The most positive side of the mixotrophic process is the possibility of associating the cultivation of microalgae with the treatment of effluents. This association is in line with the principles of sustainability (CHOUDHARY et al., 2017, p.276; MOHAMMAD et al., 2016, p.150).

The global demand for water is expected to continue to increase at a similar rate until 2050. Recently, the biofuel industry accounts for an increase of about 20 to 30% in the use of water (BUREK et al., 2016). Therefore, it is necessary to properly manage their liquid waste in order to avoid environmental impacts. The transformation of these residues into valuable bioproducts and more biofuel, via the biological process, is considered the most adequate and sustainable route (PATEL et al., 2020, p.245). Thus, the recovery of energy

accumulated in the liquid waste is considered as an alternative to lower the costs of algal cultivation that serves as treatment prior to its disposal or later use. Finally, such an approach makes microalgae biotechnology economically feasible.

The objective of this work is to systematize the scientific works that report the use and treatment of glycerol and vinasse through the cultivation of microalgae and the extraction of their main products.

MATERIAL AND METHODS

Article assembly was carried out using the "Periódicos Capes", "Scopus" and / or "Science Direct" databases in December 2020. The selection was carried out using the keywords "algal OR microalgal growth AND vinasse" and "algal OR microalgal growth AND glycerin". Some articles published from 2015 onwards and with an impact factor above 2 (Qualis B1, CAPES) were listed in this research.

RESULTS AND DISCUSSION

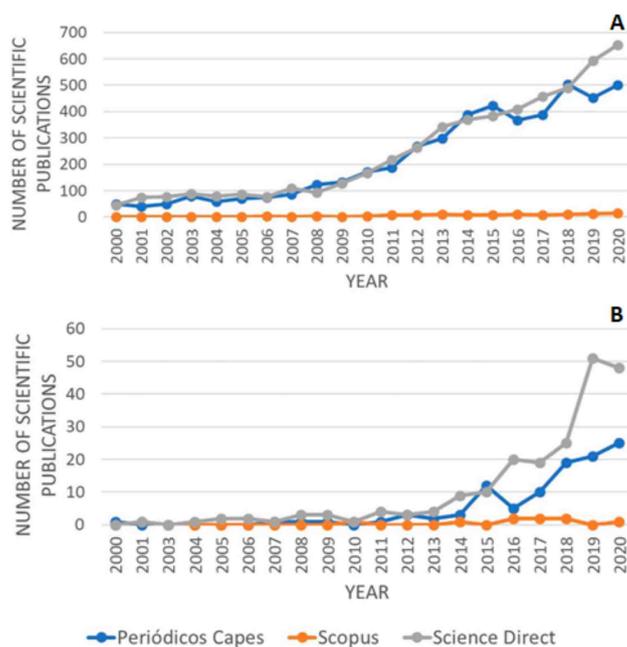
It is important to highlight that the increase in the population will also lead to an increase in the consumption of water and fossil fuels. To get an idea of such an increase, just evaluate the projections for the increase in population size. It is estimated that by the end of this century we will increase from 7.7 to 11.2 billion the number of people (ROSER, 2019). The volume of water demanded for the biofuels sector in 2016 represented approximately 31% of the total global usage of fresh water (IEA, 2016). Therefore, the increase in biofuel production is directly related to a significant impact on water consumption. For this reason, the reuse of industrial effluents is essential for future developments in this area.

The biodiesel and ethanol industry generate large volumes of waste such as glycerol and vinasse, respectively. Therefore, combining the cultivation of microalgae and the treatment of this wastes is an important aspect to protect the industry and

environment. Therefore, microalgal cultivation has attracted great attention due to its economic and environmental benefits (UBANDO et al., 2020).

The numeric temporal analysis of the scientific papers published with the keywords combinations cited previously are shown in Figure 1. According to the "Periódicos Capes", "Scopus" and "Science Direct" database, the keyword combination with vinasse generated 105, 10 and 208 publications, respectively. The keyword combination with glycerin generated 4709, 108 and 5202, respectively. Interestingly, the Scopus search algorithm identified the lowest number of hits with the keywords combination used in this research. The Figure also shows that a significant increase in the number of scientific publications occurred from 2010 for glycerin and from 2014 for vinasse. This tendency continued until 2020. Therefore, the interest of using glycerin and vinasse increased simultaneously under the umbrella of the justification for a circular economy and sustainability along with biodiesel and ethanol production.

Figure 1. Temporal analysis of scientific publications using glycerin (A) and vinasse (B) residues in algae cultivation.



Source: Elaborated by authors.

It is also interesting to note that in 2016 Brazil approved the directive law 13.263/2016; which was used for regulating an increase in the addition of biodiesel within the commercial diesel. Currently, the percentage of biodiesel supplementation is of 13%. The plan is to reach 15% by 2023 (MME, 2020). This increased significantly the volume of biodiesel used in this country once the total of commercial diesel mixture consumed in 2019 was of 5.9 billion liters (EPE, 2019). Glycerol or crude glycerin is a common residue generated during the process of transesterification of oil into biodiesel. Stoichiometric calculations suggest approximately 10% of glycerol is formed compared to the total volume of biodiesel that is produced (MAKRI et al., 2010). In 2019, around 600 thousand tons of glycerol were produced and its total exports reached 283 thousand tons in Brazil (EPE, 2019). The revenue obtained from the export of crude glycerin was of 46.3 million dollars in this period, that is, 52.7% less than what was obtained in 2018. This was due to the higher supply in the market. Thus, there is a consistent drop in the international requirement and price of such a product (EPE, 2019).

Microalgae crops can use glycerol and vinasse differently. For glycerin (or glycerol), the best microalgal biomass production results are those reported by Su et al. (2020, p.73) and Chen et al. (2020). The first authors used *Phaeodactylum tricornutum* grown in F2 culture medium with 0.04 mol l⁻¹ glycerin supplementation (SU et al. 2020, p.73). While Chen et al. (2020) reported the use of acid pretreated crude glycerin with calcium chloride amendment that favored the growth of *Thraustochytrium* sp. Using the semi-continuous cultivation strategy, the results were improved to 24.76 g l⁻¹. This biomass contained 56.14% of lipids after 4 cycles (CHEN et al., 2020).

Distinct nitrogen sources can also influence the growth of algae when using such residues

(PARANJAPE et al., 2016, p.778). Nitrogen supplementation, however, is commonly achieved by the introduction of another effluent that is commonly rich with such substances (REN et al., 2017, p.1130). The metabolic modes as phototrophic, mixotrophic or even heterotrophic cultures were also tested (KATIYAR et al., 2017, p.1359; PODDAR et al., 2018, p.298). The reports show that the results vary significantly according to the species of algae. Genetic modifications were also tested for the overexpression of specific enzymes (SIVARAMAKRISHNAN & INCHAROENSAKDI, 2018, p.532). However, it was not observed a significant improvement in biomass production with this approach, so far. What can be concluded from these works is that glycerol supplementation increases algal biomass productivity, but its success is case specific and correlated with nitrogen supplementation. Therefore, it is possible to identify that glycerin is a feasible additional source of carbon that is capable of stimulating algal growth via mixotrophic metabolism generating higher biomass and EPA productivity (CERÓN GARCÍA et al., 2005, p.297). Apparently, nitrogen and phosphorus supplementation become the limiting factor in this approach (VANEECKHAUTE et al., 2017, p.21). That is why it is highlighted that large-scale cultivation using such effluents can only be carried under supplementation and focusing the perspectives defined by sustainable processes (MAJIDIAN et al., 2018, p.3863).

Ethanol is the most widely used biofuel in the world. Brazil ranks as the second global producer. The cost of this production is, however, the impact cause by the generation of a significant amount of vinasse. The estimated volume of vinasse produced as the result of the 2019/2020 sugarcane harvest for generation of ethanol was of 460 billion liters (CONAB, 2020). This volume is a similar to ten times the volume of Sobradinho Hydroelectric Dam in Bahia State, Brazil. Thus, vinasse is a major cause of agro-industrial pollution in this

Table 1: Comparison of different microalgae crops in residues from the biofuel industry.

Type of effluent from the biofuel industry	Microalgae Specie	Biomass	Bioproducts	Nutrients Removal	Reference
Glycerol	PCH02 (algae similar to <i>Chlorella sorokiniana</i>)	1,55 g l ⁻¹	L: 27%	51,25% of glycerol	Parajanpe et al. (2016)
Glycerol	PCH05 (algae similar to <i>Chlorella vulgaris</i>)	1,78 g l ⁻¹	L:18%	47,43% of glycerol	Ren et al. (2017)
Glycerol	<i>Chlorella vulgaris</i>	2,15 g l ⁻¹	L: 24,1% P:50,7%	94,1% of ammonium; 89,9% of total nitrogen; 88,5% of total phosphorous e 86,3% of COD	
Glycerol	<i>Chlorella</i> sp.	446.50 ± 1.50 mg l ⁻¹ day ⁻¹	L: 34,36%	-	Katyar et al. (2017)
Glycerol	<i>Synechocystis</i> sp. PCC 6803	1,8 g l ⁻¹	L: 20-25%; Clo:2,8ug/10 ⁸ cells; Carot: 0,8ug /10 ⁸ cells;	-	Sivaramakrishnan, & Incharoensakdi (2018)
Glycerol	<i>Nannochloropsis salina</i>	0,42 g l ⁻¹	L:4,4%	98,7% of glycerol	Poddar et al. (2018)
Glycerol	<i>Chlorella</i> sp	0,37 g l ⁻¹	L: 2,48%	63,5% of glycerol	
Glycerol	<i>Thraustochytrium</i> sp. BM2	15 g l ⁻¹	L: 41,87%	>80% of glycerol	Chen et al. (2020)
Glycerol	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	4,96 g l ⁻¹	C: 27%; L:38%; P:13%	-	Su et al. (2020)

Vinasse	<i>Micractinium</i> sp. Embrapa LBA32	1,5 g l ⁻¹	C:21,79%; L:2,50%; P:39,62%	It remained practically unchanged in both	Santana et al. (2017)
Vinasse	<i>Chlamydomonas biconvexa</i> Embrapa LBA40	2 g l ⁻¹	C: 11,71%; L:1,26%; P:39,92%		
Vinasse	<i>Micractinium</i> sp. ME05.	1,38 g l ⁻¹	L:4,90%	-	Engin et al. (2018)
Vinasse	<i>Chlorella vulgaris</i>	0,77 g l ⁻¹	C: 36,50%; L:32,82%; P:22,23%	100% of nitrate; 49.93% of COD	Melo et al. (2018)
Vinasse	<i>Chlorella vulgaris</i>	0,82 g l ⁻¹ in continuous lighting	C: 15%; L:9%; P:32%; Clo:1,40 mg g ⁻¹ ; Carot: 0,47mg g ⁻¹	76% de of total carbon	Beigbeder et al. (2019)
Vinasse	<i>Chlorella vulgaris</i>	0,88 g l ⁻¹ in reduced lighting	C: 14%; L:3%; P:32%; Clo:1,12 mg g ⁻¹ ; Carot: 0,22 mg g ⁻¹	84,4% of total carbon	
Vinasse	<i>Arthrospira maxima</i>	3,015 g l ⁻¹	C:10,67%; L:11,2%; P:57,04%	81% of COD; 89,2% BOD	Montalvo et al. (2019)
Vinasse	<i>Botryococcus braunii</i>	2,25 g l ⁻¹	L:13,3%	-	Sydney et al. (2019)
Vinasse	<i>Chlorella sorokiniana</i>	1,62 g l ⁻¹	C: 17,8%; L:8,9%; P:37,8%	95,3% of nitrogen; 78,3% of phosphorous	Sayedine et al. (2020)

Source: Elaborated by authors. Abbreviations: C: carbohydrates; L: lipids; P: proteins; Clo: chlorophyll; Carot: carotenoids; COD: chemical oxygen demand; BOD: biological oxygen demand.

country. The vast majority are used directly in the ferti-irrigation process. In moderation, it introduces benefits to the soil, such as, increases agricultural productivity, improves physical conditions and the return of nutrients to the soil (CABELLO et al., 2009, p.321; CRUZ et al., 2007). However, the continuous use of vinasse in ferti-irrigation causes a series of problems such as soil salinization, decreased seed germination and increased eutrophication of water bodies (MORAIS et al., 2015; ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011, p.1235).

