

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA
(ORGANIZADOR)

Collection:

APPLIED CHEMICAL ENGINEERING

Atena
Editora
Ano 2022

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA
(ORGANIZADOR)

Collection:

APPLIED CHEMICAL ENGINEERING

Atena
Editora
Ano 2022

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



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

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

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

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

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

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

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

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

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

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

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná



Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



Diagramação: Daphynny Pamplona
Correção: Yaidy Paola Martinez
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C697 Collection: applied chemical engineering / Organizador
Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa -
PR: Atena, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-856-1

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.561223101>

1. Chemical engineering. I. Paniagua, Cleiseano
Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 660

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br



DECLARAÇÃO DOS AUTORES

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



DECLARAÇÃO DA EDITORA

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



APRESENTAÇÃO

The e-book: “Collection: Applied chemical engineering” consists of ten book chapters that were organized and divided into four thematic units, namely: *i*) natural products: extraction and purification of active principles; *ii*) development of new materials: study, comparison, different properties and applications; *iii*) use of analytical instruments for food quality control and; *iv*) development and application of bioadsorbents and advanced treatment technologies to remove contaminants from aquatic matrices.

The first theme presents two studies that evaluated the extraction of essential oil from the Baru species plant (*Dipteryx alata Vog.*) with nematicidal activity in combating *Meloidogyne javanica*. The second work evaluated triterpene purification processes from plant bioactives of Amazonian species. The second theme consists of three book chapters aimed at the study and comparison of natural, glass and mixed fibers for future applications; preparation of graphene oxides for production as composites in the form Cu/TiO₂/rGO and estimates of thermodynamic properties of esters used in the production of biodiesel using a Gaussian software associated with the Constantinou and Gani group method.

The third thematic unit consists of two works, one using the UV-Vis spectrophotometry technique to quantify the metallic ions of cadmium, copper, chromium, mercury, nickel and lead in cheeses produced by hand on rural properties; the second work evaluated the Kombucha probiotic and its importance in fermented foods. Finally, the fourth and last theme consists of three works with different approaches. The first deals with the possible environmental impacts that can be caused to water and soil as a result of exposure to Fracking gas present in Mexico. The second presents the study of the adsorption capacity from the biomass generated by the Andiroba species (*Carapaguianensis Aubl.*) in the removal of copper ions present in wastewater from industrial activities. The third chapter presents the study of the influence of the complexity of different aqueous matrices on the degradation of a mixture of drugs using the solar photolysis processes, TiO₂/Solar and its combination with the addition of H₂O₂. This process constitutes one of the advanced treatment technologies to be made feasible on a large scale as a complementary step to conventional water and sewage treatment processes.

In this perspective, Atena Editora has been working with the aim of stimulating and encouraging both Brazilian researchers and those from other countries to publish their work with quality assurance and excellence in the form of books, book chapters and articles that are available in the Editora’s website and other digital platforms with free access.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

ATIVIDADE NEMATOCIDA DO ÓLEO ESSENCIAL DE BARU (*Dipteryx alata* Vog.) SOBRE *Meloidogyne javanica*

Gabriela Araújo Martins
Rodrigo Vieira da Silva
Ana Paula Gonçalves Ferreira
João Pedro Elias Gondim
Lara Nascimento Guimarães
Nathália Nascimento Guimarães
Edcarlos Silva Alves
Rafaella Alves Rodrigues

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5612231011>

CAPÍTULO 2..... 12

PURIFICAÇÃO DE TRITERPENOS BIOATIVOS A PARTIR DE ESPÉCIES AMAZÔNICAS: IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS E PADRONIZAÇÃO DO PROCESSO

Lucas Orleam Nunes do Nascimento
Yanne Katiussy Pereira Gurgel Aum
Erick Max Mourão Monteiro de Aguiar

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5612231012>

CAPÍTULO 3..... 19

ESTUDO E COMPARAÇÃO ENTRE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS, FIBRAS DE VIDRO E HÍBRIDOS

Samuel de Castro Silva
Gabriel Melo Nascimento
Pedro Victor de Mendonça Maia
Alian Gomes da Silva Mendonça
Roberto Tetsuo Fujiyama

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5612231013>

CAPÍTULO 4..... 25

PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS Cu/TiO₂/rGO

Gimerson Weigert Subtil
Leonardo Zavilenski Fogaça
Daiane Marques de Oliveira
Jean César Marinozi Vicentini
Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5612231014>

CAPÍTULO 5..... 37

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE FORMAÇÃO ESTIMADAS PARA ÉSTERES DE BIODIESEL USANDO SOFTWARE DE QUÍMICA QUÂNTICA GAUSSIAN E O MÉTODO

DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO DE CONSTANTINOU E GANI

Erich Potrich

Larissa Souza Amaral

Fernando Augusto Pedersen Voll

Vladimir Ferreira Cabral

Lúcio Cardozo Filho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5612231015>

CAPÍTULO 6..... 51

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE, CROMO, MERCÚRIO E NÍQUEL EM QUEIJOS ARTESANAIS RURAIS E INDUSTRIAIS EMPREGANDO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Alexandre Mendes Muchon

Alex Magalhães de Almeida

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5612231016>

CAPÍTULO 7..... 63

PRODUÇÃO DE KOMBUCHA: APRESENTAÇÃO DO PROCESSO, POSSÍVEIS OBSTÁCULOS E PONTOS CRÍTICOS DE CONTROLE

Thainá Inácia da Silva

Louiza Stefhany Santos Tibes

Carla Adriana Pizarro Schmidt

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5612231017>

CAPÍTULO 8..... 78

MEXICO'S WATER AND SOIL, THREATENED BY FRACKING GAS?

Victor Hugo Ferman-Avila

Maria del Carmen Avitia-Talamantes

Hugo Esteban Ferman-Corral

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5612231018>

CAPÍTULO 9..... 87

PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTE DE RESÍDUOS DE CASCAS DE SEMENTES DE ANDIROBA (*Carapa guianensis* Aubl.) E POTENCIAL USO NA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS

Carlos Castro Vieira Quaresma

Gabriela Cristina Brito Nery

Agnes Naiá Gomes de Sá Fernandes

Sérgio Duvoisin Júnior

Nélio Teixeira Machado

Marla Karolyne dos Santos Horta

Douglas Alberto Rocha de Castro

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5612231019>

CAPÍTULO 10..... 100

INFLUENCE OF MATRIX COMPOSITION ON THE DEGRADATION OF A PHARMACEUTICALS MIXTURE THROUGH HETEROGENEOUS PHOTOLYSIS AND

PHOTOCATALYSIS UNDER SOLAR RADIATION PROCESSES

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.56122310110>

SOBRE O ORGANIZADOR..... 113

ÍNDICE REMISSIVO..... 114

CAPÍTULO 1

ATIVIDADE NEMATICIDA DO ÓLEO ESSENCIAL DE BARU (*Dipteryx alata* Vog.) SOBRE *Meloidogyne javanica*

Data de aceite: 01/01/2022

Data de submissão: 08/10/2021

Gabriela Araújo Martins

Filiação Institucional: Instituto Federal Goiano –
Campus Morrinhos.
Piracanjuba-GO
<http://lattes.cnpq.br/3356239562750321>

Rodrigo Vieira da Silva

Filiação Instituto Federal Goiano – Campus
Morrinhos.
Morrinhos-GO
<http://lattes.cnpq.br/3124474397004918>

Ana Paula Gonçalves Ferreira

Filiação Instituto Federal Goiano – Campus
Morrinhos.
Professor Jamil-GO
<http://lattes.cnpq.br/3672817167527859>

João Pedro Elias Gondim

Filiação Institucional: Universidade Federal de
Lavras
Lavras-MG
<http://lattes.cnpq.br/7045740837090974>

Lara Nascimento Guimarães

Filiação Institucional: Universidade Federal de
Lavras
Lavras-MG
<http://lattes.cnpq.br/1465762472357401>

Nathália Nascimento Guimarães

Filiação Institucional: Universidade Federal de
Lavras
Lavras-MG
<http://lattes.cnpq.br/0999887760613085>

Edcarlos Silva Alves

Filiação Instituto Federal Goiano – Campus
Morrinhos.
Morrinhos-GO
<http://lattes.cnpq.br/8034600106628875>

Rafaella Alves Rodrigues

Filiação Institucional: Instituto Federal Goiano –
Campus Morrinhos.
Morrinhos-GO
<http://lattes.cnpq.br/5405130299683496>

RESUMO: Devido os grandes prejuízos causados pelos nematoides de galhas, *Meloidogyne* spp., faz-se necessário estudar novas estratégias que ofereçam um controle mais eficaz e seguro. Pesquisas acerca do uso de óleos essenciais vegetais têm ganhado espaço no quesito nematicida natural e no bioma cerrado encontramos uma grande diversidade de espécies com este potencial. Objetivou-se no presente trabalho avaliar o efeito do óleo essencial de baru (*Dipteryx alata* Vog.) na eclosão de juvenis de segundo estágio (J2) de *Meloidogyne javanica*. O experimento foi realizado em tubos de ensaio no Laboratório de Nematologia Agrícola utilizando o delineamento experimental inteiramente casualizado. A população de *M. javanica* utilizada nos experimentos foi multiplicada em mudas de jiloeiro em casa de vegetação durante 60 dias. Após este período, os ovos foram extraídos e a concentração do inóculo foi calibrada com auxílio de câmara de Peter sob microscópio fotônico para 100 ovos mL⁻¹. Para a execução do ensaio foram usados tubos de vidro de 20 x 200 mm

contendo 100 ovos de *M. javanica* e o óleo essencial de baru comercial, nas concentrações de 0, 8, 16 e 32 mg L⁻¹. O experimento foi acondicionado em câmara incubadora do tipo B.O.D. (Demanda Bioquímica de Oxigênio) a 26 °C por um período de 48 horas no escuro. A Análise dos dados foi realizada utilizando o software SISVAR. O óleo essencial de baru apresentou efeito positivo, reduzindo a eclosão de juvenis de *M. javanica*. A concentração de maior destaque foi a de 16 mg L⁻¹ reduzindo em 75% a eclosão dos J2, podendo concluir que o mesmo apresenta atividade nematicida e potencial de uso no controle de *M. javanica*.

PALAVRAS-CHAVE: Nematóide de galhas; Cerrado; Eclosão; Controle alternativo.

NEMATICIDE ACTIVITY OF BARU ESSENTIAL OIL (*Dipteryx alata* Vog.) ON *Meloidogyne javanica*

ABSTRACT: Due to the great damage caused by the root-knot nematodes, *Meloidogyne* spp., it is necessary to study new methodologies that offer an effective and safe control of these phytonematodes. Research on the use of vegetable essential oils has been gaining ground in the natural nematicide and in the cerrado biome we find a great diversity of species with this potential. The objective of this work was to evaluate the effect of baru (*Dipteryx alata* Vog.) essential oil on the hatching of second-stage juveniles (J2) of *Meloidogyne javanica*. The experiment was carried out at the Agricultural Nematology Laboratory using a completely randomized experimental design in test tubes. The population of *M. javanica* used in the experiments was obtained from okra roots and multiplied in jilo tree seedlings, in a greenhouse for 60 days. After this period, the eggs were extracted and the inoculum concentration was calibrated with the aid of a Peter chamber under a photonic microscope for 100 eggs mL⁻¹. To carry out the test, 20 x 200 mm glass tubes containing 100 eggs of *M. javanica* and commercial baru essential oil were used, at concentrations of 0, 8, 16 and 32 mg L⁻¹. The experiment was placed in a B.O.D. (Biochemical Oxygen Demand) at 26 °C for a period of 48 hours in the dark. Data analysis was performed using the Tukey mean test at 5% significance in the SISVAR software. All concentrations of baru essential oil had a positive effect, reducing the hatching of *M. javanica* juveniles. The most prominent concentration was 16 mg L⁻¹, reducing J2 hatching by 75%, thus concluding that it has nematicidal activity and potential use in the control of *M. javanica*.

KEYWORDS: Root-knot nematodes; Thick; Outbreak; Alternate control.

1 | INTRODUÇÃO

Os nematóides são organismos reino animal do filo nematoda. Os mesmos possuem forma alongada, cilíndrica, e simetria bilateral e coloração quase transparente (DINARDO & MIRANDA, 2005). Espécies de nematóides que parasitam plantas, são denominados de fitonematóides. A característica morfológica de identificação dos fitonematóides mais importante é um órgão localizado na cavidade bucal, denominado de estilete, o qual é responsável por injetar substâncias no citoplasma das células e se alimentar dos nutrientes disponíveis (FERRAZ, 2016).

O gênero *Meloidogyne*, popularmente conhecido como nematóide de galhas,

caracteriza-se por grande importância agrônômica, devido aos danos causados na maioria das culturas agrônômicas. Seus prejuízos são mais evidenciados em condições de alta densidade populacional, necessitando a utilização de estratégias eficazes de controle (GUARDIANO et al., 2011). Mais de 100 espécies de *Meloidogyne* já foram relatadas, entretanto, cerca de 90% dos prejuízos às culturas estão relacionadas as espécies *M. javanica* e *M. incognita* (PRADO, 2018). Vale ressaltar que em função de sua alta taxa reprodutiva, ampla distribuição geográfica e vasta gama de plantas hospedeiras, os nematoides de galhas se sobressaem entre as pragas agrícolas de mais difícil controle (PINHEIRO, 2018).

Segundo Gricolli & Asmus (2014), os nematicidas químicos existentes de menor toxicidade, ainda não apresentam alta eficiência para reduzir de forma significativa a população de nematoides, e as práticas mais efetivas no controle são os métodos culturais, mecânicos, físicos e o biológico. Portanto, há necessidade de buscar novas estratégias de manejo menos danosas ao ambiente e que ofereçam um bom nível de controle dos nematoides do gênero *Meloidogyne*.

Até meados no século XIX, os produtos naturais foram bastante utilizados para o controle de pragas e doenças. Entretanto, com o passar dos anos e, conseqüentemente, com a tecnificação da agricultura foram desenvolvidos produtos químicos sintéticos com maior toxidez, onde muitos ainda são empregados. Atualmente, o que vêm chamando atenção dos pesquisadores são os produtos naturais, por sua eficiência e, principalmente, por serem menos tóxicos ao ambiente e ao ser humano (EMBRAPA, 2020). Neste contexto, aumentou o interesse nos estudos dos óleos essenciais que possuem substâncias antimicrobianas com a capacidade de inibir patógenos de plantas (MORAIS, 2009).

Pesquisas acerca do uso de óleos essenciais vegetais têm ganhado um espaço no quesito nematicida natural, já que em sua constituição bioquímica apresentam substâncias capazes de oferecer maior eficiência no controle de nematoides, reduzido a taxa de eclosão e causando uma maior mortalidade dos juvenis de segundo estágio (J2) de *Meloidogyne* spp. (BORGES, 2017).

Os óleos essenciais são considerados metabólitos secundários, que podem ser originados de diferentes partes das plantas e obtidos principalmente por hidrodestilação (SIMÕES & SPITER, 2010). O óleo essencial pode ser extraído de várias espécies de plantas do cerrado, a exemplo o pequizeiro (*Caryocar brasiliense*), no qual já foi comprovado que o seu óleo possui atividade nematicida, no controle de J2 de *M. javanica* (MARQUES, 2020).

O baruzeiro, *Dipteryx alata* Vog., é uma espécie nativa do cerrado, cuja característica principal é o fruto denominado de baru, com polpa de sabor doce, e tem o papel de envolver uma amêndoa comestível (DA CRUZ et al., 2011). Esta espécie merece atenção especial em função da ampla distribuição e alta produtividade, em média de 2.000 a 6.000 frutos por planta (SOARES JÚNIOR et al., 2007), apresentando uma altura média de 15 a 25 metros,

copa alongada de 6 a 11 metros de diâmetro, casca do tronco cinza-claro. A amêndoa é comercializada nos grandes centros, sendo bastante apreciada pela população local (VERA et al., 2009).

As árvores de baru contêm taninos, em grandes quantidades, em relação aos frutos apresentam as seguintes funções: alimentar (doces, licores, farinhas, óleos e outros), forrageiro (recobrimento de pastagens), madeireiro (uso na construção civil), medicinal (propriedades antirreumáticas, antihelmíntica, antimicrobiana e reguladoras hormonais), farmacêutico (óleos e cosmética) e paisagístico (recuperação de áreas degradadas) (SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004). Em estudos realizados com a polpa do fruto do baru, demonstraram a presença de taninos, flavonoides, alcaloides e saponinas em grandes quantidades (SANCHEZ, 2014).

Devido os grandes prejuízos causados pelos nematoides de galhas, faz-se necessário estudar novas estratégias que ofereçam um bom nível de controle, onde os testes iniciam com ensaios *in vitro* de eclosão mortalidade dos nematoides. Neste contexto, pesquisas acerca do uso de óleos essenciais vegetais apresentam um potencial para o desenvolvimento de nematicida natural, uma vez que em sua constituição bioquímica apresentam substâncias capazes de reduzir a taxa de eclosão, além de causar uma maior mortalidade das fases juvenis (BORGES, 2017). No presente trabalho objetivou-se avaliar o efeito do óleo essencial de baru na eclosão de juvenis de segundo estágio de *M. javanica*.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

O ensaio foi conduzido em condições *in vitro* no Laboratório de Nematologia Agrícola. A população de nematoide utilizada que faz parte da coleção nematológica já havia sido caracterizada como *M. javanica* pela técnica de eletroforese de isoenzimas, fenótipo de esterase (Mj), conforme proposto em Freitas et al. (2016).

A população de *M. javanica* foi multiplicada em mudas de jiloeiro, em casa de vegetação durante 60 dias e os ovos foram extraídos segundo o método de Boneti & Ferraz (1981). A concentração do inóculo foi calibrada com auxílio de câmara de Peter sob microscópio fotônico no aumento de 100X para 100 ovos mL⁻¹.

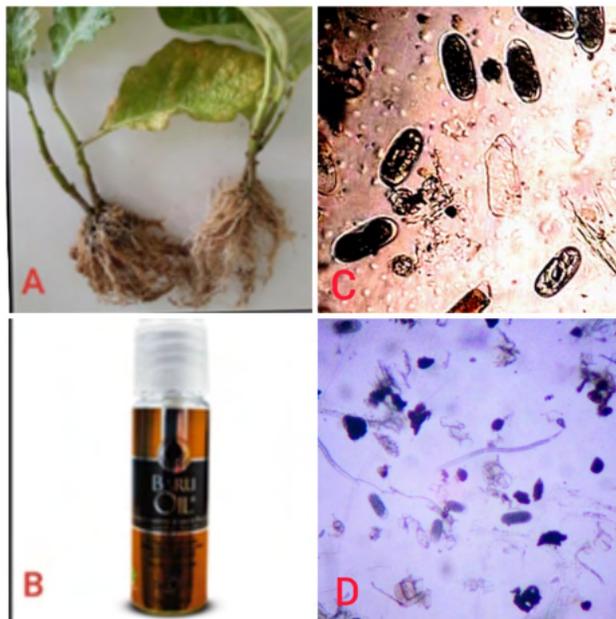


Figura 1: A. Fonte de inóculo planta de jiló (*Solanum aethiopicum* L.) infectadas com *Meloidogyne javanica*; B. Óleo essencial de baru (Baru oil – De Sirius); C. Suspensão de ovos de *M. javanica* obtida; D. Contagem de ovos remanescentes na câmara de Peter em microscópio fotônico no aumento de 100X. Fonte: Martins, G. A. (2020).

O experimento foi instalado utilizando o delineamento experimental inteiramente casualizado (4x5), quatro tratamentos e cinco repetições. Utilizou-se tubos de ensaio de vidro com dimensões de 20 x 200 mm e o óleo essencial de baru (Baru oil – De Sirius), o qual foi originado da prensa de sua amêndoa, nas concentrações de 0, 8, 16 e 32 mg L⁻¹. Para o tratamento controle utilizou apenas água destilada. A solução total adicionada no tubo de ensaio foi de 1,41 mL, contendo 100 ovos de *M. javanica*. De acordo com a calibração foram depositados 0,41 mL das suspensões aquosas, contendo 100 ovos de *M. javanica* nos tubos de ensaio, logo após as concentrações citadas anteriormente e em seguida 1 mL de água destilada.

Logo após, o experimento foi acondicionado em câmara incubadora do tipo BOD (Demanda Bioquímica de Oxigênio) a 26°C por um período de 48 horas no escuro. As contagens dos J2 eclodidos e ovos remanescentes foi realizada em microscópio fotônico no aumento de 100X. Para o cálculo da taxa de inibição de eclosão (%), foi utilizado como índice de comparação o tratamento controle (TURATTO, 2015). Para análise dos dados foi utilizado o teste de média de Tukey a 5 % de significância no software SISVAR (Sistema de Análise de Variância) e análise de regressão (FERREIRA, 2011).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das avaliações dos efeitos do óleo essencial de baru obtidos na eclosão de *M. javanica* são discriminados na tabela 1. Após análise dos dados foi possível observar que o óleo essencial de baru apresentou efeito positivo no controle do nematoide, reduzindo em 56,25%, 75% e 40,63% a eclosão de *M. javanica* nas concentrações de 8, 16 e 32 mg L⁻¹, respectivamente, em relação ao controle.

Tratamentos	Médias	Inibição da taxa de eclosão (%)
0	21.333333 b	36%
8 mg L ⁻¹	9.333333 ab	56,25%
16 mg L ⁻¹	5.333333 a	75%
32 mg L ⁻¹	12.666667 ab	40,63%

Tabela 1. Valores médios e porcentagem da inibição da taxa de eclosão de *Meloidogyne javanica* de acordo com as concentrações do óleo essencial de baru. Fonte: Martins, G. A. (2020).

Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Quando comparados em relação ao tratamento controle, que continha apenas água destilada, a concentração de 16 mg L⁻¹ do óleo essencial do baru foi a que apresentou o melhor resultado, reduzindo em 75% a eclosão dos juvenis de segundo estágio (J2) de *M. javanica*. Enquanto que a concentração de 32 mg L⁻¹ reduziu em 40,63% a taxa de eclosão dos J2 de *M. javanica*. Este fato pode ter acontecido em virtude de fatores biológicos e intrínsecos da interação do óleo com o nematoide ocasionados durante o período experimental. Observando a **Figura 2**, pode-se inferir que para o experimento *in vitro* a concentração ideal é aproximadamente 16 mg L⁻¹ do óleo essencial do baru.

Pela análise de regressão linear (Figuras 2 e 3, respectivamente), foi possível observar uma relação positiva das variáveis analisadas, tanto para porcentagem de juvenis eclodidos, quanto para a mortalidade de juvenis em função do coeficiente de relação (R²)

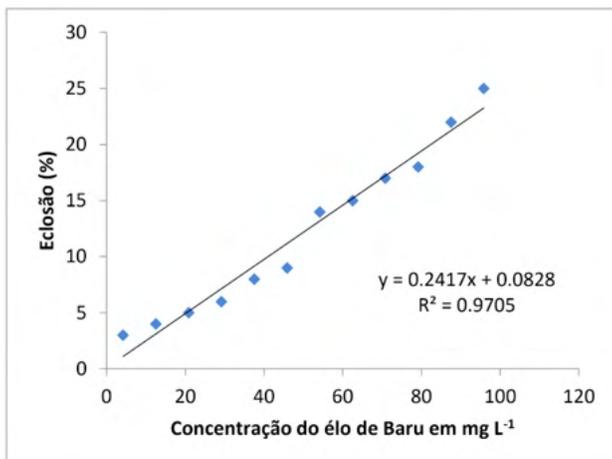


Figura 2. Valores médios da Taxa de Mortalidade de juvenis de *M. javanica* após exposição ao óleo essencial de Baru.

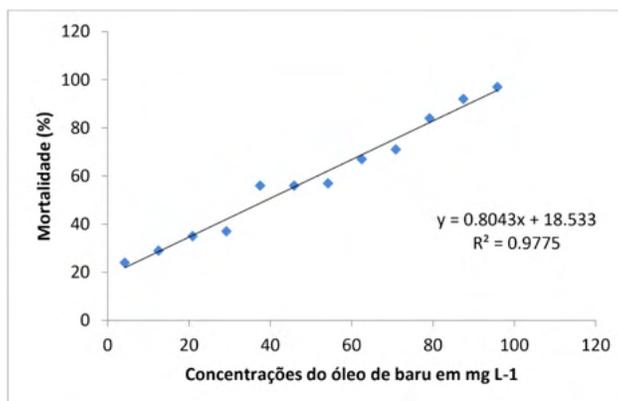


Figura 3. Valores médios da taxa de eclosão de juvenis de segundo estágio *Meloidogyne javanica* em função das concentrações de óleo essencial de baru. Fonte: Martins, G. A. (2020).

Estudos realizados com óleo essencial de erva cidreira (*Lippia alba*) em J2 de *M. javanica*, também apresentou atividade nematicida, onde na concentração de 8 mg L⁻¹, causou a redução de 70% da mortalidade e na concentração de 32 mg L⁻¹ causou 100% da mortalidade, em 48 horas de avaliação (SOUZA, 2017). O que corrobora com os resultados obtidos no presente estudo.

Em trabalho realizado com alecrim-pimenta (*Lippia origanoides*), foi observado que a mortalidade aumentava à medida que se crescia as concentrações, e que a melhor concentração foi a de 32 mg L⁻¹, responsável por reduzir 97% dos J2 de *M. javanica* em 48 horas de experimento (MOREIRA, 2017). Esse resultado se difere da nossa pesquisa, devido ao fato de as melhores concentrações estarem entre 8 e 16 mg L⁻¹.

Em estudo realizado com os frutos verdes da espécie do cerrado aroeirinha (*Schinus terebinthifolius*), demonstram que a concentração de 100 mg L⁻¹ do óleo essencial foi capaz de reduzir 86% da eclosão de J2 de *M. javanica*, em comparação com o tratamento controle (BORGES, 2017). Esta pesquisa corrobora com o presente trabalho, devido ao fato de o autor também ter utilizado óleo essencial de uma planta do cerrado.

A provável atividade antimicrobiana dos óleos essenciais de espécies do cerrado deve-se ao fato das mesmas possuírem substâncias, como por exemplo, ácidos graxos, terpenos, compostos fenólicos e alcalóides, as quais são consideradas substâncias nematicidas e antimicrobianas (NEVES et al. 2008; COIMBRA et al. 2006; GUARDIANO et al. 2011). Pesquisa desenvolvida por Marino et al. (2012), comprovam que o efeito nematicida dos óleos essenciais se deve ao fato desta substância agir na membrana plasmática e, conseqüentemente, ocasionar a ruptura da estrutura de polissacarídeos e lipídeos, podendo também modificar a permeabilidade da membrana, resultando na alta mortalidade dos nematoides.

Em trabalho realizado com o extrato metanólico preparado com folhas de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) demonstram que o mesmo foi responsável por reduzir 80% de mortalidade de J2 de *M. Javanica* na concentração de 100 mg L⁻¹ (LOPES, 2017). O barbatimão é uma espécie da família Fabaceae e suas folhas e cascas são compostos por taninos, saponinas, alcalóides, terpenos e flavonoides (OLIVEIRA et al., 2002; SOARES et al., 2002; PINHO et al., 2012). Este experimento corrobora com os dados encontrados no presente estudo, já que o baru pertence a mesma família do barbatimão e apresentar uma das substâncias anteriores tidas como nematicidas, que são os taninos (SOUZA, 2019).

Os taninos também são constituintes presentes no óleo essencial de pequi e são responsáveis por possuir atividade cicatrizante em feridas. Estes, também são capazes de precipitar proteínas e sequestrar íons metálicos, os quais são essenciais para o desenvolvimento dos microrganismos, o que propicia o chamado efeito antimicrobiano e antifúngico (BATISTA, 2010). Em pesquisa realizada com óleo essencial de pequi foi verificado que a concentração de 16 mg L⁻¹ causou 82% da mortalidade de J2 de *M. javanica* (Marques, 2020). Esses resultados corroboram com o resultado do nosso experimento, no qual a concentração de 16 mg L⁻¹ de óleo essencial de baru também foi a melhor concentração do produto, onde reduziu em 75% da eclosão de J2 de *M. javanica*.