Few studies report the use of crude vinasse as basic medium for growing microalgae. This effluent has a high turbidity and a brown color that makes light penetration difficult and, thus, hinder algae photosynthesis. For this reason, most tests are done with a variable concentration of vinasse diluted in synthetic medium or distilled water. Engin et al. (2018, p.128) and Melo et al. (2018, p.344) used vinasse as a culture medium for microalgae in a dilution of 2-20%. They obtained results of 0.70-1.3 g l⁻¹ of biomass depending on the type of microalgae and the cultivating conditions. Sayedin (2020) reported the use of diluted anaerobically digested vinasse in order to obtain a production performance of 1.6 g l⁻¹. The authors that worked with raw vinasse, managed so by using a pretreatment process prior to the microalgae cultivation. Pretreatment commonly involves clarifying vinasse through filtration, centrifugation or the addition of chemical compounds as flocculants. All these pretreatments have the objective of reducing the vinasse organic loading and turbidity. *Botryococcus braunii* showed a good growth performance in 100% vinasse pretreated with alkali (SYDNEY et al., 2019). Beigbeder et al (2019, p.257) cultivated *Chlorella vulgaris* in centrifuged vinasse and Santana et al. (2016, p.2133) cultivated *Chlamydomonas biconvexa* and *Micractinium* sp. in 100% clarified vinasse.

Montalvo et al. (2019, p.103) and Sydney et al. (2019) reported the best results with algal

biomass production in vinasse (3.01g l⁻¹ and 2.5g l⁻¹, respectively). The authors used different strategies. The first strategy was to dilute the vinasse by 30% and add CaCO₃ supplementation. This supplementation not only corrected the pH of the naturally acid effluent to close to neutral, but it also assisted to increase carbon dioxide availability. The second step was to adapt the microalgae to vinasse in a sequential culturing line, first in 10, followed by 20 and 30% of vinasse. All two approaches culminated in a better performance on algal biomass production.

It is important to highlight that for most of the cited works, the accumulation of lipids did not exceed 15% of the produced biomass. This is still a low ratio for commercial production of algal biodiesel. Few reports focus on the productivity of other valuable algal by-products such as proteins, pigments and carbohydrates.

CONCLUSION

High amounts of glycerin and vinasse are currently generated as a result of the increase in the global production of biofuels. Microalgae are able to grow using the two cited liquid wastes, but some challenges still need to be faced. Regarding glycerin (or glycerol), high concentrations can hinder algal growth. Each species of microalgae reacts differently to glycerin supplementation, but at low concentrations and correct nitrogen supplementation it can increase significantly biomass production. Therefore, not only effluent ratios in the medium must be individually tested, by also the correct addition of nutrients such as N and P. The biggest problem faced by the cultivation of microalgae in vinasse is its color and turbidity. Therefore, strategies are needed to clarify vinasse and also to pre-adapt the microalgae. *Chlorella* spp are commonly those that best respond to the use of glycerin and vinasse. No work has yet critically and definitively delimited the operational parameters of algal

cultivation systems when using glycerin or vinasse. In order to implement industrial scale algal cultivation, it is still necessary, not only the definitions of system operating variables, but also the clear implementation of the sustainability concept approaches into the process.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge the support of CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), RENORBIO (Rede Nordeste de Biotecnologia) and UFBA (Universidade Federal da Bahia).

REFERENCES

- BEIGBEDER, J-B.; BOBOESCU, J-Z.; LAVOIE, J-M. Thin stillage treatment and co-production of bio-commodities through finely tuned *Chlorella vulgaris* cultivation. *Journal of Cleaner Production*, v. 216, p.257-267, 2019.
- BOROWITZKA, MA. Algae as Food, in: Brian JB Wood (ed). *Microbiology of Fermented Foods*, New York, Springer Science, 1998, 912 pg.
- BUREK, P.Y.; SATOH, G.; FISCHER, M. T.; KAHIL, A.; SCHERZER, S.; TRAMBEREND, L.F.; NAVA, Y.; WADA, S.; et al. *Water Futures and Solution - Fast Track Initiative (Final Report) 2016*. Disponível em <<http://pure.iiasa.ac.at/13008/>>. IIASA Working Paper WP 16-006> Acesso em 10/10/2020.
- CABELLO, P. E.; SCOGNAMIGLIO, F. P.; TERÁN, F. J. C. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidizado. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, v. 6, p. 321-338, 2009.
- CERÓN GARCÍA, M.C., SÁNCHEZ MIRÓN, A., FERNÁNDEZ SEVILLA, J.M., MOLINA GRIMA, E., GARCÍA CAMACHO, F. Mixotrophic growth of the microalga *Phaeodactylum tricornutum*: influence of different nitrogen and organic carbon sources on productivity and biomass composition. *Process Biochem.*, v. 40, p.297-305, 2005.
- CHEN, C-Y.; LEE, M-H.; LEONG, Y.K.; CHANG, J-S.; LEE, D-J. Biodiesel production from heterotrophic oleaginous microalga *Thraustochytrium sp.* BM2 with enhanced lipid accumulation using crude glycerol as alternative carbon source. *Bioresource Technology*, v.306, 123113, 2020.
- CHOUHARY, P., PRAJAPATI, S.K., KUMAR, P., MALIK, A., PANT, K.K. Development and performance evaluation of an algal biofilm reactor for treatment of multiple wastewaters and characterization of biomass for diverse applications. *Bioresour. Technol.* v.224, p.276-284, 2017.
- CONAB - National Supply Company (Companhia Nacional de Abastecimento). *Monitoring of brazilian sugar and ethanol sector in Brazil*, v.7, 62p. - Edition for 2019-2020. Disponível em <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/cana>> Acesso em 10/10/2020.
- CRUZ, J. I. DA; HOJDA, A.; PORTUGAL, R. DE S. Atuação do comitê da bacia hidrográfica do rio pardo na problemática da contaminação de águas subterrâneas pela vinhaça: carência de informações e ações. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, 2007.
- DINIZ, G.S., SILVA, A.F., ARAÚJO, O.Q., CHALOUN, R.M. The potential of microalgal biomass production for biotechnological purposes using wastewater resources. *J. Appl. Phycol.*, v.29, p. 821-832, 2017.
- ENGIN, I.K.; CEKMECELIOGLU, D.; YUCEL, A.M.; OKTEM, H.A. Evaluation of heterotrophic and mixotrophic cultivation of novel *Micractinium sp.* ME05 on vinasse and its scale up for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v.251, p.128-134, 2018.
- EPE - Energy Research Company (Empresa de Pesquisa Energética). *National Energy Balance*. 73p. Edition 2019. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>> Acesso em 10/10/2020.
- ESPAÑA-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHONA-ÉREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO,

- J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATE-GAVIRIA, L. Vinasses: characterization and treatments. Waste Manag Research, v.29, p.1235-1250, 2011.
- GODFRAY, H.C.J., BEDDINGTON, J.R., CRUTE, I.R., HADDAD, L., LAWRENCE, D., MUIR, J.F., et al. Food security: the challenge of feeding 9 billion people. Science, v. 327, p. 812–818, 2010.
- IEA - International Energy Agency. Global water consumption in the energy sector by fuel type in the Sustainable Development Scenario, 2016-2030, IEA, Paris. Disponível < <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-water-consumption-in-the-energy-sector-by-fuel-type-in-the-sustainable-development-scenario-2016-2030>> Acesso em 10/10/2020.
- KATIYAR, R.; GURJAR, B.R.; BHARTI, R.K.; KUMAR, A.; BISWAS, S.; PRUTHI, V. Heterotrophic cultivation of microalgae in photobioreactor using low cost crude glycerol for enhanced biodiesel production. Renewable Energy, v.113, p.1359-1365, 2017.
- LV, J., GUO, J., FENG, J., LIU, Q., XIE, S. Effect of sulfate ions on growth and pollutants removal of self-flocculating microalga *Chlorococcum* sp. GD in synthetic municipal wastewater. Bioresour. Technol, v.234, p. 289–296, 2017.
- MAJIDIAN, P., TABATABAEI, M., ZEINOLABEDINI, M., NAGHSHBANDI, M.P., CHISTI, Y. Metabolic engineering of microorganisms for biofuel production. Renewable Sustainable Energy Rev. v.82, p.3863–3885, 2018.
- MAKRI, A.; FAKAS, S.; AGGELIS, G. Metabolic activities of biotechnological interest in *Yarrowia lipolytica* grown on glycerol in repeated batch cultures. Bioresource Technology, v. 101, p. 2351–2358, 2010.
- MELO, R.G.; ANDRADE, A.F.; BEZERRA, R.P.; CORREIA, D.S.; SOUZA, V.C.; BRAILEIRO-VIDAL, A.C.; MARQUES, D.A.V.; PORTO, A.L.F. *Chlorella vulgaris* mixotrophic growth enhanced biomass productivity and reduced toxicity from agro-industrial by-products. Chemosphere, v.204, p.344-350, 2018.
- METZ, B.; DAVIDSON, O.R.; BOSCH, P.R.; DAVE, R.; MEYER, L.A. Climate Change 2007 – Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge: United Kingdom and New York, USA; 2007.
- MME – Ministry of Mines and Energy (Ministério de Minas e Energia). Análise de conjuntura dos biocombustíveis. 79p. Edition: 2019. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis-2019>> Acesso em 10/10/2020.
- MOBIN, S. & ALAM, F. Some promising microalgal species for commercial applications: A review. Energy Procedia, v.110, p.510-517, 2017.
- MOBIN, S.M.A.; CHOWDHURY, H.; ALAM, F. Commercially important bioproducts from microalgae and their current applications – A review. Energy Procedia, v.160, p. 752- 760, 2019.
- MOHAMMAD, M.M.A., KALBASI, M., MOUSAVI, S.M., GHOBADIAN, B. Investigation of mixotrophic, heterotrophic, and autotrophic growth of *Chlorella vulgaris* under agricultural waste medium. Prep. Biochem. Biotech., v.46, p.150–156, 2016.
- MONTALVO, G.E.B.; THOMAZ, SOCCOL, V.; VANDENBERGHE, L.P.S.; CARVALHO, J.C.; FAULDS, C.B.; BERTRAND, E.; PRADO, M.R.M.; BONATTO, S.J.R.; SOCCOL, C.R. *Arthrospira maxima* OF15 biomass cultivation at laboratory and pilot scale from sugarcane vinasse for potential biological new peptides production. Bioresource Technology, v.273, p. 103–113, 2019.
- MORAIS, M. G.; VAZ, B.S.; MORAIS, E.G.; COSTA, A.V. Biologically Active Metabolites Synthesized by Microalgae. BioMed Research International, v. 2015, 15pgs, 2015.
- MORÉE, A., BEUSEN, A., BOUWMAN, A., WILLEMS, W. Exploring global nitrogen and phosphorus flows in urban wastes during the twentieth century. Global Biogeochem. Cycles, v. 27, p.

836–846, 2013.

PARANJAPE, K.; LEITE, G.B.; HALLENBECK, P.C. Effect of nitrogen regime on microalgal lipid production during mixotrophic growth with glycerol. *Bioresource Technology*, v.214, p.778–786, 2016.

PATEL, A.K.; JOUN, J.M.; HONG, M.E.; SIM, S.J. Effect of light conditions on mixotrophic cultivation of green microalgae. *Bioresource Technology*, v.282, p.245–253, 2019.