Diante dos resultados obtidos no presente estudo, pode-se inferir que o óleo essencial de baru, demonstra alto potencial de ser utilizado no manejo de *M. javanica*, constituindo-se numa ótima alternativa para os produtores que estão em busca de métodos de controle mais sustentáveis para minimizar os prejuízos causados por fitonematoides.

4 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir as concentrações do óleo essencial de

baru apresentaram efeito positivo sob a eclosão de J2 de *M. javanica*, com destaque para as concentrações de 16 mg L⁻¹ reduzindo em 75% a eclosão.

Faz-se necessário realizar novos estudos *in vivo*, para verificar a eficiência deste óleo quando utilizado a campo, no controle de *M. javanica*, podendo também identificar mais substâncias presentes no óleo com atividade nematicida e propiciar ao produtor uma nova e eficaz alternativa de controle.

REFERÊNCIAS

BATISTA, J. S.; SILVA, A. E.; RODRIGUES, C. M. F.; COSTA, K. M. F. M.; OLIVEIRA, A. F.; PAIVA, E. S.; NUNES, F. V.A.; OLINDA, R. G.; **Avaliação da atividade cicatrizante do óleo de pequi (*Caryocar coriaceum wittm*) em feridas cutâneas produzidas experimentalmente em ratos.** Arquivo do Instituto Biológico, v. 77, n. 3, p. 441-447, 2010.

BORGES, D.F.; **Efeito nematicida de extratos de óleos de plantas do cerrado e óleos essenciais.** Universidade Federal de Viçosa, Rio Paranaíba - MG, p. 46, 2017. Dissertação de mestrado.

CHARCHAR, J.M.; GIORDANO, L.B.; BOITEUX, L.S. **Metodologia para seleção de hortaliças com resistência a nematoides: Famílias Convolvulaceae e Solanaceae/*Meloidogyne* spp.** Brasília: Embrapa Hortaliças, 2003.

COIMBRA, J. L.; SOARES, A. C. F.; GARRIDO, M. S.; SOUSA, C. S.; RIBEIRO, F. L. B. **Toxicidade de extratos vegetais a *Scutellonema bradys*.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 41, n. 7, p. 1209-1211, 2006.

DINARDO, L.L.M.; MIRANDA, I. D. **Cartilha de nematoides atualizada.** Campinas: Jornal Cana, 2005.

FERRAZ, L. C. C. B.; **Chave ilustrada de identificação dos principais gêneros de fitonematoides no Brasil baseada em caracteres das fêmeas.** Livro Diagnose de fitonematoides, 1º ed. I.S.B.N: 978-85-7625-339-6, p. 237-238, 2016.

FERREIRA, D. F. **Sisvar: A computer statistical analysis system.** *Ciência e Agrotecnologia*, v. 35, n. 6, p.1039-1042, 2011.

FREITAS, L.G.; NEVES, W.S.; OLIVEIRA, R.; D'ARC L. **Métodos em nematologia vegetal.** In: ALFENAS, A.C.; MAFIA, R.G. Métodos em Fitopatologia. Viçosa, MG: Editora UFV, 2016, 2 edição, p.257-296.

FONTES, E. M. G.; VALADARES-INGLIS, M. C.; **Controle biológico de pragas da agricultura.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). 1º ed. Brasília – DF, 2020.

GRIGOLLI, J.F.J.; ASMUS, G.L. **Manejo de nematoides na cultura da soja.** (Eds.). Tecnologia e Produção: Soja 2013/2014. Maracaju, MS: Fundação MS, 2014. p. 194-203.

GUARDIANO, C.G.; MURAMOTO, S.P.; KRZYZANOWISKII, A. A.; ALMEIDA, W.P.; SAAB, O. J. G. **A. Efeito de Extratos Aquosos de Espécies Vegetais Sobre a Multiplicação de *Rotylenchulus reniformis*.** Arquivos do Instituto Biológico: São Paulo, 2011.

- LOPES, L. N. S.; **Controle de *Meloidogyne javanica*: efeito in vitro de extratos de plantas nativas do cerrado**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Morrinhos, Morrinhos, Goiás, p. 47, 2017. Dissertação de mestrado.
- MARINO, R.H. et al. **Controle de *Meloidogyne incognita* raça 1 com óleo essencial de *Lippia Alba***. Scientia Plena, v.8, n.4, p.1-8, 2012.
- MARQUES, A. A.; **Atividade nematocida do óleo essencial da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*) no controle de *Meloidogyne javanica***. Instituto Federal Goiano – Campus Morrinhos, 2020. Monografia de graduação.
- MORAIS, L. A. S.; **Óleos Essenciais no Controle Fitossanitário**; Embrapa Meio Ambiente. CP 69; 13820-000 Jaguariúna, SP, Brasil, 2009.
- MOREIRA, J. J.; **Avaliação do potencial do óleo essencial de *Lippia organoides* Kunth no controle de *Meloidogyne javanica* em plantas de alface**. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas Tecnologia em Agroecologia. Cruz das Almas – BA, p. 24, 2017. Monografia de Graduação.
- NEVES, W.S.; FREITAS, L.G.; GIARETTA, R.D.; FABRY, C.F.S.; COUTINHO, M.M.; DHINGRA, O.D.; FERRAZ, S.; DEMUNER, D.J. **Atividade de extrato de alho (*Allium sativum*), mostarda (*Brassica campestris*) e pimenta-malagueta (*Capsicum frutescens*) sobre a eclosão de juvenis de *Meloidogyne javanica***. Nematologia Brasileira, v.29, n.2, p.273-278, 2005.
- NEVES, W.S.; FREITAS, L.G.; LOPES, E.A.; COUTINHO, M.M. DALLEMOLE-GIARETTA, R.; FERRAZ, S. **Efeito, in vitro, do extrato de sementes de mamão sobre a eclosão de juvenis de *Meloidogyne* spp.** Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas, v.2, n.3, p.9 , 2008.
- OLIVEIRA, L. G.; GOZZO, A. J.; NUNES, V. A.; SILVA, I. C.; SAMPAIO, M. U; SAMPAIO, C. A. M.; ARAÚJO, M. S. **Inibidores de proteases encontrados em sementes de *Caesalpinia echinata* (Pau Brasil) -isolamento e caracterização do inibidor de tripsina**. Revista Brasileira de Farmacognosia, v.12, p.72-74, 2002.
- PINHO, L.; SOUZA, P. N. S.; SOBRINHO, E. M.; ALMEIDA, A. C.; MARTINS, E. R.; **Atividade antimicrobiana de extratos hidroalcoolicos das folhas de alecrim-pimenta, aroeira, barbatimão, erva baleeira e do farelo da casca de pequi**. Ciência Rural, v.42, n.2, p.326-331, 2012.
- PRADO, T. J.; **Biologia e potencial do ácaro predador *Protogamasellopsis zaheri* (Mesostigmata: Rhodacaridae) como agente de controle do nematoide de galha *Meloidogyne incognita* (Tylenchida: Meloidogynidae)**. Universidade Estadual Paulista - UNESP Campus de Jaboticabal, 2018. Dissertação de mestrado.
- PINHEIRO, J.B. **Árvore do conhecimento: Nematoides**. Embrapa Informação Tecnológica 2018. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/pimenta/arvore/CONT000gn0k9bx902wx50k0liq1mqut1365k.html/>. Acesso em 31/07/2020.
- SANCHEZ, R. M.; **Estudo fitoquímico e propriedades biológicas da *Dipteryx alata* Vogel (baru)**. Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2014. Dissertação de mestrado.

SOARES, J. D. A. H.; ALVES, R. K.; ISAC, E.; BEZERRA, J. C.; GOMES, M. H.; SANTOS, S. C.; FERRI, P. H.: **Atividade tripanocida in vivo de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão verdadeiro) e *Caryocar brasiliense* (pequi)**. Revista Brasileira de Farmacognosia, v.12, p.01-02, 2002.

SOUZA, A. L. S.; **Extração e caracterização do óleo da amêndoa de baru utilizando etanol e isopropanol como solventes alternativos ao hexano**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2019. Dissertação de mestrado.

SOUZA, R. N.; **Potencial do óleo essencial de *Lippia alba* (Mill) N. E. Brown. no controle de *Meloidogyne javanica* em plantas alface**. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas Tecnologia em Agroecologia. Cruz das Almas – BA, p. 14, 2017. Monografia de Graduação.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S.; **Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás**. Instituto Adolfo Lutz, 2001.

TURATTO, M. F.; **Potencial antagonístico de *Pseudomonas* do grupo fluorescente isolada no planalto catarinense no controle de *Ditylenchus* spp. e *Meloidogyne javanica***. Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Curitibanos, p. 17, 2015. Monografia de graduação.

VERA, R.; SOUZA, E. R. B.; **Revista Brasileira de Fruticultura**. V. 31, n.1 p.001- 295, 2009.

PURIFICAÇÃO DE TRITERPENOS BIOATIVOS A PARTIR DE ESPÉCIES AMAZÔNICAS: IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS E PADRONIZAÇÃO DO PROCESSO

Data de aceite: 01/01/2022

Data de submissão: 08/10/2021

Lucas Orleam Nunes do Nascimento

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia química
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/5212342851659463>

Yanne Katiussy Pereira Gurgel Aum

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia química
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/0063234348877461>

Erick Max Mourão Monteiro de Aguiar

Universidade de São Paulo
São Paulo – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/7068368890950502>

RESUMO: A alfa e beta – amirina são triterpenóides encontrados em diversas espécies de plantas, dentre elas, as do gênero *Protium*. Esses compostos apresentam promissora aplicação na indústria farmacêutica. No entanto, há dificuldade de se encontrar um método para realizar a sua purificação e aplicá-la em grande escala. Portanto, nesse trabalho, discute-se sobre um método de cristalização e recristalização usando-se etanol como solvente, a fim de purificar amostras impuras de amirina e quantificar quantas etapas desse processo serão necessárias para se obter uma alta pureza possível, através da análise de gráficos.

PALAVRAS-CHAVE: amirina, cristalização, Burceraceae.

PURIFICATION OF BIOACTIVE TRITERPENES FROM AMAZON SPECIES: PARAMETER IDENTIFICATION AND PROCESS STANDARDIZATION

ABSTRACT: Alpha and beta - amyryn are triterpenoids found in several plant species, including the genus *Protium*. These compounds have a promising application in the pharmaceutical industry. However, it is difficult to find a method to carry out its purification and apply it on a large scale. Therefore, in this work, it is discussed a method of crystallization and recrystallization using ethanol as a solvent to purify amirin samples and quantify how many steps of this process will be necessary to obtain the highest possible purity, through the analysis of graphics.

KEYWORDS: amirin, crystallization, Burceraceae.

1 | INTRODUÇÃO

As espécies do gênero *Protium* (Burseraceae) encontram-se consideravelmente difundidas por várias partes do Brasil, como na região Amazônica, Piauí, Bahia, Minas Gerais, e em países como Suriname, Colômbia, Venezuela e Paraguai. Dentre as espécies, tem-se a *Protium heptaphyllum*, conhecida como breu-branco, da qual se extrai uma óleo-resina utilizada na medicina popular como cicatrizante, anti-inflamatório, analgésico, expectorante e antiulceroso (Rosilene, 2017; Melo, Caroline Mourão, 2009), é também utilizada na indústria de vernizes e tintas, em embarcações (calafetação) e em rituais religiosos como

incensos (Corrêa, 1984; Aragão et al., 2007).

Entre os constituintes dessa óleo-resina, está registrado a presença de um monoterpene trioxigenado e quatro misturas binárias de triterpenóides (Bandeira et al., 2002) das quais se destaca a mistura isomérica α - e β - amirina. Estas, por sua vez são triterpenos pentacíclicos da classe ursano (α -amirina) e oleano (β -amirina) com extensos estudos abordando sobre a sua ação como agentes antimicrobianos e antifúngicos em plantas, atividades anti-inflamatórias, anti-nociceptivas, antiartrítico, ansiolítica, antidepressiva e gastroprotetoras comprovadas, inibidor da serina, por inibir a transcriptase-1 do HIV protease e a lipoxigenase (Aragão et al., 2007; Johann et al., 2007; Krogh et al., 1999; Ramesh et al., 2001; Rajic et al., 2000; Kweio-Okai and Macrides, 1992; Soldi et al., 2008; Okoye et al., 2009; Vitor et al., 2008).

Alguns estudos estão sendo desenvolvidos para a viabilização da produção de medicamentos a partir da amirina. Mais recentemente, Serafim (2018) realizou um estudo sobre sistemas nanoparticulados carreadores utilizando amirina, para facilitar a chegada do seu princípio ativo no organismo.

Apesar das perspectivas de formulação farmacológica, ainda há dificuldade de se encontrar um método de purificação que viabilize a sua produção em grande escala (Rüdiger, 2008). Alguns métodos para síntese podem surgir como alternativa, como o estudado por Yu Y et al. (2018), no qual, em resumo, foi feita a estimulação em uma bactéria de modo que ela produzisse amirina. Considerando que o controle de sistemas biológicos em escala industrial requer mais gastos, a purificação de plantas para a obtenção de amirina pode se tornar uma alternativa mais viável economicamente.

A cristalização é uma operação unitária chave amplamente utilizada em diversos tipos de indústria, principalmente a farmacêutica, e mostra-se aqui como uma alternativa para a purificação da amirina. O princípio da cristalização baseia-se na limitada solubilidade de um composto em um solvente em certas condições físico-químicas. Qualquer mudança em uma dessas condições, levará o composto a um estado em que a sua solubilidade menor (supersaturação), o que acarretará a formação de um sólido cristalino. Este sólido, chamado de núcleo, guiará as demais moléculas do composto a se ligarem, formando assim uma rede cristalina altamente pura. As impurezas, por sua vez, ficarão diluídas no solvente, sendo assim necessário aplicar um outro processo para separá-las do composto cristalizado (Zhu, 2004).