PIENKOS, P.; DARZINS, A. The promise and challenges of microalgal-derived biofuels. *Biofuels. Bioproducts and Biorefining*, v. 3, p. 431–440, 2009.

PODDAR, N.; SEN, R.; MARTIN, G.J.O. Glycerol and nitrate utilisation by marine microalgae *Nannochloropsis salina* and *Chlorella* sp. and associated bacteria during mixotrophic and heterotrophic growth. *Algal Research*, v.33, p.298–309, 2018.

RAMLOW, H., MACHADO, R.A.F., MARANGONI, C. Direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment: a state of the art review. *Water Sc. Technol.*, v.76, p.2565–2579, 2017.

REN, H.; TUO, J.; ADDY, M.M.; ZHANG, R.; LU, Q.; ANDERSON, E.; CHEN, P. RUAN, R. Cultivation of *Chlorella vulgaris* in a pilot-scale photobioreactor using real centrate wastewater with waste glycerol for improving microalgae biomass production and wastewater nutrients removal. *Bioresource Technology*, v.245, p. 1130–1138, 2017.

ROOSTAEI, J., ZHANG, Y., GOPALAKRISHNAN, K., OCHOCKI, A.J. Mixotrophic Microalgae Biofilm: A novel algae cultivation strategy for improved productivity and cost-efficiency of biofuel feedstock production. *Scientific Reports*, v.8, 12528, 2018.

ROSER, M.; RITCHIE, H.; ORTIZ-OSPINA, E. World Population Growth. Published online at OurWorldInData.org. 2019. Disponível em <'https://ourworldindata.org/world-population-growth'> Acesso em 08/10/2020.

SAJADIAN, S.F., MOROWVAT, M.H., GHASEMI, Y. Investigation of autotrophic, heterotrophic, and mixotrophic modes of cultivation on lipid and biomass production in *Chlorella vulgaris*. *Nat. J. Physiol., Pharm. Pharmacol*, v.8, 2018.

SANTANA, H.; CEREIJO, C.R.; TELES, V.C.; NASCIMENTO, R.C.; FERNANDES, M.S.; BRUNALE, P.; CAMPANHA, R.C.; SOARES, I.P.; SILVA, F.C.P.; SEIXAS SABAINI, P.; SIQUEIRA, F.G.; BRASIL, B.S.A. Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: selection, growth and biochemical characterization, *Bioresource Technology*. v. 228, p. 2133-140, 2017.

SATHASIVAM, R., RADHAKRISHNAN, R., HASHEM, A., ABDULLAH, E.F. Microalgae metabolites: A rich source for food and medicine. *Saudi J. Biol. Sci.*, v.26, p.709-722, 2019.

SAYEDIN, F.; KERMANSHAHI-POUR, A.; HE, Q.S.; TIBBETTS, S.M.; LALONDE, C.G.E.; BRAR, S.K. Microalgae cultivation in thin stillage anaerobic digestate for nutrient recovery and bioproduct production. *Algal Research*, v.47, 101867, 2020.

SHOW, P. L.; TANG, M.S.Y.; LING, T.C.; OOI, C-W.; CHANG, J-S. A Holistic Approach to Managing Microalgae for Biofuel Applications. *Int. J. Mol. Sci.*, v.18, 34p., 2017.

SIVARAMAKRISHNAN, R. & INCHAROENSAKDI, A. Enhancement of lipid production in *Synechocystis* sp. PCC 6803 overexpressing glycerol kinase under oxidative stress with glycerol supplementation. *Bioresource Technology*, v.267, p. 532–540, 2018.

SU, M.; D'IMPORZANO, G.; VERONESI, D.; AFRIC, S.; ADANI, F. *Phaeodactylum tricornutum* cultivation under mixotrophic conditions with glycerol supplied with ultrafiltered digestate: A simple biorefinery approach recovering C and N. *Journal of Biotechnology*, v.323, p.73–81, 2020.

SUTHAR, S. & VERMA, R. Production of *Chlorella vulgaris* under varying nutrient and abiotic conditions: a potential microalga for bioenergy feedstock. *Process Saf. Environ.* v.113, p.141–148, 2018.

SYDNEY, E.B.; NETO, C.J.D.; CARVALHO, J.C.;
VANDENBERGHE, L.P.S.; SYDNEY, A.C.N.; LETTI,
L.A.J.; KARP, S.G.; SOCCOL, T.; WOICIECHOWSKI,
A.L.; MEDEIROS, A.B.P.; SOCCOL, C.R. Microalgal
biorefineries: Integrated use of liquid and
gaseous effluents from bioethanol industry for
efficient biomass production. *Bioresource
Technology*, v.292, 121955, 2019.

UBANDO, A.T., FELIX, C.B., CHEN, W.H., 2020.
Biorefineries in circular bioeconomy:
comprehensive review. *Bioresource
Technology*, v. 299, 122585, 2020.

VANEECKHAUTE, C., LEBUF, V., MICHELS, E.,
BELIA, E., VANROLLEGHEM, P.A., TACK, F.M.G.,
MEERS, E. Nutrient recovery from digestate:
systematic technology review and product
classification. *Waste Biomass Valorization*, v.8,
p.21-40,2017.

ZUCCARO, G.; YOUSUF, A.; POLLIO, A.; STEYER, J.-
P. Microalgae Cultivation Systems. In
Microalgae Cultivation for Biofuels Production.
pg.11-19, 2020.



Efeito do análogo do cardanol hidrogenado no controle in vitro do fitopatógeno *Lasiodiplodia theobromae*.

Effect of the hydrogenated cardanol analog in the in vitro control of the phytopathogen Lasiodiplodia theobromae.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.932>

Stéphany Swellen Vasconcelos Maia - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0001-8239-2949>

Katiany do Vale Abreu - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0001-8605-1359>

Sara Natasha Luna de Lima - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-8348-2302>

Ana Luiza Bezerra da Silva - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0003-3568-5305>

Maria Roniele Felix Oliveira - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0002-1340-5678>

Carlucio Roberto Alves - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0001-7164-7467>

RESUMO: A castanha de caju é uma amêndoa bastante consumida e que movimenta a economia da cajucultura. A produção da amêndoa através do cozimento da castanha bruta libera o Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) que possui como composição a presença de quatro compostos fenólicos principais: o cardanol, o ácido anarcádico, o metil cardol e o cardol. A modificação estrutural desses compostos vem sendo bastante estudada no desenvolvimento de biocidas. O fitopatógeno *Lasiodiplodia theobromae* (*L. theobromae*) é uma espécie de fungo que provoca necrose de galhos, folhas e fruto, e ataca o próprio cajueiro e em mais de 500 espécies de plantas, podendo causar a morte de tais espécies. Neste trabalho, avaliou-se o efeito antifúngico de um azo composto derivado da modificação estrutural do cardanol hidrogenado frente ao *L. theobromae*. Os percentuais de inibição obtidos in vitro foram submetidos à análise de variância de dois fatores. O produto apresentou melhor eficiência na concentração de 1100 µg ml⁻¹ com média de inibição de 54% até 48 horas e de 23% a partir de 72 horas.

Palavras-chave: *Lasiodiplodia theobromae*. Azo composto. Atividade fungicida.

ABSTRACT: The cashew nut is an almond widely consumed and that moves the economy of cashew. The production of almonds by cooking raw nuts releases the Cashew Nut Shell Liquid (LCC), which has the presence of four main phenolic compounds: cardanol, anarcadic acid, methyl cardol and cardol. The structural modification of these compounds has been extensively studied in the development of biocides. The phytopathogen *Lasiodiplodia theobromae* (*L. theobromae*) is a species of fungus that causes necrosis of branches, leaves and fruit, and attacks the cashew tree itself and in more than 500 species of plants, which can cause the death of such species. In this work, the antifungal effect of an azo compound derived from the structural modification of hydrogenated cardanol against *L. theobromae* was evaluated. The inhibition percentages obtained in vitro were subjected to two-way analysis of variance. The product showed better efficiency in the concentration of 1100 µg ml⁻¹ with an average inhibition of 54% up to 48 hours and 23% after 72 hours.

Keywords: *Lasiodiplodia theobromae*. Azo compound. Fungicidal activity.

Introdução

A presença de microrganismos é notada em diversos cenários no mundo, e acomete plantas e animais. As espécies biológicas do *Lasiodiplodia theobromae* (*L. theobromae*) possuem em comum características oportunismo e de sobrevivência na atmosfera e nos tecidos, vivos ou mortos, presentes nos vegetais. Infectam mais de 500 espécies de plantas, dentre elas cajueiros (PEREIRA; SILVA; RIBEIRO, 2006).

Esse fitopatôgenose desenvolve, preferencialmente, em vegetações tropicais, devido ao favorecimento ocasionado pelas temperaturas médias de 28°C, umidade a 60% e precipitações chuvosas médias de 15 milímetros. A disseminação desse fungo é favorecida pelos pássaros, insetos e pelo homem que causam feridas nas plantas abrindo espaço para o fungo agir. A podridão é uma das principais lesões causadas por esse fungo e podem ocorrer no caule, folha, ramos e frutos, podendo até causar a morte da planta. O cajueiro é uma das 500 espécies que é acometida por esse fungo (CHEN *et al.*, 2017; FREIRE *et al.*, 2004); Oliviera *et al.*, 2013).

Diante esse problema, faz-se necessário a elaboração de novos compostos com potencial antifúngico como alternativa para atuar efetivamente no combate ao *L. theobromae*, caracterizando-se como alvo de estudos para a produção de biocidas nas últimas décadas (Freire *et al.*, 2011).

A cajucultura é uma agroindústria que tem como resíduo do processamento industrial da castanha, o líquido da casca da castanha de caju (LCC) que pode ser utilizado como insumo na produção de resinas, tintas, dentre outros (ABREU *et al.*, 2017; BEHALO, 2017). A composição química do LCC é rica em compostos fenólicos como o cardanol, cardol, metil-cardol e ácido anacárdico. Esses componentes são atrativos para a formulação de variados novos compostos, que podem apresentar caráter antimicrobiano frente a

bactérias patogênicas e fungos resistentes a medicamentos e a agroquímicos, estimulando diversos estudos (Leite *et al.*, 2016; Morais *et al.*, 2017; Rao; Palanisamy, 2013; Ravichandran *et al.*, 2011).

Modificações químicas na estrutura dos componentes fenólicos do LCC isolados podem potencializar o efeito fungicida. A estrutura fenólica do cardanol favorece fortemente a modificação química de sua estrutura através de substituição eletrofílica, assim torna-se uma opção viável nesse cenário (CAREY, 2011; MAHATA *et al.*, 2014). Deste modo, o presente trabalho buscou a formação de um azo-composto com base na modificação da estrutura do cardanol hidrogenado que atue como antifúngico frente ao *L. theobromae*.

Metodologia

O cardanol insaturado foi submetido a hidrogenação catalítica conforme a metodologia de Oliveira (2007). O procedimento foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos (LDPP), localizado na Universidade Federal do Ceará. Foram utilizados 6 g cardanol insaturado, onde empregou-se 0,2 g de catalizador de níquel-Raney (níquel fundido e pulverizado), reagindo em um período de 5 horas, com conservação de temperatura, em 170 °C, e de pressão, em 4 Kgf/cm². A mistura foi mantida em agitação vigorosa e constante durante todo o processo, fornecendo um sólido de cor marrom (OLIVEIRA, 2007).

A modificação química foi desenvolvida no Sistema de Laboratórios em Nanotecnologia e Biomateriais (SisNaBio). O cardanol hidrogenado foi adaptado para a reação com a anilina diazotizada para a obtenção do p-cardanol-azobenzeno (CAREY, 2011). A purificação do produto foi feita utilizando a técnica de precipitação, onde o p-cardanol-azobenzeno foi solubilizado em hexano e submetido a evaporação rotativa, obtendo o produto concentrado. Em seguida, o produto

foi colocado em um Becker, onde o cardanol que não reagiu precipitou ao fundo do Becker, e o sobrenadante é o produto puro. A elucidação estrutural do cardanol hidrogenado e do produto foram confirmadas através de espectros de infravermelho utilizando-se um espectrômetro PERKIM ELMER, modelo FT-IR SPECTRUM 1000 em pastilhas de KBr para análise das substâncias.

O procedimento antifúngica frente ao *L. theobromaefoi* desenvolvido no laboratório de bioprocessos, pertencente ao SisNaBio, baseou-se na metodologia (ABREU *et al.*, 2017). A atividade antifúngica *in vitro* frente ao *L. theobromaefoi* foi realizada em meio ágar potato dextrose e com o auxílio de TWEEN para solubilizar o produto nas concentrações de 200, 500, 1100 e 1400 µg mL⁻¹. Além disso, foi feito o branco com apenas ágar, e a testemunha que contou com o TWEEN. O ensaio foi realizado em triplicatas em placas de petri e as medidas dos diâmetros do halo foram realizadas nos períodos de 24, 48 e 72 horas.

O potencial fungicida foi avaliado pelo percentual de inibição de crescimento do fungo (PIC), calculado através da Eq. 1, onde CRTE é o crescimento radial da testemunha em centímetros e CRT é o crescimento radial de tratamento em cm. Os resultados percentuais de inibição foram submetidos a Análise de Variância em 2 fatores (ANOVA), utilizando o programa Excel.

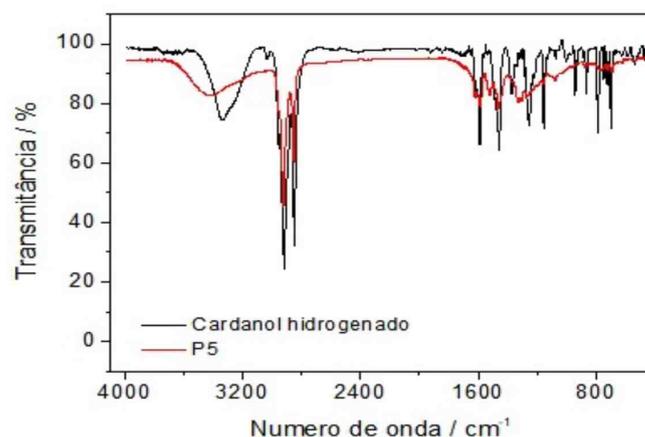
$$\text{PIC} = \frac{\text{CRTE} - \text{CRT}}{\text{CRTE}} \times 100(1)$$

Resultados e Discussão

A caracterização do cardanol hidrogenado e do produto foram feitas através da técnica de FTIR onde expressou picos de absorção significativos para a distinção dos grupos funcionais presentes (Figura 1). O FTIR do cardanol hidrogenado, indicou a presença do anel aromático através das duas absorções de estiramento do anel em 1580 e 1470 cm⁻¹, aproximadamente. A substituição meta do

anel foi observada através de desdobramento fora do plano formado por picos em 680, 710 e 850 cm⁻¹, e a confirmação desses picos ocorre na região de 1750 a 2000 cm⁻¹, com absorções pequenas. A banda larga e intensa na região de 3610 cm⁻¹ representa a presença de fenol. A saturação da cadeia ramificada é comprovada pela ausência do estiramento C=C em 1650 cm⁻¹ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). O FTIR do produto apresentou todos os picos do cardanol hidrogenado, porém com menor intensidade. Além disso, o aparecimento de um estiramento C-N de pequena intensidade em, aproximadamente, 1250 cm⁻¹, indica a formação da ligação azo no composto (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 1: Espectro de infravermelho do cardanol hidrogenado e seu análogo.

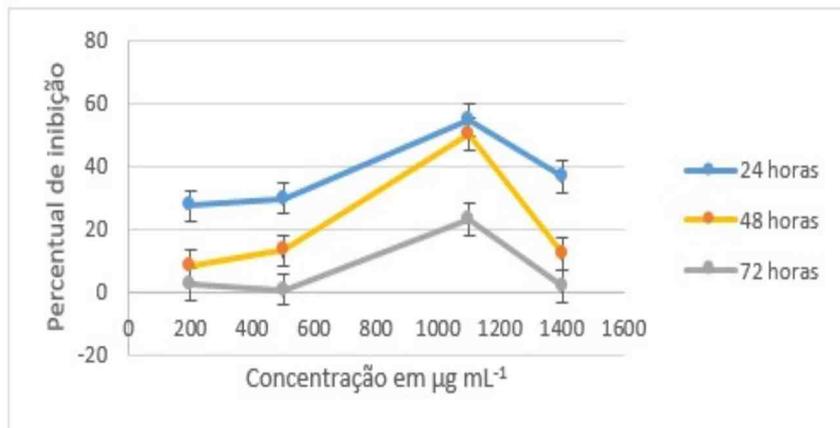


Fonte: o próprio autor.

Os percentuais médios do azo composto obtido frente ao *L. theobramaefoi* utilizado as médias de cada concentração. As médias comparadas indicaram que, em todos os tempos, as concentrações de 200, 500 e 1400 µg mL⁻¹ obtiveram resultados semelhantes, e que a concentração de 1100 µg mL⁻¹ obteve melhor desempenho, 54,72%, 50,05% e 23,07%, para os tempos respectivos de 24, 48 e 72 horas. A análise do desempenho individual de cada concentração indicou que as concentrações 200, 500 e 1400 µg mL⁻¹ tiveram decaimento durante todos os tempos e a concentração de 1100 µg mL⁻¹ obteve potencial de inibição constante até 48 horas, depois

apresentou decaimento significativo para 23,01% em 72 horas (Figura 2).

Figura 2: Percentual médio de inibição de crescimento do análogo frente ao *L. theobromae*.



Fonte: Próprio autor.

Ao compararmos o resultado do produto obtido com seu constituinte de origem, descrito no trabalho de Maia, 2021, pode-se observar que nas primeiras 24 horas o constituinte apresentou inibição de 55,99% na concentração de 1400 µg mL⁻¹, semelhante ao do produto com 24 horas. Contudo, o produto conseguiu esse efeito em uma concentração mais baixa que a do constituinte. Além disso, o constituinte, após 24 horas, teve um decaimento significativo no percentual de inibição do fitopatógeno, com 19,67% em 48 horas, e 1,98% em 72 horas, ambos na concentração de 200 µg mL⁻¹. Já o produto manteve-se acima de 50% durante as primeiras 48 horas, e 23% em 72 horas, em ambos os casos na concentração de 1100 µg mL⁻¹. Demonstrando assim que a eficácia do produto foi superior ao do constituinte.

Conclusão

Diante o resultado exposto através do FTIR foi perceptível que houve modificação química na estrutura do cardanol hidrogenado. Conforme o que foi analisado e argumentado através das análises estatísticas pode-se determinar que a melhor concentração para utilização do produto é de 1100 µg mL⁻¹ em

todos os tempos estudados, com percentual de inibição 54,27 e 50,05% frente ao *L. theobromae*. A modificação química foi satisfatória onde apresentou eficiência para o controle in vitro do *L. theobromae* superior ao seu constituinte de origem. Perspectivas futuras com testes in vivo confirmarão sua viabilidade no controle do fitopatógeno.

Referências

- ABREU, K. DO V. *et al.* Reaproveitamento de resíduo industrial da castanha de caju para o beneficiamento da cajucultura contra ação do fitopatógeno *Lasiodiplodia theobromae*. *Higiene Alimentar*, v. 31, p. 4589–4593, 2017.
- ARACELLI, DE S. L. *et al.* Pharmacological properties of cashew (*Anacardium occidentale*). *African Journal of Biotechnology*, v. 15, n. 35, p. 1855–1863, 2016.
- BEHALO, M. S. Facile Synthesis of Novel Amino Acids Derivatives as Potential Antibacterial Agents using Sustainable Materials. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 64, n. 10, p. 1181–1189, 2017.
- CAREY, F. A. *Química Orgânica volume 2. 7a Edição ed.* São Paulo: AMGH Editio, 2011.
- CHEN, S. *et al.* Lasiodiplactone A, a novel lactone from the mangrove endophytic fungus *Lasiodiplodia theobromae* ZJ-HQ1. *Organic and Biomolecular Chemistry*, v. 15, n. 30, p. 6338–6341, 2017.
- DE OLIVIERA, M. Z. A. *et al.* Fungo *Lasiodiplodia theobromae*: um problema para a agricultura baiana. *Revista Bahia Agrícola*, v. 9, n. 2, p. 24–29, 2013.
- FREIRE, F. D. C. O. F. *et al.* Comunicado Técnico Novos Hospedeiros do Fungo *Lasiodiplodia theobromae* no Estado do Ceará Embrapa. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/>

doc/422570/1/Ct091.pdf>.

United States: John Wiley & Sons, INC>, 2005.

FREIRE, F. DAS C. O. *et al.* Desenvolvimento e Eficiência de um Fungicida Triazol a partir do Líquido da Casca da Castanha (LCC) do Cajueiro. Comunicado Técnico Embrapa, v. 178, n. 1679–6535, p. 1–5, 2011.

MAHATA, D. *et al.* Self-assembled cardanol azo derivatives as antifungal agent with chitin-binding ability. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 69, p. 5–11, 2014.

MAIA, S. S. V. Modificação Química dos Constituintes Do Líquido Da Casca Da Castanha De Caju E Avaliação Das Suas Atividades Antimicrobianas Para O Controle In Vitro De Patógenos. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2018.

MORAIS, S. M. *et al.* Anacardic acid constituents from cashew nut shell liquid: NMR characterization and the effect of unsaturation on its biological activities. *Pharmaceuticals*, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2017.

OLIVEIRA, L. D. M. DE. Síntese , Caracterização E Funcionalidade De Aditivos De Lubricidade , Derivados Do Lcc. Fortaleza, Ceará: Universidade Federal do Ceará, 2007.

PEREIRA, A. L.; SILVA, G. S.; RIBEIRO, V. Q. Caracterização fisiológica, cultural e patogênica de diferentes Isolados de *Lasiodiplodia theobromae*. *Fitopatologia Brasileira*, v. 31, n. 6, p. 572–578, 2006.

RAO, B. S.; PALANISAMY, A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties. *European Polymer Journal*, v. 49, n. 8, p. 2365–2376, 2013.

RAVICHANDRAN, S. *et al.* A renewable waste material for the synthesis of a novel non-halogenated flame retardant polymer. *Journal of Cleaner Production*, v. 19, n. 5, p. 454–458, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Silverstein - Spectrometric Identification of Organic Compounds 7th ed. 7a Edição ed.*



Avaliação de propriedades de tração e flexão de compósitos de abs reciclado reforçados com tecidos de fibras de Juta.

Evaluation of tensile and flexure properties of recycled abs composites reinforced with Jute fiber fabrics.

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.942>

Jane M. F. Paiva - Universidade Federal de São Carlos /UFSCar <https://orcid.org/0000-0001-8924-6194>
Meire N. Hosokawa - Universidade Federal de São Carlos /UFSCar <https://orcid.org/0000-0003-2730-367X>

RESUMO: Os compósitos utilizando materiais reciclados desempenham um papel importante no desenvolvimento da tecnologia, pois possibilitam a reinserção destes materiais na cadeia produtiva. Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo das propriedades mecânicas de compósitos de ABS reciclado reforçados com três tipos comerciais de tecidos bidirecionais: juta trama simples (Tecido 1); juta trama dupla (Tecido 2); e trama juta/algodão (Tecido 3). O método de moldagem foi via compressão a quente e a partir dos moldados foram confeccionados os corpos de prova e, em seguida, submetidos a ensaios mecânicos de tração e flexão. O compósito contendo uma camada do Tecido 3 foi o que apresentou maior resistência à tração ($39,41 \pm 2,14$ MPa), um aumento de 21% em comparação com a matriz, a qual apresentou o valor de $32,56 \pm 1,14$ MPa. Em relação ao ensaio de flexão, o compósito contendo uma camada do Tecido 2 e o compósito contendo uma camada do Tecido 3 foram os que apresentaram os melhores resultados de resistência à flexão ($76,90 \pm 3,66$ MPa e $76,02 \pm 1,63$ MPa, respectivamente) em comparação com a matriz reciclada ($64,80 \pm 3,75$ MPa).