Uma das formas de se atingir essa supersaturação é a alteração da concentração da solução através do gotejamento de um solvente, que promoverá a formação dos núcleos. Uma das dificuldades verificadas na literatura sobre a cristalização é o controle do polimorfismo dos núcleos cristalinos, uma vez que o mecanismo de como os cristais é formado ainda é desconhecido (Shekunov, 2000).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A resina de *Protium* foi macerada, peneirada e armazenada. Em seguida, foi feito o seu fracionamento em coluna de gel de sílica, usando-se uma proporção de hexano/acetato, variando-se crescentemente o gradiente de polaridade. O mesmo foi feito com uma mistura impura de amirina.

Após o término do fracionamento de cada coluna, foi preparada a CCD das amostras, para verificar quais possuíam altas concentrações de alfa e beta amirina. Das colunas executadas, foram escolhidas as frações obtidas das proporções: Hex/ Acet 92:8 v/v até Hex/ Acet 88:12 v/v, para serem purificadas.

No processo de purificação, foi feita a diluição a quente de cada fração usando-se etanol 96% v/v, em um aquecedor. Após se atingir homogeneização da solução, gotejou-se água destilada até se observar o primeiro núcleo de insaturação. Atingido o primeiro núcleo, retirou-se a solução do aquecedor, deixando-a cristalizar por determinadas faixas de horários.

Em seguida, as soluções cristalizadas foram submetidas às filtrações com papel filtro de celulose. Ao fim da filtração, foi feita a coleta da massa da amostra presente no filtro e a sua análise em CCD, para acompanhar qualitativamente a retirada de impurezas após cada processo.

Por fim, será feita a análise do percentual de pureza das amostras através de cromatografia líquida de alta eficiência para avaliar a quantidade de impurezas que foram retiradas após cada cristalização.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todas as amostras trabalhadas, tentou-se aplicar o máximo de etapas de purificação possíveis. Entretanto, na maioria dos casos, algumas acabavam não se solubilizando no álcool etílico, durante a etapa de cristalização. Algumas das hipóteses levantadas para explicar tal fenômeno foram: o grau de pureza das amostras, visto que, como a amirina interage muito fracamente com o etanol, uma maior pureza implicaria em uma maior dificuldade para a mesma se solubilizar; Impureza do papel filtro de celulose advindas da etapa de filtração, dado que, para evitar o mínimo possível de resquícios das amostras no papel filtro, muitas vezes se fazia uma raspagem intensa, o que poderia trazer partículas do mesmo as quais dificultariam a solubilização das amostras nas cristalizações subsequentes. Outra provável hipótese foi a ausência de controle da evaporação do etanol da solução durante o aquecimento da mesma, que dependia da chapa que realizava esse aquecimento e do recipiente que comportava essa solução.

Com os dados coletados das purificações realizadas em diferentes amostras, foi possível comparar o comportamento das mesmas, para assim poder definir os parâmetros de sua purificação. Analisou-se o caso da fração 93:7 % hexano/acetato, na qual foi feita

em triplicata. A massa inicial de cada amostra utilizada foi de 1 g, cujos dados encontram-se na tabela 1.

	Início	1º processo	2º processo
Massa ao fim dos processos (g)	1	$0,58 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,04$
Água destilada (mL)	*	$2,17 \pm 0,24$	$0,86 \pm 0,21$
Rendimento (%)	*	$58,00 \pm 0,05$	$59,94 \pm 0,08$

Tabela 1 – Média e desvio padrão dos dados coletados do processo aplicado em triplicata.

Observou-se que a quantidade de água destilada usada para a nucleação da solução diminuiu após o segundo processo. Isso deve a sua provável relação proporcional entre a massa e sua relação inversamente proporcional com a pureza.

Além disso, o rendimento final após todos os processos foi de aproximadamente 35%. Esse valor pode ser explicado pois uma parte da amostra acabava passando pelo filtro de celulose na etapa de filtração, e, portanto, sendo coletada juntamente com o etanol e as impurezas.

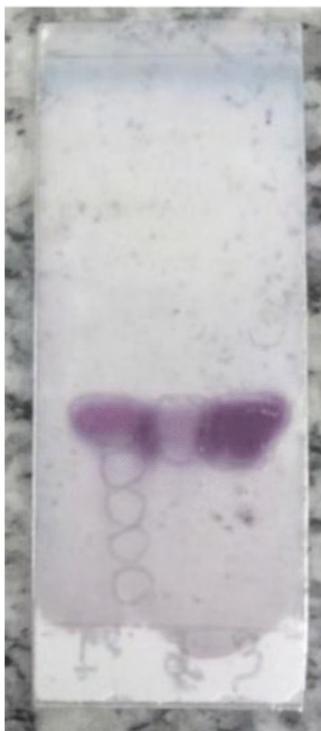


Figura 1 – Placa cromatográfica (CCD) das amostras de amirina.

O primeiro spot da esquerda representa a amostra antes do processo de purificação. Os demais, do meio e da direita são, respectivamente, após o 1^a e o 2^o processante o. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato 80/20 %. A CCD fornece uma maneira simples e rápida de se analisar os perfis de extrato de plantas e identificar, qualitativamente, os compostos.

A banda de amirina identificada apresenta cor violeta (Hernández-Vázquez et al., 2010). Observou-se que a amostra já apresentava uma pureza considerável antes mesmo do início do processo. No primeiro spot, as impurezas, com polaridade maior que a amirina, encontram-se circuladas. Após o primeiro processo, notou-se o desaparecimento das mesmas. A variação na intensidade das cores de violeta ao longo dos spots se deve às diferentes concentrações coletadas de cada amostra durante o preparo da placa.

Há referências do uso da técnica de cristalização para a purificação de triterpenos pentacíclicos. Dentre elas, destaca-se o trabalho feito por Ludeña (2017), no qual foram testados três diferentes métodos de cristalização em extratos da planta flor de arena (*clinopodium revolutum*) para a obtenção do ácido ursólico, que é um triterpeno muito semelhante aos isômeros α - β -amirina.

4 | CONCLUSÃO

Observou-se que a razão quantidade de água pela massa não teve o mesmo comportamento para todas as amostras da triplicata. Isso pode ter acontecido devido à ausência no controle do fluxo do de calor da chapa para a solução, tal como a sua temperatura.

Apesar disso, o método mostrou-se muito eficiente na limpeza das impurezas mostradas pela cromatografia de camada delgada. E a sua fácil execução pode-se tornar viável em condições industriais de grande escala. Entretanto, é necessário ter um alto controle do sistema para que a solubilização e posteriormente a cristalização, se façam de forma homogênea.

Espera-se que as futuras análises em cromatógrafos forneçam os dados necessários para a quantificação de amirina nas amostras, para assim determinar, quantitativamente, a eficiência do método. E da mesma forma, espera-se que a metodologia também seja aplicável para o lupeol.

REFERÊNCIAS

ARAGÃO, G.F.; CARNEIRO, L.M.V.; FROTA-JUNIOR, A.P.; BANDERA, P.N.; LEMOS, T.L.G.; VIANA, G.S.B. **Antiplatelet activity of α - and β -amyrin, isomeric mixture from *Protium heptaphyllum*.** *Pharmaceutical Biology*, v.45, p.343-349, 2007;

BANDEIRA, P. N. **Contribuição ao Estudo Químico de Plantas do Nordeste Brasileiro: *Protium***

heptaphyllum March e Protium tenuifolium Engl. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará, Edições UFC. Fortaleza, 2002.

CORREIA, M. P. **Dicionário de plantas úteis do Brasil.** Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura/ Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal. 1984;

FERREIRA, R. G. S. **Obtenção da mistura triterpênica de alfa, beta amirenona e avaliação de seus efeitos hipolipemiante, hipoglicemiante e antiobesidade.** Tese (Doutorado): Universidade Federal do Amazonas, 2017;

FLORENTINO, S. N. **Desenvolvimento e caracterização físico, química e biológica in vitro de nanopartículas poliméricas contendo alfa e beta amirina.** Dissertação (mestrado em ciências farmacêuticas) – Universidade Federal do Amazonas. 2018;

JOHANN, S.; SOLDI, C.; LYON, J.P.; PIZZOLATTI, M.G.; RESENDE, M.A. **Antifungal activity of the amyryn derivatives and in vitro inhibition of Candida albicans adhesion to human epithelial cells.** Lett. Appl. Microbiol. 2007;

KROGH, R.; KROTH, R.; BERT', C.; MADEIRA, A.O.; SOUZA, M.M.; CECHINEL-FILHO, V.; DELLE-MONACHE, F.; YUNES, R.A. **Isolation and identification of compounds with antinociceptive action from Ipomoea pes-caprae (L.) R. Br., Pharmazie., v.54, n.6, p.464466, 1999;**

KWEIFIO-OKAI, G.; BIRD, D.; FIELD, B.; AMBROSE, R.; CARROL, A.R.; SMITH, P.; VALDES, R. **Anti-inflammatory activity of a Ghanaian antiarthritic herbal preparation.** J Ethnopharmacology., v.46, n. 1, p. 7 –15, 1995;

MELO, C. M. **Estudo do efeito farmacológico da α,β -amirina, uma mistura de triterpenos isolada de protium heptaphyllum, na pancreatite aguda experimental.** Universidade Federal do Ceará. 2009.

OKOYE, N.N.; AJAGHAKU, D.L.; OKEKE, H.N.; ILODIGWE, E.E.; NWORU, C.S.; OKOYE, F.B. **Beta-Amyrin and alpha-amyryn acetate isolated from the stem bark of Alstonia boonei display profound anti-inflammatory activity.** Pharm. Biol. 2014;

OLIVEIRA, F.A.; CHAVES, M.H.; ALMEIDA, F.R.; LIMA, R.C.; SILVA, R.M.; MAIA, J.L.; BRITO, G.A.; SANTOS, F.A.; RAO, V.S. **Protective effect of α - and β -amyryn, a triterpene mixture from Protium heptaphyllum (Aubl.) March. trunk wood resin, against acetaminophen-induced liver injury in mice.** J. Ethnopharmacol. 2005;

RÜDIGER, A. L. **Estudo fotoquímico do Oleo-resina exsudado de espécies de Burseraceae.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Amazonas. Manaus, Brasil: 2008;

SHEKUNOV, B.Y., YORK, P. **Crystallization processes in pharmaceutical technology and drug delivery design.** Journal of Crystal Growth 2000.

SOLDI, C.; PIZZOLATTI, M.G.; LUIZ, A.P.; MARCON, R.; MEOTTI, F.C.; MIOTO, L.A.; SANTOS, A.R. **Synthetic derivatives of the α - and β -amyryn triterpenes and their antinociceptive properties.** Bioorg. Med. Chem. 2008;

VÁZQUEZ L. H., PALAZON J., NAVARRO-OCAÑA, A. **The Pentacyclic Triterpenes alfa,beta-amyrins: A Review of Sources and Biological Activities.** A Global Perspective of Their Role in Nutrition and Health, Dr Venketeshwer Rao (Ed.), ISBN: 978-953-51-0296-0, InTech, Available: from: <http://www.intechopen.com/books/phytochemicals-a-global-perspective-of-their-role-in-nutrition-and-health/the-pentacyclic-triterpenes-amyrins-a-review-of-sources-and-biological-activities>.

VITOR, C.E.; FIGUEIREDO, C.P.; HARA, D.B.; BENTO, A.F.; MAZZUCO, T.L.; CALIXTO, J.B. **Therapeutic action and underlying mechanisms of a combination of two pentacyclic triterpenes, α - and β -amyrin, in a mouse model of colitis.** *Br. J. Pharmacol.* 2009;

YU, Y., HUAN, Y., CHANG, P., REN, H. **Productive Amyrin Synthases for Efficient α -Amyrin Synthesis in Engineered *Saccharomyces cerevisiae*.** *ACS Synthetic Biology*, 2018;

ZHU, Y. **Etude expérimentale de la cristallisation du bicarbonate de sodium. Doctorat en sciences appliquées.** *Université libre de Bruxelles, Faculté des sciences appliquées – Chimie*, Bruxelles. 2004.

ESTUDO E COMPARAÇÃO ENTRE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS, FIBRAS DE VIDRO E HÍBRIDOS

Data de aceite: 01/01/2022

Samuel de Castro Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica
<http://lattes.cnpq.br/2809770102904373>

Gabriel Melo Nascimento

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica
<http://lattes.cnpq.br/6477492652580243>

Pedro Victor de Mendonça Maia

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica
<http://lattes.cnpq.br/6477492652580243>

Alian Gomes da Silva Mendonça

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica
<http://lattes.cnpq.br/9446781570365027>

Roberto Tetsuo Fujiyama

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica
<http://lattes.cnpq.br/3165747089941318>
<https://orcid.org/0000-0002-2738-6666>

RESUMO: O Grupo de projeto de pesquisa em materiais compósitos da Faculdade de Engenharia Mecânica vem desenvolvendo ao longo do tempo inúmeras pesquisas envolvendo o uso de fibras naturais na fabricação de materiais compósitos. Entre essas fibras naturais tem-se a juta, sisal e curauá. Essas fibras já foram estudadas na forma particulada envolvendo os comprimentos de 5,0 mm; 10,0 mm e 15,0mm. O uso de fibras naturais

vem ganhando espaço devido a fatores diversos onde se destaca principalmente o baixo custo, reciclabilidade e a sustentabilidade envolvida nos materiais e nos processos de fabricação. Nesta pesquisa pretende-se desenvolver pesquisa com materiais compósitos de matriz poliéster e fibras contínuas e alinhadas. Foram usadas fibras vegetais de algodão e fibras de vidro para avaliar o desempenho comparativo das fibras naturais. A caracterização mecânica dos compósitos fez-se através de ensaio de tração uniaxial. Os ensaios mecânicos foram realizados segundo procedimentos da norma ASTM D3039. Após o ensaio de tração, foram avaliadas as estruturas da região de fratura.

PALAVRAS-CHAVE: Compósito natural, Fibras naturais, Caracterização mecânica.

1 | INTRODUÇÃO

Materiais compósitos são materiais que agregam propriedades desejáveis em um único material, sendo que estas se encontram isoladas em materiais distintos. Esta junção de materiais ou propriedades acontece através da união dos materiais, que possuem a característica desejada. Eles se dividem basicamente em dois componentes: a matriz e o reforço. A matriz pode ser cerâmica, metálica ou polimérica, ela é responsável por proteger o reforço e distribuir a carga aplicada ao compósito igualmente entre ele. O reforço é responsável por conferir ao material, propriedades mecânicas como tenacidade e rigidez.