Palavras-chave: Polímero reciclado. Compósitos. Fibras naturais. Juta.

ABSTRACT: Fiber-reinforced polymer composites using recycled materials contribute to technology development, ensuring its insertion into the production chain. In this work, we carried out a study on the mechanical properties of recycled ABS composites reinforced with three commercial types of bidirectional fabrics: simple weft jute (Tecido 1); double weft jute (Tecido 2), and weft jute/cotton (Tecido 3). The composites were processed by hot compression molding and then specimens obtained were subjected to the tensile and flexural tests. The composite containing a layer of Tecido 3 showed the highest tensile strength (39.41 ± 2.14 MPa), an increase of 21% compared to recycled ABS matrix (32.56 ± 1.14 MPa). Regarding flexural properties, the composite containing a layer of Tecido 2 and the composite containing a layer of Tecido 3 showed the best results in flexural strength (76.90 ± 3.66 MPa and 76.02 ± 1.63 MPa, respectively) compared to the recycled matrix (64.80 ± 3.75 MPa).

Keywords: Recycled Polymer. Composites. Natural fibers. Jute.

INTRODUÇÃO

Os níveis crescentes de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) e descartes de formas inadequadas têm causado enorme preocupação, pois representam riscos significativos ao meio ambiente e à saúde humana. Devido à considerável quantidade de materiais poliméricos presentes nos REEE, pesquisas relacionadas a reciclagem desse tipo de material têm sido vistas como uma alternativa para atender as demandas da sociedade e de legislações. Além disso, quando o material é reprocessado há menor consumo de energia para sua produção, menor quantidade de matéria-prima virgem é extraída, e menores consumos de recursos naturais e emissão de gás carbônico para o ambiente (Campolina et al., 2017; Longo et al., 2019).

Entretanto, durante o reprocessamento dos materiais poliméricos, podem ocorrer reações de degradação do polímero que podem afetar as propriedades finais em serviço, como a diminuição na resistência mecânica (Scaffaro; Botta; Di Benedetto, 2012). Neste caso, uma alternativa para tentar mitigar esse problema é combinar o polímero reciclado com um material de reforço, como as fibras por exemplo.

Uma possibilidade viável é adicionar fibras de origem vegetal ou lignocelulósicas como reforços em polímeros reciclados, já que além da redução dos resíduos plásticos, há também o aproveitamento das propriedades das fibras vegetais em substituição às fibras sintéticas, como as fibras de vidro e fibras de carbono, pois as fibras vegetais causam menor desgaste em ferramentas, apresentam menor custo, baixa densidade e maior resistência específica. Fibras lignocelulósicas como sisal, juta, coco, bagaço de cana-de-açúcar, bambu, curauá, entre outras, têm atraído a atenção de pesquisadores de vários países em função da facilidade de obtenção e por possibilitarem acréscimos em valores de propriedades mecânicas de vários polímeros termorrígidos

e termoplásticos (Al-Maadeed; Labidi, 2014; Margoto et al., 2020).

Desta forma, os materiais poliméricos reciclados podem ser utilizados como fonte de matéria prima para a fabricação de novos produtos no mesmo ou em outros segmentos da indústria, reinserindo estes materiais na cadeia produtiva e promovendo, assim, a economia circular, modelo de produção onde os recursos podem ser utilizados de forma mais eficiente (Maia et al. 2019; Bressanelli et al., 2020). Recentemente, pesquisas tem focado em avaliar as propriedades mecânicas e térmicas de materiais poliméricos reciclados e, também, no desenvolvimento de novos materiais compósitos. No estudo de Kumar et al., (2017), foi avaliada a influência da incorporação de resíduos automotivos e de equipamentos eletroeletrônicos nas propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno (PP). Os resultados revelaram que houve uma diminuição na resistência a tração, porém um aumento na resistência ao impacto. Barrios et al. (2019) investigaram a influência da incorporação de resíduos da indústria calçadista nas propriedades de mecânicas de blendas de polietileno/polipropileno proveniente de REEE, onde os resultados propuseram a aplicação em setores da construção civil como pisos e paredes e setor automotivo.

Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi realizar a moldagem e avaliação de propriedades mecânicas de tração e flexão de compósitos de ABS reciclado reforçados com três tipos de tecidos bidirecionais de fibras de juta, comparando os resultados dos compósitos moldados com a matriz poliméricarecyclada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para a moldagem foi utilizada como matriz o copolímero reciclado ABS (acrilonitrila – butadieno – estireno), fornecido por uma

empresa situada na cidade de Sorocaba/SP, a qual coleta as peças descartadas dos equipamentos eletrônicos e realiza um pré-processamento para transformar o copolímero em pellets (grânulos) (Figura 1).

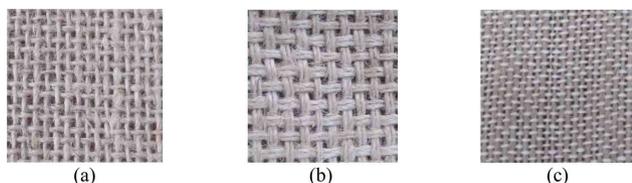
Figura 1: Polímero reciclado de ABS reciclado.



Fonte: próprio autor.

Os tecidos de fibras de juta (Figura 2) foram adquiridos no comércio brasileiro, na forma de tecido bidirecional (plainweave). Utilizou-se três tipos de tecidos: Tecido 1 (Juta, gramatura 365 g.m⁻², 4,5 cordões.cm⁻¹); Tecido 2 (Juta, gramatura 445 g.m⁻², 6,0 cordões.cm⁻¹); e Tecido 3 (Juta/Algodão, gramatura 360 g.m⁻², 7,0 cordões.cm⁻¹ de juta orientados a 0° e 7,5 cordões.cm⁻¹ de algodão orientados a 90°).

Figura 2: tecidos de fibras de juta: (a) Tecido 1; (b) Tecido 2; (c) Tecido 3.



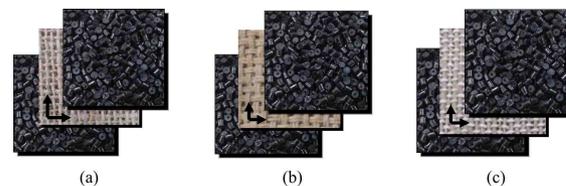
Fonte: próprio autor

Moldagem dos materiais

Os tecidos foram cortados nas dimensões dos moldes para tração (127 mm x 248 mm) e flexão (160 mm x 180 mm). O ABS reciclado foi pesado em uma balança analítica; metade da quantidade pesada foi inserida no molde e depois foi acomodado o tecido de juta, completando o molde com o restante da matriz, formando uma estrutura do tipo “sanduíche”, conforme esquematizado na Figura 3. Os compósitos foram moldados pelo método de compressão a quente, utilizando

uma prensa hidráulica com aquecimento a 200 °C, por 30 minutos com força de moldagem de 6 toneladas. Na sequência, os moldados foram deixados resfriar até atingir a temperatura ambiente, quando as placas foram desmoldadas. As espessuras das placas moldadas foram de 3 mm para o ensaio de tração e 5 mm para o ensaio de flexão.

Figura 3: Esquemas de preparação dos compósitos de ABS reciclado reforçado com: (a) Tecido 1; (b) Tecido 2; (c) Tecido 3.



Fonte: próprio autor.

Ensaio mecânicos

Para os ensaios de tração (ASTM D3039) foram cortados corpos de prova nas dimensões de 250 mm x 25 mm, e testados em máquina universal de ensaios mecânicos com célula de carga de 2000 kgf e velocidade de 2,0 mm.min⁻¹.

Para os ensaios de flexão de três pontos (ASTM D790) foram utilizados corpos de prova nas dimensões de 127 mm x 12,7 mm, célula de carga de 500kgf, distância entre os apoios de 83,2 mm e velocidade de 2,2 mm.min⁻¹. O valor da velocidade foi calculada pela equação 1 (ASTM 790, American Society for Testing & Materials. 2017. Método de teste D790-17), onde R é a velocidade de ensaio (mm / min); L é a distância entre os apoios (mm); d é a espessura média dos corpos de prova (mm) e Z é a constante 0,01 (mm / mm / min).

$$R = ZL^2/6d$$

Após os ensaios mecânicos, os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey para avaliar a influência da presença e do tipo de tecido de fibras de juta nas propriedades de tração e flexão dos compósitos. As médias seguidas

neste teste e que apresentam letras iguais não diferem entre si no nível de significância de 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 representa a variação das propriedades de tração e flexão dos compósitos de ABS reciclado em função dos diferentes tipos de tecidos de fibras de juta. A Tabela 1 apresenta os valores médios das propriedades correspondentes a 10 corpos de prova de cada compósito ensaiado através do ensaio mecânico de tração.

De acordo com a Figura 4a-b é possível observar que a resistência à tração do compósito contendo o Tecido 1 (juta, trama simples) foi similar à do ABS reciclado cujos valores foram $31,00 \pm 2,99$ MPa e $32,56 \pm 1,14$ MPa, respectivamente, ambos pertencendo ao grupo "c" na análise variância (Tabela 1). Já para os compósitos contendo os Tecido 2 (juta, trama dupla) e Tecido 3 (trama, juta/algodão), os valores de resistência a tração foram: $35,65 \pm 2,14$ MPa e $39,41 \pm 2,14$ MPa, respectivamente. Esses resultados foram superiores aos encontrados por Margoto et al. (2020), que avaliaram a resistência a tração de compósitos de PP/anidrido maleico-PP reforçados com tecidos de fibras de juta (gramatura de 230g/m²) no qual obtiveram resistência a tração de $19,87 \pm 2,84$ MPa para uma camada e $26,91 \pm 4,00$ MPa. No trabalho de Hosokawa e Paiva (2015), foi avaliada a resistência a tração de compósitos de ABS reciclado contendo tecido de fibras de juta (gramatura de 270g/m²). Os resultados mostraram que a resistência a tração dos compósitos contendo uma ou duas camadas de tecidos de fibras de juta

foram similares à resistência a tração do ABS sem as fibras, devido à baixa adesão entre as fibras e a matriz. Neste trabalho não foi utilizado qualquer tipo de compatibilizante, porém a resistência a tração dos compósitos contendo o Tecido 2 e os compósitos contendo o Tecido 3 foi superior à do ABS sem as fibras, indicando que a resistência a tração aumentou devido a maior quantidade de cordões por centímetro que auxiliaram durante o esforço longitudinal.

Os valores de deformação máxima dos compósitos diminuíram em relação à matriz ($5,04 \pm 0,18$ mm), ou seja, ocorreram decréscimos de 23,2% ($3,87 \pm 0,27$ mm) para o compósito contendo o Tecido 1 (juta trama simples), 28,0% ($3,61 \pm 0,31$ mm) para o compósito contendo o Tecido 2 (juta trama dupla) e 19,8% ($4,04 \pm 0,20$ mm) para o compósito contendo o Tecido 3 (trama juta/algodão), indicando que os compósitos apresentam menor capacidade de deformação. Houve aumento de até 87,2% no módulo de elasticidade em tração dos compósitos em relação ao ABS reciclado, o qual é influenciado pelo alto módulo de elasticidade das fibras vegetais (Luz; Gonçalves; Del'arco Jr, 2006).

Figura 4: Gráficos demonstrando a variação da (a) resistência a tração, (b) módulo de elasticidade em tração, (c) resistência a flexão e (d) módulo de elasticidade em flexão dos compósitos de ABS reciclado em função do tipo de tecido de fibras de juta.

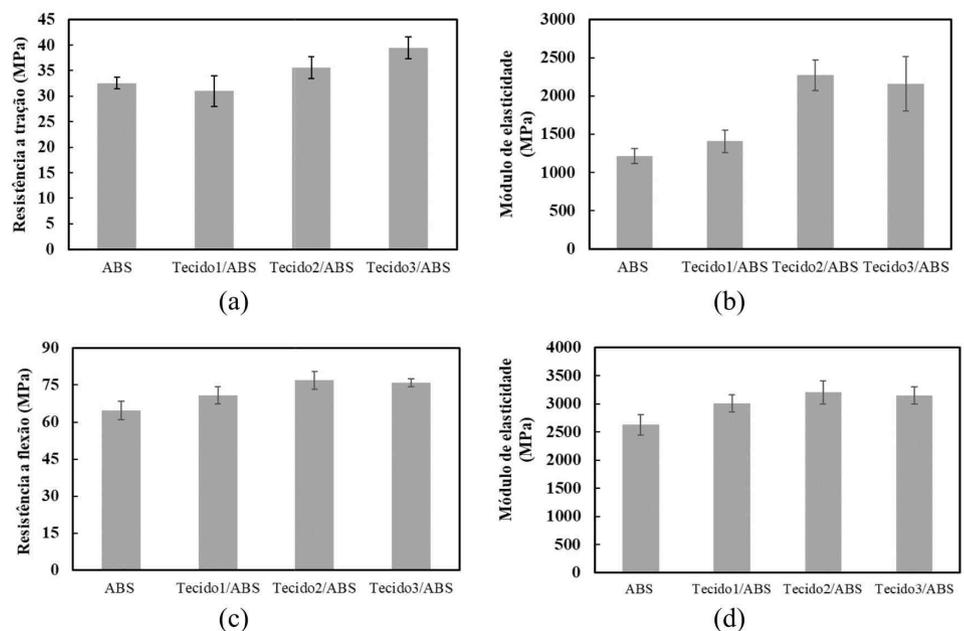


Tabela 1: Valores médios dos resultados do ensaio de tração da matriz de ABS reciclado e dos compósitos contendo tecidos de fibras de juta.

Material	Resistencia à tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Módulo de elasticidade (MPa)
ABS	32,56±1,14 ^{c*}	5,04±0,18 ^a	1213,15±95,12 ^b
ABS/Tecido 1	31,00±2,99 ^c	3,87±0,27 ^{bc}	1407,60±149,07 ^b
ABS/Tecido 2	35,65±2,14 ^b	3,61±0,31 ^c	2271,04±198,00 ^a
ABS/ Tecido 3	39,41±2,14 ^a	4,04±0,20 ^b	2161,59±355,15 ^a

*Médias que não compartilham a mesma letra são significativamente diferentes (Teste de Tukey com p-valor < 0,05).

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios das propriedades correspondentes a 10 corpos de prova de cada compósito ensaiado através do ensaio mecânico de flexão.

Tabela 2: Valores médios dos resultados do ensaio de flexão da matriz de ABS reciclado e dos compósitos contendo tecidos de fibras de juta.

Material	Resistência a flexão (MPa)	Deformação máxima (mm)	Módulo de elasticidade (MPa)
ABS	64,80±3,75 ^{c*}	8,50±1,24 ^a	2628,01±180,76 ^a
ABS/Tecido 1	70,82±3,48 ^b	8,27±1,38 ^a	3008,73±156,70 ^a
ABS/Tecido 2	76,90±3,66 ^a	8,43±0,97 ^a	3205,60±202,79 ^a
ABS/Tecido 3	76,02±1,63 ^a	8,77±0,95 ^a	3151,88±150,41 ^b

*Médias que não compartilham a mesma letra são significativamente diferentes (Teste de Tukey com p-valor < 0,05).

O ABS é considerado um polímero de engenharia e suas propriedades mecânicas, como por exemplo, a resistência a flexão pode ser superior à de outros polímeros utilizados na indústria de equipamentos eletroeletrônicos. No trabalho de Barrios (2019) a resistência à flexão do PP reciclado proveniente de REEE foi de 16,58 ± 0,09 enquanto que, neste trabalho, o ABS apresentou resistência à flexão de 64,80 ± 3,75 MPa.

Em relação aos compósitos, de acordo com os valores da Tabela 2, houve aumento na resistência à flexão de todos os compósitos em relação ao ABS reciclado. Os valores foram: 70,82 ± 3,48 MPa para o compósito contendo o Tecido 1, 76,90 ± 3,66 MPa para o compósito contendo o Tecido 2 e 76,02 ± 1,63 MPa para o

compósito contendo o Tecido 3. Esses resultados foram superiores ao encontrado em trabalho realizado anteriormente (Hosokawa, 2017), no qual a resistência a flexão de ABS reciclado reforçado com tecido de fibras de juta com gramatura de 270g/m² foi de 57,40 ± 2,20 MPa para uma camada e 61,14 ± 4,23 MPa para duas camadas de tecidos de fibras de juta, sugerindo que a quantidade de fibras no tecido, ou seja, tecidos de gramaturas mais altas favorecem para maior resistência a flexão. Já a deformação máxima em flexão se manteve praticamente a mesma tanto para a matriz de ABS reciclado quanto para os respectivos compósitos.

CONCLUSÃO

Todos os compósitos moldados com os diversos tecidos de fibras vegetais (Tecidos 1, 2 e 3) apresentaram propriedades de resistências mecânicas superiores às da matriz de ABS reciclado. O compósito de matriz de ABS reciclado com uma camada do Tecido 3, que contém algodão, além de fibras de juta, apresentou melhor desempenho em relação às propriedades de tração e flexão, pois esse tipo de tecido possui maior quantidade de cordões por centímetro. Adicionalmente, o algodão atuou como um elemento de reforço adicional, auxiliando no alinhamento dos cordões de fibras de juta. Todos os materiais moldados neste trabalho apresentaram propriedades mecânicas e potencial para fabricação de novas peças,

possibilitando a reinserção do ABS reciclado na cadeia produtiva da indústria de equipamentos eletroeletrônicos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES – Código de Financiamento 001) e do Sinctronics (Sorocaba-SP).

REFERÊNCIAS

- AL-MAADEED, M. A.; LABIDI, S. Recycled polymers in natural fibre-reinforced polymer composites. In: *Natural Fibre Composites*. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 103–114.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. 2017. Test method D3039/D3039M⁻¹⁷: Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. West Conshohocken, Pennsylvania, USA: ASTM International.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. 2017. Test method D790⁻¹⁷: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. West Conshohocken, Pennsylvania, USA: ASTM International.
- BARRIOS, Christian Cuello. Utilização de resíduos da indústria calçadista em blendas de polietileno e polipropileno reciclados provenientes de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). 2019. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba, 2019.
- BRAZIL MRS MEETING, 15, 2016, Campinas. Tensile strength of recycled ABS composite reinforced with jute fiber fabric. Rio de Janeiro: SBPMAT, 2016.
- HOSOKAWA, M.N.; PAIVA, J.M.F.
- BRESSANELLI, G. Circular Economy in the WEEE industry: a systematic literature review and a research agenda. *Sustainable Production and Consumption*, p. 15, 2020.
- CAMPOLINA, J. M. et al. A study on the environmental aspects of WEEE plastic recycling in a Brazilian company. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 22, n. 12, p. 1957–1968, 1 dez. 2017.
- ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO (ENEGEP), 39, 2019, Santos. Material circularity indicator applied to recycled hips and clay composites. Rio de Janeiro: ABEPRO, 2019. MAIA, A.A.D.; CONSUL, T.B.; PAIVA, J.M.F.
- ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO (ENEGEP), 39, 2019, Santos. Utilização de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) e da indústria calçadista na moldagem de novos materiais: ruma à economia circular. Rio de Janeiro: ABEPRO, 2019. BARRIOS, C.; PAIVA, J.M.F.; MORIS, V.A.S.
- HOSOKAWA, Meire Noriko. Aproveitamento do copolímero ABS reciclado na moldagem de compósitos com fibras de juta e avaliação de propriedades. 2017. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba, 2017.
- KUMAR, A., CHOUDHARY, V., KHANNA, R. et al. Recycling polymeric waste from electronic and automotive sectors into value added products. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, v.11, n.4, p. 1⁻¹⁰, 11 set. 2017.
- LONGO, G. et al. Comparison of Greenhouse Gas Emissions in a Cooperative of Recycling of Materials. *Revista Virtual de Química*, v. 11, p. 190–209, 1 jan. 2019.
- LUZ, S. M. DA; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR, A. P. Microstructure and mechanical properties of polypropylene composites reinforced with cellulose from sugarcane bagasse and straw. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 11, n. 2, p. 101–110, 2006.
- MARGOTO, O. H. et al. Mechanical and Thermal Characterization of Jute Fabric-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Maleic Anhydride. *Journal of Natural Fibers*, p. 1–13, 27 ago. 2020.
- SCAFFARO, R.; BOTTA, L.; DI BENEDETTO, G. Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. *European Polymer Journal*, v. 48, n. 3, p. 637–648, 1 mar. 2012.



Element contents in the lower São Francisco river assessed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) analysis.

Análise elementar das águas do Baixo Rio São Francisco avaliados por espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplada (ICP OES).

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v1i1.948>

Ana Lúcia Eufrázio Romão - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0003-4120-5929>

Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho - Universidade Federal de São Carlos <https://orcid.org/0000-0002-3819-941X>

Aristides Pavani Filho - Universidade Federal da Bahia <https://orcid.org/0000-0002-5183-0544>

Carluccio Roberto Alves - Universidade Estadual do Ceará <https://orcid.org/0000-0001-7164-7467>

RESUMO: A bacia do rio São Francisco, também conhecida como Velho Chico, tem uma extensão de mais de 640 mil km² e percorre 2.700 km de Minas Gerais até chegar à foz no Oceano Atlântico, na divisa dos estados de Alagoas e Sergipe. Os corpos d'água são classificados em classes de acordo com os usos a que se destinam e de acordo com os requisitos estabelecidos. No presente trabalho, o objetivo foi traçar o perfil dos teores de B, Ca, Fe, K, Mn, V, Zn e Mg, presentes no rio São Francisco, por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Assim, propomos avaliar a qualidade da água do rio São Francisco com base em seus conteúdos de micro e macroelementos. De acordo com os resultados obtidos, a potabilidade da água do rio é avaliada com base nos padrões do Ministério da Saúde do Brasil. Pelos dados obtidos, as concentrações desses elementos estão abaixo dos limites máximos de tolerância e, portanto, essas águas atendem aos padrões de potabilidade nas condições testadas.

Palavras-chave: São Francisco, Qualidade da água, Potabilidade.

ABSTRACT: The São Francisco river basin, also known as Velho Chico, exhibits an extension of over 640,000 km² and runs 2,700 km from Minas Gerais to reach its mouth in the Atlantic Ocean, on the Alagoas and Sergipe states coast border. Water bodies or springs are classified according to the uses they are destined, concerning the established requirements. In the present work, the objective was to trace the profile of B, Ca, Fe, K, Mn, V, Zn e Mg contents present in the São Francisco river using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Hence, we propose to assess the water quality of the São Francisco River based on its micro and macro elements contents. According to the obtained results, the river water potability is assessed based on the Brazilian Ministry of Health standards. The concentration of these elements was below the maximum tolerance limits, and, therefore, these waters meet the potability standards under the conditions tested.

Keywords: São Francisco, Water quality, Potability.