A fabricação de compósitos naturais é composta de vários passos, que determinam o método a ser utilizado e os tipos de materiais, escolhidos de acordo com o resultado final que se deseja alcançar. A matriz poliéster, por ser versátil, de baixo custo, durável, leve e consegue uma boa interação com as fibras naturais, é largamente utilizado em compósitos ecológicos, o que justifica a sua utilização neste trabalho. As fibras que serão utilizadas com reforço neste plano de trabalho, conferem ao compósito boas propriedades como flexibilidade e resistência, além do que, é uma forma de dar outras finalidades a matérias primas que outrora estariam sendo descartadas. Posteriormente, faz-se necessário testar o produto final, isto é, determinar as propriedades mecânicas do compósito. A norma ASTM D3039 é comumente utilizada nos ensaios de tração mecânica para compósitos de matriz polimérica. Ela rege a espessura, comprimento, largura dos corpos de prova e determina a maneira com que serão tracionados, tudo isso para simular, o mais fielmente possível, possíveis esforços que o compósito irá sofrer quando de sua utilização.

O Brasil tem grande potencial para produzir e comercializar diferentes fibras. Porém, muitas dessas fibras são descartadas, ou seja, correspondem a resíduos agrícolas, sendo que a sua utilização proporcionaria possibilidades de obtenção de recursos a populações de regiões carentes em que normalmente são plantadas. Neste contexto, o estudo sobre o uso de fibras vegetais como material de reforço em plásticos tem aumentado nas últimas décadas, devido à leveza do material e ao seu baixo custo, além de ser matéria-prima proveniente de recursos renovável e produzir materiais de com boas propriedades mecânicas. Este trabalho tem por objetivo geral desenvolver compósitos laminados de matriz polimérica do tipo poliéster reforçados por fibras naturais vegetais da região amazônica, sendo as fibras contínuas e alinhadas de algodão.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Após o levantamento e escolha das fibras naturais da região amazônica, principais espécies trabalhadas e definição da espécie mais apropriada para a fabricação de compósitos laminados, elas foram caracterizadas mecanicamente, quanto à resistência a tração e alongamento, diâmetro e comprimento, e microestruturalmente quanto os aspectos superficiais das fibras. As fibras foram alinhadas em forma de pré-pregs para depois serem laminadas. Em seguida, utilizou-se o método de laminação manual. O mesmo método foi usado para fibras vegetais e a fibra de vidro.

2.1 Materiais

Matriz Polimérica escolhida: Resinas poliésteres constituem uma família de polímeros de alto peso molecular, resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas ou insaturadas, dependendo especificamente dos tipos de ácidos utilizados, que irão caracterizar o tipo de ligação entre

os átomos de carbono da cadeia molecular (RODRIGUEZ, 1996).

O polímero utilizado no presente estudo fora a resina poliéster insaturada tereftálica sem pré-aceleração em conjunto com o catalisador peróxido de MEK (Butanox M – 50), nas proporções de 0,33% (v,v).

Fibra de Algodão: É um dos materiais naturais mais usados na indústria têxtil, em forma de fio compacto ou de tecidos, como a malha e o jeans, a fibra esbranquiçada e macia cresce em volta das sementes de um vegetal do gênero *Gossypium*, família Malvaceae, essa planta é comum em arbustos nativos de regiões tropicais e subtropicais, como África, Ásia e América. Quando seca, a fibra é quase inteiramente composta por celulose, além disso, ela contém pequenas porções de proteína, pectina, cera, cinzas, ácidos orgânicos e pigmentos, e normalmente, é fiada em fio compacto. Para este trabalho, o algodão utilizado foi o fio de 4/3.

Tecido de Vidro, gramatura (145): Os tecidos de fibra de vidro são estruturados nas formas unidirecionais, bidirecionais e multiaxiais com diferentes padronagens (desenhos), diversas gramaturas e larguras permitindo grande flexibilidade de aplicação conciliando leveza, resistência à deterioração química, estabilidade dimensional, propriedades dielétricas e resistência à umidade. O Tecido 145 é um tecido bidirecional de fibra de vidro tipo E, confeccionado para utilização em resinas poliésteres, epóxi, fenólicas ou éster vinílicas.

2.2 Métodos

Escolha das combinações: Neste trabalho optou-se por analisar o comportamento em tração das fibras naturais com a adição da fibra de vidro em forma de tecido, juntamente a matriz poliéster formando o compósito. Utilizaram-se três lâminas em todas as combinações feitas, com intuito de uniformizar todas as placas confeccionadas a fim de avaliar seus desempenhos igualmente. Como podemos observar na Figura 1, as combinações realizadas visam observar e comparar o desempenho das fibras naturais (puras) e elas adicionas a 2 lâminas de tecido de vidro.

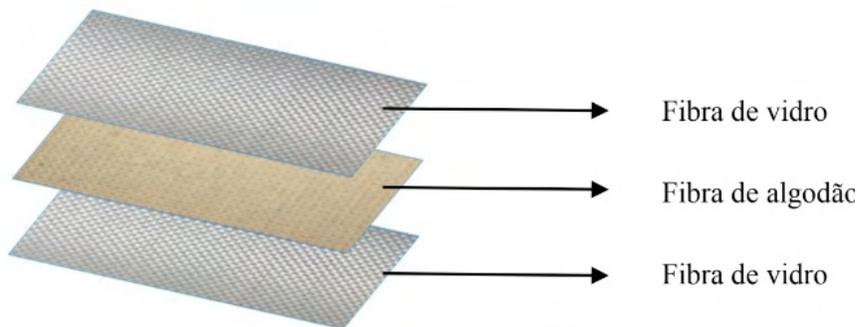


Figura 1 – Estrutura de compósitos híbridos de fibras de algodão e vidro.

Fabricação das Lâminas com fibras alinhadas: Para a confecção das placas, tornou-se necessário a fabricação de lâminas individuais, para posteriormente serem agregadas no compósito. Para confecção das mesmas utilizou-se um tear manual, conforme mostrado na figura 2, que possibilita a teagem da fibra uma por uma ate alcançar o tamanho necessário da lâmina.



Figura 2 – Tear manual.

As fibras passaram por tear manual uma por uma, ate alcançar a dimensão necessária. Esse processo aconteceu para todas as fibras naturais, já a fibra de vidro, foi utilizada em forma de tecido, não fazendo assim necessária sua teagem, apenas foi cortada na dimensão da placa.

Processo de fabricação do compósito e preparação para ensaio: Neste processo, foi observado que cada fibra se comporta de forma diferente, quando misturada a resina poliéster, portanto para cada uma foi determinada a quantidade de resina necessária para confecção das placas. Adicionou-se uma quantidade de 20g de resina, com a correspondente fração de iniciador, para se formar a “casca” do material. Chegou-se a uma quantidade de 20g de resina por lâmina para as fibras de vidro e 80g para o algodão. As quantidades de resina foram obtidas por meio de testes experimentais, levando-se em consideração a impregnação da resina pelas fibras.

A pesagem da quantidade de resina e iniciador na balança de precisão, logo em seguida foi feita a manufatura do compósito com o processo de laminação manual, juntando-se assim matriz e reforço. Após a laminação, as placas sofreram processo de prensagem com o auxílio de uma prensa hidráulica ajustada na carga de 0,5 toneladas, pelo tempo de 2h. Após o tempo de cura de aproximadamente uma semana as placas foram cortadas nas dimensões da norma ASTM D3039 (Figura 3), e posteriormente preparadas para ensaio de tração obtendo a forma observada na Figura 4.



Figura 3 - Dimensões da Norma.

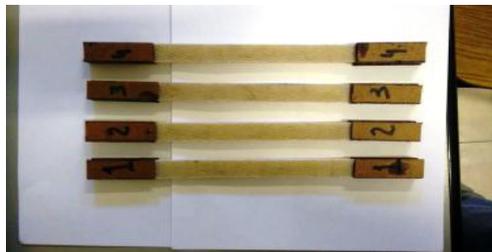


Figura 4 - Placa de algodão pronta para ensaio.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os corpos de prova foram ensaiados e apresentaram os desempenhos apresentados na Tabela 1, onde as letras correspondem às iniciais de cada tipo de fibra: V para vidro, A algodão. DP, E e LRT correspondem ao desvio padrão, módulo de elasticidade e limite de resistência a tração respectivamente.

Em seguida, as combinações de letras representam os diferentes compósitos, objetos deste trabalho.

-	V-V-V	A-A-A	V-A-V
Força (N)	1696,88	2414,62	1651,22
LRT (MPa)	176,99	31,24	51,11
E (MPa)	5142,23	578,94	1196,64
DP Força	90,34	259,74	150,94
DP LRT	14,97	3,09	5,47
DP E	699,68	16,16	105,49

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de tração.

O compósito puro de fibra de algodão apresentou desempenho inferior ao puro de fibra artificial, o que era esperado devido à boa interação reforço/matriz que a fibra de vidro oferece. A fibra de Algodão, apesar de apresentar bom desempenho na quantidade de força suportada, não apresentou desempenhos iguais na tensão e rigidez, isso se deve do fato de que a fibra alongou bastante durante o ensaio.

4 | CONCLUSÃO

A adição de lâminas de fibra de vidro no compósito de fibra natural melhorou suas propriedades, principalmente o LRT e o Módulo de Elasticidade, provando que a fibra de vidro melhora as propriedades de rigidez e máxima tensão do material. O híbrido de Vidro + Algodão + Vidro obteve propriedades intermediárias em relação ao compósito VVV, porém com uma redução em torno de 70% devido ao fato de o tecido de algodão dificultar a

absorção de matriz, pois as microfibras torcidas de algodão bloqueiam a molhabilidade da fibra fragilizando o compósito e diminuindo a resistência mecânica. Uma forma de melhorar a performance da fibra de algodão poderia ser através do tratamento da fibra com algum solvente, de maneira a eliminar a lignina presente nas fibras naturais (Almeida, 2018).

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L. M. **Compósitos com fibras naturais e sintéticas contínuas e alinhadas**. 2018. 92p. Dissertação, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

RODRIGUEZ, F. (1996) *Principies of Polymer Systems*. Taylor & Francis. Washington, DC

MARINUCCI, G. **Materiais compósitos poliméricos fundamentos e tecnologia**. São Paulo. Artliber Editora, 2011.

MELLO, M.L.S., CONTENTE, S., VIDAL, B.C., PLANDING, W., SCHENCK, U. (1995) Modulation of ras transformation affecting chromatin supraorganization as assessed by image analysis. *Exp. Cell Res*, v. 220, p. 374-382.

PARDINE, L.C Preformas para Compósitos Estruturais – *Revista Polímeros; Ciência e Tecnologia*, Vol. 10, N°2, P.100-109, 2000.

RODRIGUES, JEAN. Estudo da técnica de infusão de resina aplicada à fabricação de compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras naturais da amazônia. 2014. 177 f. Tese. Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CU/TIO₂/RGO

Data de aceite: 01/01/2022

Data de submissão: 13/10/2021

Gimerson Weigert Subtil

Universidade Estadual de Maringá (UEM)
Maringá – PR
<http://lattes.cnpq.br/0370849031621367>

Leonardo Zavilenski Fogaça

Universidade Estadual de Maringá (UEM)
Maringá – PR
<http://lattes.cnpq.br/8724711736746702>

Daiane Marques de Oliveira

Universidade Estadual de Maringá (UEM)
Maringá – PR
lattes.cnpq.br/9757355596453759

Jean César Marinozi Vicentini

Universidade Estadual de Maringá (UEM)
Maringá – PR
<http://lattes.cnpq.br/1400549733563121>

Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Universidade Estadual de Maringá (UEM)
Maringá – PR
<http://lattes.cnpq.br/1552509852504841>

RESUMO: A fotocatalise através do uso de TiO₂ foi muito difundida, porém demonstra adversidades como a baixa absorção do espectro solar e alta recombinação eletrônica, que afetam significativamente a eficiência do processo, seja ele para degradação de compostos orgânicos persistentes, produção de hidrogênio ou fotoredução de CO₂. Neste mini review discutimos

as principais propriedades físico-químicas do rGO, e CuO₂, onde listamos os benefícios de suas aplicações na presença de TiO₂ em sistemas induzidos pela luz. Catalisadores de rGO-TiO₂ e CuO₂-TiO₂ demonstraram melhor eficiência fotocatalítica quando comparado o TiO₂ puro, pois minimizam os efeitos de recombinação eletrônica e conseguem aumentar a absorção de luz visível para excitação. Nesse sentido, propõe-se que estruturas rGO-CuO₂-TiO₂ podem ser ainda mais benéficas, pois preservando-se as excelentes características de cada material em uma única heteroestrutura, o efeito sinérgico em fotosistemas seria ainda maior.

PALAVRAS-CHAVE: TiO₂, Cobre, rGO

GRAPHITE OXIDE PREPARATION FOR CU/TIO₂/RGO COMPOSITES PRODUCTION

ABSTRACT: Photocatalysis using TiO₂ has been widespread but shows adversities such as low absorption of the solar spectrum and high electronic recombination, which significantly affect the efficiency of the process, whether it is for persistent organic compounds degradation, hydrogen production, or CO₂ photoreduction. In this mini-review, we discuss the main rGO physicochemical properties, and CuO₂, where we list the benefits of their applications in TiO₂ presence above light-induced systems. rGO-TiO₂ and CuO₂-TiO₂ Catalysts have shown improved photocatalytic efficiency when compared to pure TiO₂, as they minimize electronic recombination effects and can increase the visible light absorption for excitation. In this sense, it is proposed that rGO-CuO₂-TiO₂ structures may be

even more beneficial, mainly why presenting the excellent characteristics of each material in a single heterostructure, the synergistic effect in photosystems would be even greater.