INTRODUCTION

The São Francisco river spring is located at 1600 m of altitude, in the Serra da Canastra, in Minas Gerais state. The São Francisco river basin, also known as Velho Chico, exhibits an area of over 640,000 km², and runs 2,700 km from Minas Gerais to reach its mouth in the Atlantic Ocean, on the Alagoas and Sergipe states coast borders (SOARES; SILVA; NAVAS, 2020; SILVA; GALVÍNCIO; ALMEIDA, 2010). This river is bathes, along its route, six states: Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Alagoas, Sergipe, and Goiás, in addition to the Federal District. The lower São Francisco arises in the city of Paulo Afonso (BA) towards its mouth (BEZERRA et al., 2019; ARAÚJO; PEREIRA DE SÁ, 2008).

The São Francisco River has great ecological, economic, and social relevance for the regions in its course. Its waters are used in electricity generation, irrigation, navigation, water supply, fishing, and aquaculture. The hydroelectric plant systems being the most relevant cause of anthropic impact in its medium-low course, where the retention of materials and flow regulation by the dams contribute as a predominant parameter of river characteristics, the formation of the coastal plume, and the supply of materials in the ocean (ANDREWS; GROSS; HUTTON, 2017; PEREIRA et al., 2021; VASCO; NETTO; SILVA, 2019; MEDEIROS et al., 2011).

The discharge of pollutants through sewage systems, effluents, and diffuse contaminants also impacts the quality of aquatic bodies. Pollution and contamination of water resources can be caused by accelerated demographic growth, the lack of planning in urban development, especially in metropolitan regions, and the large population density (DANTAS et al., 2020; ANDRADE et al., 2019).

The present work aimed to trace Ag, B, Ca, Cu, Fe, K, Mn, and Mg contents present in the lower São Francisco river assessed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES).

MATERIAL AND METHODS

Water sample collection

The water sample collecting points were determined by geoprocessing and are indicated by two initials letters regarding the city's name that holds the portion of the river where sample collection took place. Besides, the initials are followed by letters: A for the riverbank adjacent to the state of Sergipe; B for the middle of the river; and C that indicates the riverbank belonging to Alagoas.

Element determination by ICP OES

Element concentration in the water samples was determined by ICP OES (CARRILHO et al., 2002), and the operational parameters of the spectrometer are presented in Table 1. The choice of the analytes spectral lines was based on both their sensitivity and spectral interference. Blank solutions (15 replicates) were analyzed to determine the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of each element (SHRIVASTAVA; GUPTA, 2011).

Table 1: ICP OES Operational parameters.

Power	1.10 kW
Plasma Gas Flow	15.0 L min ⁻¹
Gas flow auxiliary	1.5 L min ⁻¹
Flow nebulizer	0.65 L min ⁻¹
Sampling rate of	1 mL min ⁻¹
Wavelength	(nm)
V	311.837
B	249.772
Ca	422.673
S	181.972
Zn	213.857
K	766.491
Mg	280.270
Fe	238.204

The water sample collections were carried out during an expedition to cities alongside the São Francisco river, from November 18 to 26 in 2019. The samples were collected on the river banks, referring to Alagoas (left margin) and Sergipe (right margin) and in the middle of the river, according to georeferenced points in Table 2.

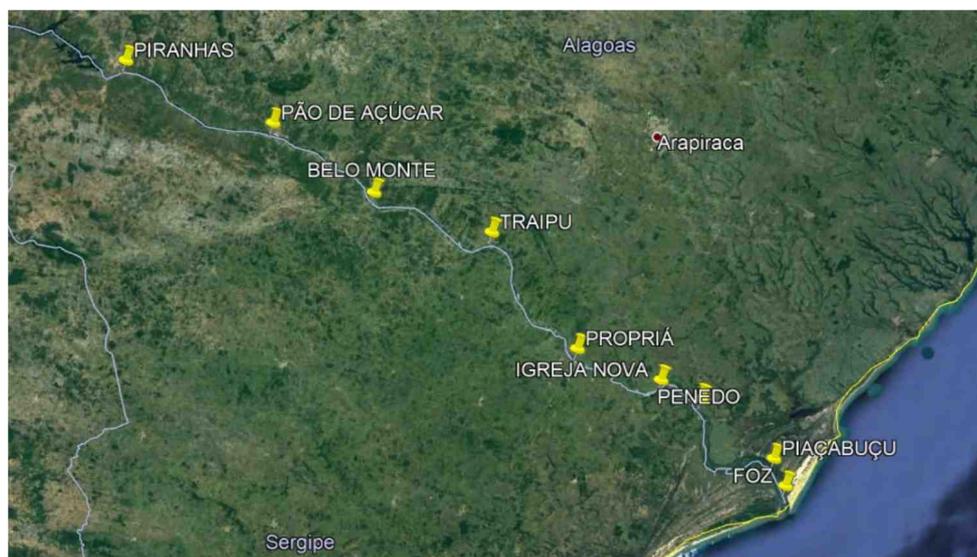
Table 2: Collection points according to georeferenced location, Sergipe (A) middle of the river (B) and Alagoas (C).

POINT	A		B		C	
	LATITUDE	LONGITUDE	LATITUDE	LONGITUDE	LATITUDE	LONGITUDE
Foz	10°28'35.00"S	36°23'54.96"W	10°28'53.36"S	36°24'28.44"W	10°29'9.02"S	36°24'39.24"W
Piçabuçu	10°24'43.45"S	36°25'50.52"W	10°25'34.15"S	36°25'54.84"W	10°25'25.47"S	36°26'33.47"W
Penedo	10°17'58.60"S	36°34'56.64"W	10°18'21.86"S	36°34'48.36"W	10°19'37.76"S	36°34'17.40"W
Igreja Nova	10°15'58.72"S	36°40'21.00"W	10°16'7.84"S	36°39'42.48"W	10°16'18.20"S	36°39'38.52"W
Propriá	10°11'32.07"S	36°50'12.48"W	10°12'23.39"S	36°49'52.68"W	10°12'44.18"S	36°49'40.80"W
Traipu	9°58'17.14"S	37° 0'21.96"W	9°58'21.39"S	37° 0'19.80"W	9°58'29.57"S	37° 0'24.12"W
Belo Monte	9°53'23.63"S	37°14'40.20"W	9°53'33.95"S	37°14'40.20"W	9°53'34.51"S	37°14'50.12"W
Pão de Açúcar	9°45'3.29"S	37°26'50.28"W	9°45'9.01"S	37°26'58.20"W	9°45'13.92"S	37°27'1.44"W
Piranhas	9°37'27.65"S	37°45'4.68"W	9°37'28.92"S	37°44'59.28"W	9°37'34.69"S	37°44'57.84"W

The linear distance from the first point in Piranhas to the last point in Foz measures 175 km. The collection points are plotted in the map of Figure 1.

(BRASIL, 2017). The legislation states that for elements of Fe, Mn, and Zn and the maximum concentrations 0.03, 0.1, and 5.0 mg/L, respectively.

Figure 1: Map of the collection points of the water samples located in the lower São Francisco River.



Some of the elements investigated, which the Ministry of Health does not regulate, were examined according to the water quality standards by the guidelines of CONAMA Resolution nº 430 (BRASIL, 2011). This legislation aims to regulate and inspect the exploitation of qualified water bodies to maintain their quality following social needs and the benefit of the

users. The legislation states the maximum level for B, Fe, Mn, and Zn as 5.0, 15.0, 1.0, 1.0 and 5.0 mg/L, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

In this work, we assessed the water quality of the lower São Francisco river to verify its potability according to the Ministry of Health established policies (Decree No. 5, of September 28, 2017; Chapter II, item III: "Potability standard: standard values of water quality parameters for human consumption")

Macro and microelements analysis

In Table 4, the concentration of the elements varies between the banks and the middle of the river and among the collection points is presented and varies significantly.

Table 3: Concentration (mg/L) of elements determined by ICP OES, in the water samples collected at different points of the lower São Francisco river. A: Sergipe; B: Middle river; C: Alagoas.

COUNTY	POINT	MICROELEMENTOS (mg/L)					MACROELEMENTS (mg/L)			
		B	Fe	Mn	Zn	V	Mg	Ca	K	
FOZ	A	37.80	0.27	0.040	0.015	3.23	473.20	377.20	432.60	
	B	37.16	0.17	0.003	0.043	3.17	471.90	371.50	447.10	
	C	37.59	0.13	0.002	<0.0009	3.17	473.90	375.30	418.00	
PIAÇABUÇU	A	> 0.0066	0.22	0.007	0.052	< 0.0016	2.30	8.20	3.00	
	B	0.43	0.28	0.007	> 0.0009 < 0.0030	0.260	125.70	45.72	56.80	
	C	> 0.0066	0.19	0.007	< 0.0009	< 0.0016	2.40	7.82	2.90	
PENEDO	A	> 0.0066	0.12	0.005	< 0.0009	< 0.0016	2.20	7.82	2.60	
	B	> 0.0066	0.2	0.007	0.067	< 0.0016	2.20	8.06	2.60	
	C	> 0.0066	0.11	0.006	< 0.0009	< 0.0016	2.10	7.75	2.10	
IGREJA NOVA	A	> 0.0066	0.68	0.010	0.054	< 0.0016	2.30	8.47	3.10	
	B	> 0.0066	0.45	0.007	0.035	< 0.0016	3.10	9.00	2.70	
	C	> 0.0066	0.24	0.016	0.035	< 0.0016	2.20	7.57	2.40	
PROPRIÁ	A	> 0.0066	0.18	0.005	> 0.0009 < 0.0030	< 0.0016	2.20	8.01	2.20	
	B	> 0.0066	0.22	0.006	0.072	< 0.0016	3.60	8.60	2.70	
	C	> 0.0066	0.23	0.006	< 0.0009	< 0.0016	2.20	8.11	2.20	
TRAIPU	A	0.02	0.13	0.004	> 0.0009 < 0.0030	< 0.0016	21.50	8.15	2.30	
	B	> 0.0066	0.10	0.004	< 0.0009	< 0.0016	2.10	8.10	2.00	
	C	> 0.0066	0.16	0.004	0.006	< 0.0016	2.20	8.36	2.20	
BELO MONTE	A	> 0.0066	0.22	0.006	0.069	< 0.0016	2.10	8.14	2.50	
	B	> 0.0066	0.28	0.006	0.048	< 0.0016	2.20	8.23	2.80	
	C	< 0.0066	0.14	0.004	0.003	< 0.0016	2.10	7.95	2.10	
PÃO DE AÇÚCAR	A	< 0.0066	0.12	0.004	0.006	< 0.0016	2.20	8.06	2.10	
	B	> 0.0066	0.14	0.004	0.010	< 0.0016	2.20	8.04	2.30	
	C	< 0.0066	0.10	0.005	< 0.0009	< 0.0016	2.00	7.79	2.20	
PIRANHAS	A	> 0.0066	0.02	0.001	> 0.0009 < 0.0030	< 0.0016	2.00	7.94	2.00	
	B	> 0.0066	0.03	> 0.0002	> 0.0009 < 0.0030	< 0.0016	2.10	7.88	2.00	
	C	> 0.0066	0.09	0.001	0.035	< 0.0016	2.10	8.11	2.80	

<, below the limits of detection (LOD) of the method; > and <, above the limits of detection and below the limits of quantification (LOQ) of the method. * V: Concentration in µg/L.