KEYWORDS: TiO₂, Copper, rGO

1 | GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO)

Grafeno é um material bidimensional com estrutura similar a um favo de mel, o termo se refere a única camada de grafite, com átomos de carbono sp² hibridizados dispostos em uma rede hexagonal, como demonstrado na **Figura 1**, e orbitais π parcialmente preenchidos acima e abaixo do plano da folha (MEHL *et al.*, 2014). Muitas vezes o termo grafeno é utilizado tanto para grafeno monocamadas, bicamadas ou até poucas camadas (menor que 10), tendo propriedades completamente distintas do grafite (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Com a espessura de uma única camada de átomos de carbono o grafeno é o material mais fino conhecido, sendo impermeável aos gases, e mais forte que o aço (módulo de Young de ~ 1 TPa) (LEE *et al.*, 2008). Além disso, a condutividade térmica do grafeno em temperatura ambiente (~5.000 W m⁻¹ K⁻¹) rivaliza com os valores reportados para nano tubos de carbono, além de ser melhor condutor térmico que o diamante. Sendo um material formado por uma única camada, o grafeno também possui uma elevada área de superfície com um valor teórico de 2630 m²g⁻¹ (NAIR *et al.*, 2008), sendo praticamente transparente, absorvendo apenas 2,3% de luz branca. O grafeno também demonstrou uma boa capacidade de dobra, recuperando as propriedades elétricas após ser flexionado (KIM *et al.*, 2011). Porém a propriedade que mais chama a atenção é incrível mobilidade de carga do material com valores acima de 2x10⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹, fazendo deste um excelente condutor de eletricidade, e tamanha condutividade é devido à alta velocidade de Fermi dos elétrons (V_F) de aproximadamente 1x10⁶m s⁻¹ (DU *et al.*, 2008).

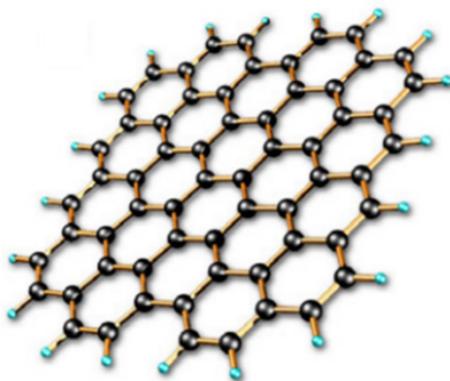


Figura 1 - Representação esquemática da organização estrutural molecular do grafeno. Fonte: Adaptado de (ZARBIN *et al.*, 2013).

Devido as excelentes propriedades apresentadas por esse material carbonáceo, existe um interesse muito grande no desenvolvimento de rotas para obtenção do grafeno que possam ser reprodutíveis, economicamente viáveis, alto rendimento e pureza (MEHL *et al.*, 2014). O grafeno pode ser produzido por esfoliação mecânica de grafite altamente ordenado, por crescimento epitaxial, deposição química de vapor (CVD) e redução do óxido de grafeno (THAKUR & KARAK, 2015), sendo os três primeiros capazes produzir grafeno com elevada pureza e excelentes propriedades como mencionadas no parágrafo acima, já o grafeno obtido do GO tem as propriedades reduzidas devido a presença de grupos funcionais de oxigênio e defeitos residuais que alteram a estrutura do plano de carbono (HUH *et al.*, 2011), não sendo adequado denominar como grafeno o material proveniente de GO e sim óxido de grafeno reduzido (rGO), ou grafeno funcionalizado. Como vantagem o grafeno modificado a partir de GO poder ser fabricado com matéria prima barata, por métodos químicos econômicos e com alto rendimento (EDWARDS & COLEMAN, 2013).

GO foi primeiramente reportado em 1840 por Schafhaeuel e hoje em dia é fabricado principalmente pelo método desenvolvido por Hummers em 1958 (HUMMERS & OFFEMAN, 1958) onde a oxidação do grafite a óxido de grafite é realizada pelo tratamento livre de água utilizando mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio, além das diversas modificações que o método veio a sofrer e que tem sido proposta ao longo dos anos (ROMERO *et al.*, 2018).

As etapas para produção de rGO são basicamente três (**Figura 2**), onde o grafite é oxidado a óxido de grafite ($\sim\text{C}_6\text{O}_2\text{H}$) e os átomos de carbono sp^2 são oxidados gerando carbono hibridizados sp^3 devido a adição dos grupos oxigenados. O KMnO_4 oxida o grafite alterando a coloração da reação de verde para marrom escuro, sendo o Mn_2O_7 seletivo na reação a ligações duplas alifáticas em relação as ligações duplas aromáticas. Devido a presença dos grupos oxigenados o óxido de grafite se torna mais hidrofílico, possuindo grupos epóxidos e hidroxilas no plano basal e carbonilas e carboxilas nas bordas (YAN *et al.*, 2016). Após o óxido de grafite ser misturado a água e então ser ultrasonificado a estrutura tridimensional se desfaz devido ao rompimento das ligações de van der Waals, obtendo então Óxido de grafeno (GO).

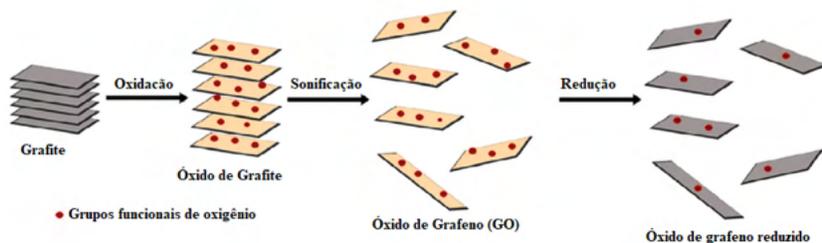


Figura 2 - Prepara do rGO a partir do grafite (adaptado de Thakur & Karak 2015).

A condutividade do grafeno depende principalmente da rede conjugada de longo alcance, logo a funcionalização por grupos oxigenados quebra esta estrutura reduzindo a mobilidade de cargas fazendo do GO um material isolante. Portanto a redução do GO a rGO não se refere apenas a remoção dos grupos oxigenados, mas sim a recuperação da condutividade elétrica e outras propriedades do grafeno, onde a hibridizações do tipo sp^3 são removidas (VOIRY *et al.*, 2016).

O GO então pode passar por tratamentos químicos ou térmicos com o intuito de produzir rGO, que restaura a condutividade elétrica e hidrofobicidade do material para ser utilizado como material condutor. Os principais métodos de redução são por redução química, micro-ondas, solvotérmica, eletroquímica e redução térmica (LONKAR *et al.*, 2019; SALEEM *et al.*, 2018).

A redução química é realizada normalmente em temperatura ambiente ou aquecimento moderado, sendo a hidrazina o reagente químico mais comumente utilizado para redução. A redução por hidrazina e seus derivados como dimetil-hidrazina, é adquirida adicionando os reagentes diluídos em suspensão aquosa de GO, o que resulta em nano folhos de rGO devido ao aumento da hidrofobicidade. Quando seco, um pó preto eletricamente condutivo com razão C/O em cerca de 10 (GAO *et al.*, 2009). Sendo relatados valores de C/O na ordem de 12,5 e condutividade de aproximadamente 100 s/cm (FERNANEZ-MERINO *et al.*, 2009).

Outros reagentes utilizados são os hidretos metálicos, como o borohidreto de sódio ($NaBH_4$), sendo um redutor bastante forte podendo ser até mais efetivo que a hidrazina, principalmente em relação a redução das espécies $C=O$, mas com eficiência mais baixa que os grupos epóxidos e carboxílicos (AUNKOR *et al.*, 2016). Entretanto tanto hidrazina, como borohidreto de sódio são extremamente corrosivos, inflamáveis e tóxicos (YAN *et al.*, 2016). Por isso nos últimos anos tem havido um interesse crescente no desenvolvimento de agentes redutores amigáveis ao meio ambiente como a vitamina C (FERNANDEZ-MERINO *et al.*, 2010), ureia (KUMAR *et al.*, 2019), ácido ascórbico (WANG *et al.*, 2017), aminoácidos (PHAM *et al.*, 2011), extratos de cebola (KUMAR *et al.*, 2019), espinafre e cravo (SURESH *et al.*, 2015b) e açúcar reduzida (KIM *et al.*, 2011) foram propostos como agentes redutores não tóxicos.

O estudo do Fernandez-Merino *et al.*, (2010) merece destaque, porque ao utilizar vitamina C como agente redutor obteve uma razão C/O de 12.5 e condutividade de 77s/cm, comparáveis aos resultados obtidos com hidrazina. Apesar do apelo ambiental e dos métodos serem baratos, não tóxicos e de baixo custo, o rGO tem baixa solubilidade em água e solventes orgânicos, podendo se aglomerar, devendo usar polímeros e surfactantes que afetam as propriedades dos materiais (YAN *et al.*, 2016).

Outro método que se mostra promissor para redução de GO é o método eletroquímico, realizado em uma célula eletroquímica em solução tampão a temperatura ambiente, muito utilizado para fabricação de bio-sensores, capacitores e células químicas (LI *et al.*, 2018).

O filme de GO primeiramente é depositado em um substrato (vidro, plástico, polímeros, etc.) e um eletrodo inerte é colocado para ocorrer a redução eletroquímica. RAMESHA & SAMPATH, (2009) descobriram que a redução de GO se inicia em 0,6 V e atinge a redução máxima em 0,87 V, enquanto SHAO *et al.*, (2010) determinaram que a redução máxima se deu em 0,75 V. A grande vantagem do método é evitar o uso de redutores químicos e altas temperaturas de redução.

O método solvotérmico é realizado em recipiente vedado, de modo que o solvente possa ser levado a temperaturas acima do ponto de ebulição e com acentuado aumento na pressão. É, portanto, um processo hidrotérmico, onde a água é superaquecida para desempenhar o papel de agente redutor, oferecendo uma rota alternativa e ambientalmente amigável (LI *et al.*, 2018 e YAMAGUCHI *et al.*, 2016). Também pode ser um método utilizado em conjunto com outro método de redução, LEO *et al.*, (2017) primeiramente reduziu o GO pelo método hidrotérmico em uma autoclave a temperatura de 100°C por 12 horas e posteriormente reduziu novamente utilizando N₂H₄ e HI, como método solvotérmico. Os autores relatam que a razão C/O passou de 1,7 para 11, após processo hidrotérmico, e após o processo químico com HI a razão aumentou para 14.

2 | COMPÓSITOS DE GRAFENO PARA PRODUÇÃO DE CATALISADORES

O papel do composto rGO-semicondutor é atuar como mediador para melhorar o desempenho fotocatalítico dos semicondutores. Foi demonstrado que ao modular a razão do carbono hibridizado sp²-sp³, as propriedades eletrônicas das espécies de rGO podem ser ajustadas de isolante para semicondutor ou semi-metal, o que permite sua utilização como material fotoativo (YE *et al.*, 2014).

Os grupos oxigenados polares em GO tornam este um composto negativamente carregado e hidrofílico em muitos solventes, especialmente a água. Para retirada dos grupos funcionais é necessário tratamento térmico ou químico resultando em rGO, que é extremamente hidrofóbico devido seu baixo conteúdo de oxigênio, possuindo excelente condutividade elétrica o que favorece a mobilidade de cargas (WANG *et al.*, 2017). GO e rGO tem *band gap* sintonizável variando entre 2.4 a 4.3 eV, além de grande área de superfície específica (OPUKO *et al.*, 2017). A combinação de compostos de grafeno com fotocatalisadores de *band gap* larga tem provado ser uma abordagem promissora para aumentar a atividade de absorção de luz visível, diversos compostos baseados em rGO foram propostos na literatura para aplicações fotocatalíticas, seja na degradação de contaminantes (XU *et al.*, 2019), redução de reagentes químicos (SHI *et al.*, 2019) e produção de H₂ por eletrofotocatálise (SHI *et al.*, 2019; AHMED *et al.*, 2019).

O rGO serve como um fotosensibilizador para os catalisadores. YANG & XU (2013) propuseram que são necessários três princípios básicos para observar o papel de fotosensibilizador exato do rGO sob luz visível: (I) para os compostos rGO-semicondutores

sob irradiação de luz visível, o semicondutor por si só não é capaz de ter sua *band gap* fotoexcitada; (II) se a interação interfacial entre o rGO e o semicondutor for alcançada, a vida útil dos portadores de carga e a eficiência de transferência através da interface entre o rGO e semicondutor será melhorada; (III) devem ser escolhidas as reações adequadas que não só devem evitar o efeito de fotossensibilização auto induzido (por exemplo, fotossensibilização de corante orgânico), mas que também possam eficazmente capturar os elétrons fotogerados da excitação do rGO no rGO-semicondutor.

A incorporação de rGO no catalisador também minimiza os custos do catalisador uma vez que diminui a quantidade de metais nobres utilizados como Pt, Pd e Au (SHINDE *et al.*, 2018), sendo um dos papéis mais importantes das nanoestruturas de carbono atuar como suporte de catalisadores metálicos devido a sua estrutura bidimensional tipo esteira capaz de promover excelente dispersão de nanopartículas de metal, maximizando a área de superfície do catalisador acessíveis as reações químicas (TAN *et al.*, 2019).

Ao implementar compostos de grafeno pode-se aumentar a reciclabilidade dos catalisadores, facilitando a separação, recuperação e conseqüentemente reduzir o custo global do processo (GUO *et al.*, 2014). As estruturas 3D de compostos de grafeno a partir de GO apresentam propriedade hidrofóbicas que facilitam a reciclagem. QIU *et al.* (2014) ao utilizar TiO_2/rGO -3D para degradar o corante alaranjado de metila percebeu que após cinco ciclos o catalisador ainda se manteve fotoativo sendo facilmente separado da solução após o processo. Outra vantagem dessas estruturas tridimensionais é a inibição da agregação das partículas e o controle de crescimento. FAN *et al.* (2015) preparam uma estrutura 3D de rGO a partir GO fabricado pelo método de Hummers e relatam que as nanopartículas AgBr foram uniformemente distribuídas pela estrutura, levando a um aumento de sítios de adsorção e reações fotocatalíticas, inibindo agregação e supercrescimento das partículas. As propriedades de rGO podem variar muito dependendo de seu tamanho e dimensão, que inevitavelmente influencia a maneira de interação entre catalisador e rGO. Foi demonstrado que a dimensão afeta principalmente a transferência de carga por sua interface (YANG *et al.*, 2015 e ZHU *et al.*, 2019); onde grandes dimensões acarretam em baixo efeito sinérgico o que limita o transporte das cargas fotogeradas.