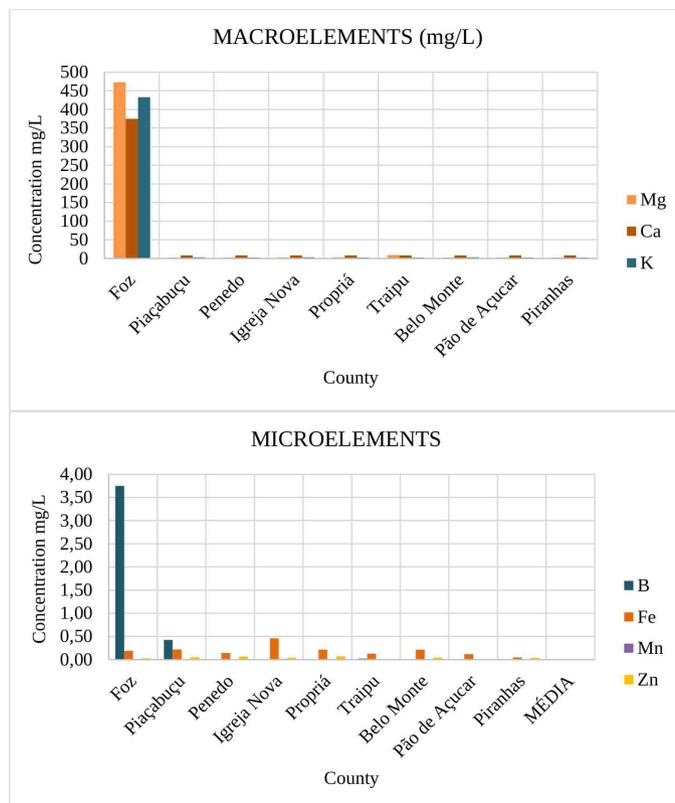
Table 4: Statistical functions (mg/L) of the elements identified in the waters collected on the banks of the lower São Francisco River according to the Sergipe, Alagoas, and Middle River margins.

POINT	STATISTICAL FUNCTIONS	B	Fe	Mn	Zn	*V	Mg	Ca	K
ALAGOAS	Average	3.76	0.15	0.07	0.02	3.17	54.58	48.75	48.55
	Maximum	3.76	0.24	0.02	0.04	3.17	473.90	375.30	418.00
	Minimum	3.76	0.09	< 0.00	< 0.00	3.17	2.03	7.57	2.12
SERGIPE	Average	1.90	0.22	0.01	0.04	3.23	54.52	49.11	50.28
	Maximum	3.78	0.68	0.04	0.07	3.23	473.20	377.20	432.6
	Minimum	0.02	0.02	< 0.00	0.07	3.23	2.03	7.82	2.01
MIDDLE	Average	2.07	0.28	0.01	0.05	1.71	68.34	52.79	57.89
	Maximum	3.72	0.45	0.01	0.07	3.17	471.90	371.50	447.1
	Minimum	0.43	0.03	< 0.00	0.01	0.26	2.07	7.88	2.00
ALL RIVER	Average	2.58	0.23	0.01	0.03	2.70	178.06	144.21	162.28
	Maximum	3.78	0.68	0.04	0.07	3.23	473.9	377.20	447.1
	Minimum	0.02	0.02	< 0.00	< 0.00	0.26	2.03	7.57	2.00

The results in Tables 3 and 4 show concentrations below the limits of harmfulness determined by the Ministry of Health and CONAMA, except for sea salts ions from the ocean, found in the regions of Piaçabuçu and Foz. The low concentrations of the elements found below the detection limits of the analysis method may be associated with the absence of anthropogenic activities in areas along the river.

As shown in Tables 3 and 4 and Figure 2, the concentration of the elements along the river's course, between the right and left banks, remains constant. The observed variations are discreet, indicating that the origin of the recurring elements may be endogenous. However, there is a significant increase in the B, Ca, K, Mg, and V contents between Piaçabuçu and Foz. The presence of these elements at high levels indicates that the tide is advancing to a sampling area bringing sea salts beyond the mouth of the river, at more than 11 km from the coast.

Figure 2: Profile of the elements along the lower São Francisco River. Average between the water collection points Sergipe, Alagoas, and Middle of the river.



Vanadium (*V) is a transition and ubiquitous element present in the soil, air, and water. As its presence in aquatic bodies, it can occur from natural sources (volcanic erosion and derogatory) or anthropic (industrial, that is, metallurgical works and combustion of crude or residual oil and coal (CHIARELLI et al., 2021). Surface water contains less than 3 µg/L in areas with significant geochemical sources, in seawater, in the open ocean range, 1 to 3 µg/L (COSTIGAN; CARY; DOBSON, 2001). Boron (B) occurs naturally in seawater, mainly in the form of boric acid (H₃BO₃), contributing to its alkalinity. In sea waters, the typical concentration of B is 4 to 5 mg/kg and varies mainly in response to the degree of dilution or concentration (KASEMANN et al., 2009; LEE et al., 2019).

From the data set provided in the graphs of Figure 2, the Baixo São Francisco water samples from Penedo to Foz, in Sergipe and Alagoas borders and middle of the river were within the potability limits of the Ministry of Health. These samples could be classified as freshwater for the adopted parameters. However, due to the significant increase in the B, Ca, K, Mg, and V contents between Piaçabuçu and Foz, these waters are inadequate for human consumption. Romão, Pavani-Filho, and Alves (2020), Cavalcante, Miranda Medeiros (2017) and Fonseca et al., (2020) studied the dynamic profile of the river and identified salinity entering the estuary region beyond 11 km.

CONCLUSIONS

According to the results found for all water samples collected, it can be implied a constant element content profile along the river, between the margins of Sergipe and Alagoas, and the middle portion of the river. The concentrations of all the elements investigated were below the maximum tolerance limit determined by the Ministry of Health. Therefore, the waters of the evaluated

regions meet the drinking requirements in the conditions tested until the Penedo region. However, considering the striking presence of the B, K, Mg, Ca, and V cations from the Piaçabuçu region to the mouth, the process of salinization of the waters of the lower São Francisco is taking place. The high salinity represents a risk to the ecosystem and causes a shortage in the region, compromising the quality of life of the riverside communities.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the financial support from Secretaria da Ciência, Tecnologia e Educação Superior (SECITECE), Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CT-INE), Instituto de Tecnologia da Informação e Comunicação (ITIC), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação and Comunicações (MCTIC), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), and Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

REFERENCES

ANDRADE, Leonardo Capeleto; RODRIGUES, Lucia Ribeiro; ANDREAZZA, Robson; CAMARGO, Flávio Anastácio de Oliveira. Lago Guaíba: uma análise histórico-cultural da poluição hídrica em Porto Alegre, RS, Brasil. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 24, n. 2, p. 229–237, 2019.

ANDREWS, S. W.; GROSS, E. S.; HUTTON, P. H. *Continental Shelf Research*, v. 146, p. 58–81, 2017.

ARAÚJO, Juliana Sheila; PEREIRA DE SÁ, Maria de Fátima. Sustentabilidade da piscicultura no baixo São Francisco alagoano: Condicionantes socioeconômicos. *Ambiente e Sociedade*, v. 11, n. 2, p. 405–424, 2008.

BEZERRA, Bergson G.; SILVA, Lindenberg L.; SILVA, Claudio M. Santos; Carvalho, Gilvani Gomes. Changes of precipitation extremes indices in São Francisco River Basin, Brazil from 1947 to 2012. *Theoretical and Applied*

Climatology, v. 135, n. 1–2, p. 565–576, 24 jan. 2019.

BRASIL. RESOLUÇÃO CONAMA No 430, DE 13-05-2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17-03-2005, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 2011.

BRASIL. Portaria de Consolidação no 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Ministério da Saúde, 2017.

CARRILHO, Elma Neide V.M; GONZALEZ, Mário H; NOGUEIRA, Ana Rita A; CRUZ, Geraldo M.; NÓBREGA, Joaquim A. Microwave-assisted acid decomposition of animal- and plant-derived samples for element analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 4164–4168, 2002.

CAVALCANTE, Geórgenes; MIRANDA, Luiz Bruner de; MEDEIROS, Paulo Ricardo Petter. Circulation and salt balance in the São Francisco river Estuary (NE/Brazil). *RBRH*, v. 22, n. e17, p. 1–10, 2017.

CHIARELLI, Roberto; MARTINO, Chiara; ROCCHERI, Maria Carmela; CANCEMI, Patrizia. Toxic effects induced by vanadium on sea urchin embryos. *Chemosphere*, v. 274, p. 1–11, 2021.

COSTIGAN, M.; CARY, R.; DOBSON, S. Concise international chemical assessment document 29: Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds/PCS. Concise International Chemical Assessment Documents, 2001.

DANTAS, Marina Salim; OLIVEIRA, Josiani Cordova; PINTO, Carolina Cristiane; OLIVEIRA, Sílvia Corrêa. Impact of fecal contamination on surface water quality in the São Francisco River hydrographic basin in Minas Gerais, Brazil. *Journal of Water and Health*, v. 18, n. 1, p. 48–59, 2020.

FONSECA, Sândira Livia Moraes; MAGALHÃES, Aline Almeida de Jesus; CAMPOS, Vânia

Palmeira; MEDEIROS, Yvonilde Dantas Pinto. Effect of the reduction of the outflow restriction discharge from the Xingó dam on water salinity in the lower stretch of the São Francisco River. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 25, n. 4, p. 1–16, 2020.

KASEMANN, Simone A.; SCHMIDT, Daniela N.; BIJMA, Jelle; FOSTER, Gavin L. In situ boron isotope analysis in marine carbonates and its application for foraminifera and palaeo-pH. *Chemical Geology*, v. 260, p. 138–147, 2009.

LEE, Kitack; LEE, Chang-Ho; LEE, Ju, Hyeon; HAN, In: Seong; KIM, Miok. Deviation of Boron Concentration From Predictions Using Salinity in Coastal Environments. *Geophysical Research Letters*, v. 46, p. 4809–4815, 2019.

MEDEIROS, P. R. P. et al. Aporte de material em suspensão no baixo rio são francisco (SE/AL), em diferentes condições hidrológicas. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.*, v. 15, n. 1, p. 42–53, 2011.

PEREIRA, Natan S.; SIAL, Alcides N.; PINHEIRO, Patrícia B.; FREITAS, Fabrício L.; SILVA, Adriana M. C. Carbon and oxygen stable isotopes of freshwater fish otoliths from the São Francisco River, northeastern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 93, n. 1–12, 2021.

ROMÃO, Ana Lúcia Eufrázio; Pavani-filho, Aristides; ALVES, Carlucio Roberto. Estuário do Rio São Francisco: Delineamento do Perfil Longitudinal e Vertical. In: EDUFAL (Ed.). *O Baixo São Francisco: Características Ambientais e Sociais*. 1ª ed. Alagoas: [s.n.]. p. 438.

SHRIVASTAVA, A.; GUPTA, V. V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, *Chronicles of Young Scientists*. *Chronicles of Young Scientists*, v. 2, p. 21–25, 2011.

SILVA, Djane Fonseca; GALVÍNCIO, Josicleda Domiciano; ALMEIDA, Henrique Ravi Rocha de Carvalho. Variabilidade da qualidade de água na bacia hidrográfica do rio são francisco e atividades antrópicas relacionadas. *Qualitas Revista Eletrônica*, v. 9, n. 3, p. 1–17, 2010.

SOARES, E. C.; SILVA, J. V. DA; NAVAS, R. O Rio São Francisco, o baixo curso e as expedições científicas. In: EDUFAE. *O Baixo São Francisco: Características Ambientais e Sociais*. 1a. ed. Maceio: [s.n.]. p. 436.

VASCO, Anderson Nascimento; NETTO, Antenor de Oliveira Aguiar; SILVA, Marinoé Gonzaga. The influence of dams on ecohydrological conditions in the São Francisco River Basin, Brazil. *Ecohydrology & Hydrobiology*, v. Volume 19, n. 4, p. 556–565, 2019.



Ambiente: Gestão e Desenvolvimento

Rua 7 de setembro, Nº 231

Bairro Canarinho CEP: 69306-530

Tel. (95) 2121-0944

E-mail: contato@periodicos.uerr.edu.br

<https://periodicos.uerr.edu.br/ambiente>

Ambiente

Gestão & Desenvolvimento

ISSN 1981-4127