A recombinação eletrônica nos semicondutores é definitivamente o maior entrave dos materiais semicondutores, que limitam seu desempenho fotocatalítico, a excelente condutividade e mobilidade dos elétrons em rGO tornam o mesmo um excelente candidato para o acoplamento com semicondutores para melhorar a separação das cargas e comportamento de transporte dos fotocatalisadores (YU *et al.*, 2018; TAN *et al.*, 2019). Os resultados obtidos nos trabalhos têm mostrado que rGO é um substituto promissor para metais nobres na produção de H_2 (SHINDE *et al.*, 2018).

3 | A IMPORTÂNCIA DO COBRE NA PRODUÇÃO DE CATALISADORES

O cobre (Cu) é um metal de transição que apresenta características fotoquímicas interessantes, sendo então que o Cu e seus complexos vêm recebendo atenção considerável principalmente pela sua capacidade de aplicação em sistemas induzidos pela luz, como em processos fotocatalíticos de degradação de compostos orgânicos e produção de hidrogênio através da água. (PARIA *et al.*, 2014). Os compostos de cobre, como o dióxido de cobre (Cu₂O) tem sido aplicado como material foto elétrodo atrativo para a produção de hidrogênio, porque o Cu₂O é um semicondutor do tipo p com band gap estreita (1,9-2,2 eV), do qual a banda de condução e a banda de valência estão próximas do potencial de redução e oxidação para a divisão da água (BABU *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2016).

Em comparação com outros metais nobres como ouro, platina e a prata, o Cu se destaca por ser um material muito mais abundante na crosta terrestre que os outros metais mencionados; sendo que seu valor comercial é muitíssimo menor. Além disso, por se localizar no mesmo grupo da tabela periódica que o ouro e a prata, o Cu tem propriedades de configuração eletrônica e de estrutura atômica muito semelhantes (JANCZAREK *et al.*, 2017).

Processos fotocatalíticos realizados com semicondutores originais acabam exibindo algumas limitações como a recombinação eletrônica do par elétron-lacuna fotogerado, e também a baixa absorção de radiação do espectro solar. A incorporação de espécies capazes de promover a separação de cargas pode resultar na melhoria da eficiência do sistema fotocatalítico. Por exemplo, uma estratégia bem aceita para superar as deficiências do TiO₂ quanto a não ativação sobre luz visível é através da sensibilização deste semicondutor com um dopante ou fotocatalisador de banda estreita para a construção de heteroestruturas. A adição de cobre já é uma alternativa utilizada para vencer as características do TiO₂ puro de absorção apenas da radiação UV (*band gap* 3.0 – 3.2 eV), e alta recombinação eletrônica (CLARIZIA *et al.*, 2014; JANCZAREK *et al.*, 2017). Uma vez que o co-catalisador se encontra na superfície do semicondutor, acredita-se que a estrutura formada atua como uma armadilha de elétrons, diminuindo significativamente a reação indesejada de recombinação entre o par elétron-lacuna fotogerado (CLARIZIA *et al.*, 2014). A reação de recombinação eletrônica na superfície do TiO₂ é responsável pela diminuição da sua eficiência fotocatalítica, pois uma vez recombinados, essas cargas não estarão mais disponíveis para reação, desfavorecendo cineticamente as reações de redução da água ou de protonação iônica.

Logo, a importância da utilização de co-catalisadores surge através do favorecimento das etapas reacionais de oxidação/redução, onde eles atuam diretamente como sítios catalíticos para essas reações, ou então promovendo o transporte e a separação efetiva de cargas (CLARIZIA *et al.*, 2014).

Segundo MOR *et al.* (2008) a sensibilização de catalisadores de TiO₂ do tipo *n* com

materiais ativos do tipo p , tais como Pt, Cu, CuInSe₂ ou Cu₂O é uma forma eficiente de fabricar catalisadores à base de TiO₂ com absorção prolongada na atividade fotocatalítica no espectro visível. A separação dos pares fotoinduzidos de lacunas-eletrons ($h-e$) pode ser acelerada pela diferença de potencial na interface $p-n$ da heterojunção. Além disso, o semiconductor dopado com abertura de banda estreita pode facilitar a absorção no visível. O Cu₂O com band gap de 2.0 eV é não tóxico e relativamente barato devido à abundância natural de cobre na natureza. A banda de condução (CB) e a banda de valência (VB) de Cu₂O situa-se acima das de TiO₂ (HALIALILOU *et al.*, 2021), facilitando a separação dos pares $h-e$ ao mesmo tempo. Contudo, os nanomateriais de TiO₂ sensibilizados com Cu₂O relatados na literatura não podem oferecer uma morfologia controlável ou arquiteturas $p-n$ heterojuncionais bem concebidas (QIAN *et al.*, 2016). Dessa forma, continua a ser um desafio fabricar heterojunções na forma bulk. Com a promessa de que as matrizes de nanotubos de TiO₂ podem fornecer um ambiente heterogéneo durante o processo electroquímico para o crescimento do cristal devido à estrutura física uniforme. YANG *et al.* (2010) incorporou com sucesso nanofios ultrafinos de Cu₂O na superfície superior e nanopartículas compactas de Cu₂O nas paredes internas dos TiO₂ NTs, empregando uma técnica simples de anodização up/down para oxidar os TiO₂ NTs de Cu₀ carregados. O catalisador de heterojunção Cu₂O/TiO₂ *bulk* resultante foi composto por duas formas condutoras de carga, Rede de Cu₂O para lacunas e TiO₂ NTs para electrons. No trabalho, os autores perceberam uma melhora na atividade fotocatalítica na degradação do contaminante p-nitrofenol, sendo resultado superior em duas vezes superior ao NTs de TiO₂ puros.

Em trabalhos anteriores, como de XU *et al.* (2016) que demonstrou que TiO₂ modificado com nanopartículas Cu₂O pode expandir significativamente a sua gama de espectros de absorção. Contudo, a baixa área interfacial entre diferentes semicondutores influencia diretamente a eficiência de separação dos elétrons lacunas fotogerados, onde a melhora da área interfacial de heterocompostos pode se tornar uma forma viável de melhorar ainda mais a eficiência de conversão fotocatalítica

Assim o grafeno apresenta uma excelente função de ligação para diferentes nanopartículas semicondutoras, o que facilita o seu contacto interfacial e a transmissão dos pares eletrônicos fotogerados (FAN *et al.*, 2016). No entanto, é difícil fazer com que o grafeno se disperse bem na água devido à sua hidrofobicidade superficial, pelo que o grafeno raramente tem sido utilizado na preparação de material composto, especialmente em solução aquosa. O óxido de grafeno (GO) com ricos grupos hidrofílicos suscitou preocupação na síntese de materiais compostos pela sua elevada dispersão em água, o que oferece uma oportunidade para a fabricação de heteroestruturas baseadas em GO (BABU *et al.*, 2019). Embora a condutividade de GO seja relativamente má, o óxido de grafeno reduzido (RGO) como estado intermédio entre o grafeno e GO tem as mesmas propriedades com o grafeno, o que confere ao RGO uma ampla aplicação (TOH *et al.*, 2014). Dessa forma, a introdução de compostos de cobre e RGO pode quebrar a limitação

de TiO_2 , assim como estruturas de $\text{TiO}_2\text{-Cu}$, seja para a produção de hidrogênio por quebra da molécula de água, assim como fotoredução de CO_2 .

REFERENCIAS

AHMED, Jahangeer *et al.* rGO supported NiWO_4 nanocomposites for hydrogen evolution reactions. **Materials Letters**, v. 240, p. 51-54, 2019.

ALAM, Syed Nasimul; SHARMA, Nidhi; KUMAR, Lailesh. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). **Graphene**, v. 6, n. 1, p. 1-18, 2017.

AUNKOR, M. T. H. *et al.* The green reduction of graphene oxide. **Rsc Advances**, v. 6, n. 33, p. 27807-27828, 2016.

BABU, Sundaram Ganesh *et al.* Synergistic effect of sono-photocatalytic process for the degradation of organic pollutants using $\text{CuO-TiO}_2/\text{rGO}$. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 50, p. 218-223, 2019.

CLARIZIA, Laura *et al.* Copper modified- TiO_2 catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 16812-16831, 2014.

DU, Xu *et al.* Approaching ballistic transport in suspended graphene. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 8, p. 491-495, 2008.

EDWARDS, Rebecca S.; COLEMAN, Karl S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38-51, 2013.

FAN, Weiqiang *et al.* Fabrication of $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterostructure for photoelectrochemical hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 7-15, 2016.

FERNÁNDEZ-MERINO, María Jesús *et al.* Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426-6432, 2010.

GAO, Xingfa; JANG, Joonkyung; NAGASE, Shigeru. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 832-842, 2010.

GUO, Xiaoning *et al.* Copper nanoparticles on graphene support: an efficient photocatalyst for coupling of nitroaromatics in visible light. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 7, p. 1973-1977, 2014.

HAJIALILOU, E.; ASGHARZADEH, H.; ASL, Sh Khameneh. $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ternary hybrid for high-performance photoelectrochemical applications. **Applied Surface Science**, v. 544, p. 148832, 2021.

HUMMERS, J. R., & OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80(6), 1339-1339, 1958).

JANCZAREK, Marcin; KOWALSKA, Ewa. On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems. **Catalysts**, v. 7, n. 11, p. 317, 2017.

KIM, Young-Kwan; KIM, Mi-Hee; MIN, Dal-Hee. Biocompatible reduced graphene oxide prepared by using dextran as a multifunctional reducing agent. **Chemical communications**, v. 47, n. 11, p. 3195-3197, 2011.

KUMAR, Sumeet *et al.* Onion juice assisted green reduction of graphene oxide with tunable structural and optical properties: effect of onion juice concentration and reaction temperature. **Adv. Mater. Lett.**, v. 10, n. 1, 2019.

LEE, Changgu *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **science**, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.

LEO, I. Murillo *et al.* Influence of the reduction of graphene oxide (rGO) on the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrid systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p. 13691-13703, 2017.

LI, Bo; YU, Airmin; LAI, Guosong. Self-assembly of phenoxyl-dextran on electrochemically reduced graphene oxide for nonenzymatic biosensing of glucose. **Carbon**, v. 127, p. 202-208, 2018.

LONKAR, Sunil P.; PILLAI, Vishnu; ABDALA, Ahmed. Solvent-free synthesis of ZnO-graphene nanocomposite with superior photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 465, p. 1107-1113, 2019.

MEHL, Hiany *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, p. 1639-1645, 2014.

MOR, Gopal K. *et al.* p-Type Cu–Ti–O nanotube arrays and their use in self-biased heterojunction photoelectrochemical diodes for hydrogen generation. **Nano Letters**, v. 8, n. 7, p. 1906-1911, 2008.

NAIR, Rahul Raveendran *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. **Science**, v. 320, n. 5881, p. 1308-1308, 2008.

NOVOSELOV, Kostya S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

OPOKU, Francis *et al.* Recent progress in the development of semiconductor-based photocatalyst materials for applications in photocatalytic water splitting and degradation of pollutants. **Advanced Sustainable Systems**, v. 1, n. 7, p. 1700006, 2017.

PARIA, S., & Reiser, O. Copper in photocatalysis. *ChemCatChem*, 6(9), 2477–2483. doi: 10.1002/cctc.201402237, 2014.

PHAM, Tuan Anh *et al.* One-step reduction of graphene oxide with L-glutathione. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1-3, p. 543-548, 2011.

QIAN, Yajie *et al.* Perfluorooctanoic acid degradation using UV–persulfate process: modeling of the degradation and chlorate formation. **Environmental science & technology**, v. 50, n. 2, p. 772-781, 2016.

QIU, Yang *et al.* Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications. **Carbon**, v. 72, p. 215-223, 2014.

RAMESHA, Ganganahalli K.; SAMPATH, Srinivasan. Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ Raman spectroelectrochemical study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 7985-7989, 2009.

ROMERO, A. *et al.* Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 203, p. 284-292, 2018.

SALEEM, Hareema; HANEEF, Mobeen; ABBASI, Hina Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 204, p. 1-7, 2018.

SHAO, Yuyan *et al.* Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 743-748, 2010.

SHI, Ya-Cheng *et al.* One-step hydrothermal synthesis of three-dimensional nitrogen-doped reduced graphene oxide hydrogels anchored PtPd alloyed nanoparticles for ethylene glycol oxidation and hydrogen evolution reactions. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 504-513, 2019.

SHINDE, Yogesh *et al.* Decoration of Pt on the metal free RGO-TiO₂ composite photocatalyst for the enhanced photocatalytic hydrogen evolution and photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutant β blocker. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 8, p. 4015-4027, 2018.

SURESH, D. *et al.* Clove extract mediated facile green reduction of graphene oxide, its dye elimination and antioxidant properties. **Materials Letters**, v. 142, p. 4-6, 2015.

TAN, Hui Ling *et al.* Decorating platinum on nitrogen-doped graphene sheets: control of the platinum particle size distribution for improved photocatalytic H₂ generation. **Chemical Engineering Science**, v. 194, p. 85-93, 2019.

THAKUR, Suman; KARAK, Niranjan. Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review. **Carbon**, v. 94, p. 224-242, 2015.

TOH, Shaw Yong *et al.* Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 422-434, 2014.

VOIRY, Damien *et al.* High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. **Science**, v. 353, n. 6306, p. 1413-1416, 2016.

WANG, Jiabin; SALIHI, Elif Caliskan; ŠILLER, Lidija. Green reduction of graphene oxide using alanine. **Materials Science and Engineering: C**, v. 72, p. 1-6, 2017.

XU, Pingfan *et al.* Z-Schemed WO₃/rGO/SnIn₄S₈ sandwich nanohybrids for efficient visible light photocatalytic water purification. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 187, 2019.

XU, Xu *et al.* Synthesis of Cu₂O octadecahedron/TiO₂ quantum dot heterojunctions with high visible light photocatalytic activity and high stability. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 1, p. 91-101, 2016.

YAMAGUCHI, Natália Ueda; BERGAMASCO, Rosângela; HAMOUDI, Safia. Magnetic MnFe_2O_4 -graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 391-402, 2016.

YANG, Min-Quan; XU, Yi-Jun. Basic principles for observing the photosensitizer role of graphene in the graphene-semiconductor composite photocatalyst from a case study on graphene-ZnO. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 42, p. 21724-21734, 2013.

YE, Lin *et al.* Facile one-pot solvothermal method to synthesize sheet-on-sheet reduced graphene oxide (rGO)/ ZnIn_2S_4 nanocomposites with superior photocatalytic performance. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 5, p. 3483-3490, 2014.

YU, Xin *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Sn_3O_4 nanosheet/rGO planar heterostructure for efficient photocatalytic hydrogen generation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 227, p. 470-476, 2018.

ZARBIN, Aldo JG; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

ZHU, Rongshu *et al.* Z scheme system $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{rGO}/\text{BiVO}_4$ for hydrogen generation from water splitting and simultaneous degradation of organic pollutants under visible light. **Renewable Energy**, v. 139, p. 22-27, 2019.

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE FORMAÇÃO ESTIMADAS PARA ÉSTERES DE BIODIESEL USANDO SOFTWARE DE QUÍMICA QUÂNTICA GAUSSIAN E O MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO DE CONSTANTINO E GANI

Data de aceite: 01/01/2022

Erich Potrich

Universidade do Estado do Amapá (UEAP)
Macapá-AP

Larissa Souza Amaral

Universidade do Estado de Minas Gerais
(UEMG)
Frutal - MG

Fernando Augusto Pedersen Voll

Universidade Federal do Paraná (UFPR)
Curitiba – PR

Vladimir Ferreira Cabral

Universidade Estadual de Maringá (UEM)
Maringá - PR

Lúcio Cardozo Filho

Universidade Estadual de Maringá (UEM)
Maringá – PR

RESUMO: Pesquisas mais recentes tem se focado no estudo de melhorar a produção de biodiesel. No entanto, é necessário um conhecimento das propriedades termodinâmicas dos componentes de reação. Neste trabalho, a entalpia da formação e a energia livre de Gibbs de formação para ésteres de metil a pentil foram calculadas utilizando-se o software de química quântica Gaussian (modelo B3LYP/6-31G(d,p)) e o método de contribuição de grupo de Constantinou e Gani (MCG). Os parâmetros de correção, que são uma função do tamanho da cadeia molecular de 26 moléculas, foram

necessários para extrapolar os resultados para moléculas maiores de interesse. O desvio médio entre os valores experimentais e calculados por Gaussian foi de 0,723% para a entalpia e 1,087% para Gibbs, enquanto para MCG, foi de 1,324% e 2,540%, respectivamente. Por meio do ajuste, foram estimadas as propriedades de 23 ésteres amplamente utilizadas na produção de biodiesel, que serão utilizadas para calcular dados de equilíbrio e reacionais de novos catalisadores.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel; Entalpia de formação; Energia livre de Gibbs de formação; Química quântica; Métodos de contribuição de grupo.

ABSTRACT: More recent research has focused on the study of improving biodiesel production. However, a knowledge of the thermodynamic properties of the reaction components is necessary. In this work the enthalpy of formation and Gibbs free energy of formation for methyl to pentyl esters were calculated using the Gaussian quantum chemistry software (model B3LYP/6-31G(d,p)) and the group contribution method of Constantinou and Gani (MCG). Correction parameters, which are a function of the molecular chain size of 26 molecules, were required to extrapolate the results to larger molecules of interest. The mean deviation between the experimental and calculated values by Gaussian was 0.723% for enthalpy and 1.087% for Gibbs, whereas for MCG, it was 1.324% and 2.540%, respectively. By means of the adjustment, the properties of 23 esters widely used in biodiesel production were estimated, which will be used to calculate equilibrium and reactional data of new

catalysts.

KEYWORDS: Biodiesel; Enthalpy of formation; Gibbs free energy of formation; Quantum chemistry; Group contribution method.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de biodiesel, sendo os EUA o maior produtor e a Indonésia na vice liderança. Em 2020, o Brasil produziu 6,43 milhões de m³ de biodiesel, 9% a mais do que produziu no ano anterior. No início do ano de 2021 era usado a mistura de 12% de biodiesel e 88% de diesel, o B12, chegando a ficar B13 em março de 2021. Contudo, devido ao alto valor do óleo de soja, que a principal matéria-prima do biodiesel, a porcentagem de biodiesel no diesel caiu para 10% no último bimestre de 2021. Só que há a perspectiva de se chegar em B15 no ano de 2023 e, talvez, até no B30 em 2030. (ANP, 2021).

O biodiesel é um éster de ácido graxo obtido da reação química entre um óleo ou gordura (triglicerídeos), de origem vegetal e animal, respectivamente, e um álcool na presença de um catalisador (reação de transesterificação), cujo subproduto é o glicerol. Sendo os principais óleos utilizados os de soja, mamona, dendê e de girassol. Já o álcool, geralmente é primário e de cadeia curta, como o metanol e o etanol. O biodiesel também pode ser obtido com a esterificação de ácidos graxos livres com álcoois. (Bucalá *et al.*, 2006)

Um procedimento importante para o entendimento e melhoramento de reações reversíveis (como a esterificação de ácidos graxos livres) é o cálculo do equilíbrio químico e de fases do sistema, sobre diversas condições operacionais. O cálculo de equilíbrio químico requer informações dos compostos envolvidos na reação, tais como a entalpia de formação e a energia livre de Gibbs de formação. Estas propriedades termodinâmicas não estão atualmente disponíveis na literatura para um grande número de moléculas de ésteres de cadeia longa.

A entalpia de formação e a energia livre de Gibbs de formação podem ser estimadas usando a teoria da química quântica. Tais aplicações estão disponíveis em programas computacionais como o Gaussian 03W (Liu *et al.*, 2004; Osmont *et al.*, 2007). Esse programa trabalha na resolução das equações de onda de Schrödinger. Como a resolução das equações de onda é muito complicada, o programa utiliza várias simplificações e, conseqüentemente, correções para minimizar os erros obtidos com as aproximações utilizadas. Cada tipo de simplificação e de correção corresponde a um modelo diferente na resolução da equação. Os modelos computacionais consistem de um método de cálculo e pelas características particulares do mesmo (conjunto de base).

Os métodos de DFT (baseados na teoria do funcional da densidade) são formados por uma palavra-chave que identifica o tipo de potencial de troca e outra que identifica o potencial de correlação. O método B3LYP, ao qual se dará ênfase neste trabalho,

pertencente ao grupo dos DFT, identifica os métodos de gradiente da troca exata de Hartree-Fock (métodos ACM, adiabaticallycoupled-functionals). (GAUSSIAN, 2009)

O conjunto de base utilizado é 6-31G, que é uma base split-valence p-q1G, juntamente com o complemento (d,p), onde “d” agrega funções de polarização nos átomos principais e “p” agrega funções nos átomos de hidrogênio. O modelo B3LYP/6-31G(d,p) foi citado nos trabalhos de Osmont *et al.* (2007) e Liu *et al.* (2004), onde apresentou bons resultados.

Outro método para estimar a entalpia de formação e a energia livre de Gibbs de formação é o método de contribuição de grupo. Este método tem como princípio que as propriedades das estruturas dos componentes químicos são sempre as mesmas, independentemente do tipo da molécula. Prevê propriedades de componentes puros e misturas utilizando propriedades do grupo ou átomo, reduzindo drasticamente o número de dados necessários à estimativa.

Santander *et al.* (2012) e Arvelos *et al.* (2014) compararam inúmeros métodos de contribuição de grupo para estimar propriedades triglicerídeos e éster. Ambos os trabalhos concluíram que o método de Constantinou e Gani (Constantinou e Gani, 1994), utilizado neste trabalho, apresentou um dos melhores resultados para o cálculo da termodinâmica de propriedades de formação.

O presente trabalho tem como objetivo principal o cálculo da entalpia de formação e da energia livre de Gibbs de formação de ésteres de cadeia longa (biodiesel), cujos valores não estão disponíveis na literatura. As moléculas de biodiesel estimadas derivam da reação de transesterificação entre os cinco grandes álcoois (metanol, etanol, n-propanol, n-butanol e n-pentanol) e os cinco principais ácidos graxos (ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico). Todos os dados termodinâmicos utilizados nesta pesquisa estão no estado de ideal gás à 298,15 K e 1 atm. Os cálculos são realizados utilizando-se o software de química quântica Gaussian 03W e o método de contribuição de grupo de Constantinou e Gani. Como os resultados obtidos pelas duas metodologias não são numericamente satisfatórios, este trabalho também visa ajustar, por meio de parâmetros de correção, os valores estimados.

MATERIAIS E MÉTODOS

O passo inicial foi o desenho das moléculas. Ao todo, foram construídas 49 estruturas moleculares de ésteres de ácidos graxos, moléculas de peso molecular entre 60,05 g/mol (metanoato de metila - $C_2H_4O_2$) e 354,61 g/mol (esterato de pentila - $C_{23}H_{46}O_2$). O programa utilizado para a construção de estruturas moleculares foi Ovogadro 0.9.8 (Hanwell *et al.*, 2012). Optou-se por projetá-las com geometria planar e na conformação trans para ter um padrão entre as estruturas das moléculas para a posterior determinação dos parâmetros de correção.

Após serem projetadas, as moléculas foram submetidas ao CENAPAD (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo) via SSH, programa utilizado para acessar outro computador utilizando uma rede. Os cálculos foram realizados em um único processador de 8 GB de RAM no ambiente SGI. O sistema SGI Altix 1350 / Altix 450 instalado no CENAPAD-SP tem 174 CPUs Intel Itanium2 (278 cores), 866 GB de RAM, tecnologia NUMAFlex Generation 4, interconexão Infiniband e sistema de armazenamento SGI TP9300 com 43 TB. A capacidade de processamento teórico do sistema é de 1,5 TFLOPS. A versão do software Gaussian disponível neste ambiente é a Gaussian 03W.

Em primeiro lugar, para realizar os cálculos de interesse, os átomos elementares que formam as moléculas (C, H e O) também foram submetidos no Gaussian. Os dados obtidos do Gaussian, através de cálculos de otimização da geometria e frequência, são energia eletrônica, correção de entalpia e correção de energia livre de Gibbs. Com os dados obtidos dos átomos elementares e das moléculas de interesse, a atomização e a atomização da energia livre de Gibbs são calculadas pelas Equações 1 e 2 (Liu *et al.*, 2004):

$$\Delta H_{atom}^o(mol) = [E^{el}(Mol) + H^{therm}(Mol)] - nC[E^{el}(C) + H^{therm}(C)] - nH[E^{el}(H) + H^{therm}(H)] - nO[E^{el}(O) + H^{therm}(O)] \quad (1)$$

$$\Delta G_{atom}^o(mol) = [E^{el}(Mol) + G^{therm}(Mol)] - nC[E^{el}(C) + G^{therm}(C)] - nH[E^{el}(H) + G^{therm}(H)] - nO[E^{el}(O) + G^{therm}(O)] \quad (2)$$

A entalpia da formação e a energia livre de Gibbs de formação da molécula podem ser escritas em função da entalpia da atomização e da energia livre de Gibbs de atomização da molécula e das enthalpies de formação e as energias livres de Gibbs de formação de cada átomo que compõe a molécula, que pode ser vista nas Equações 3 e 4:

$$\Delta H_f^o(mol) = \Delta H_{atom}^o(mol) + nC. \Delta H_f^o(C) + nH. \Delta H_f^o(H) + nO. \Delta H_f^o(O) \quad (3)$$

$$\Delta G_f^o(mol) = \Delta G_{atom}^o(mol) + nC. \Delta G_f^o(C) + nH. \Delta G_f^o(H) + nO. \Delta G_f^o(O) \quad (4)$$

Dados de entalpia de formação e energia livre de Gibbs de formação de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio são necessários para a resolução das Equações 3 e 4. Estes dados estão listados na Tabela 1 como gás ideal a 298,15 K e 1 atm:

Átomo	ΔH_f^0 (298K) (kcal/mol)	(298K) (kcal/mol)
C	171,176	160,327
H	52,061	48,545
O	59,520	55,341

Tabela 1. Valores de entalpia de formação e energia livre de Gibbs de formação de átomos

Os valores obtidos das Equações 3 e 4 não eram quantitativamente adequados, ou seja, os valores não estavam próximos dos valores da literatura. Assim, foi proposta a inserção de três parâmetros de correção de erro para a minimização das funções de erro das Equações 5 e 6 (Liu *et al.*, 2004):

$$Erro(H) = \sum_{i=1}^N \left[(\Delta H_{f, lit}^0(mol) - \Delta H_f^0(mol) - PCL_H - nC.PCC_H - nH.PCH_H)^2 \right] \quad (5)$$

$$Erro(G) = \sum_{i=1}^N \left[(\Delta G_{f, lit}^0(mol) - \Delta G_f^0(mol) - PCL_G - nC.PCC_G - nH.PCH_G)^2 \right] \quad (6)$$

Os parâmetros de correção não foram inseridos em relação ao número de oxigênio, uma vez que todas as moléculas estudadas possuem o mesmo número de oxigênio, que eram 2 oxigênios. Foram utilizados dados de literatura de 26 moléculas para determinar os parâmetros de correção. O processo de minimização das funções objetivas foi realizado no “Solver”, uma ferramenta poderosa na planilha do Microsoft Excel que fornece um meio simples de encaixar funções. Os dados termodinâmicos utilizados para comparação com os valores gaussianos foram encontrados no programa DIADEMA (Rowley *et al.*, 2002).

Após a obtenção dos parâmetros de correção, calculou a entalpia da formação corrigida e a energia livre de formação de Gibbs corrigida pelas Equações 7 e 8, que são valores mais próximos da realidade.

$$\Delta H_{f_c}^0(mol) = \Delta H_f^0(mol) + PCL_H + nC.PCC_H + nH.PCH_H \quad (7)$$

$$\Delta G_{f_c}^0(mol) = \Delta G_f^0(mol) + PCL_G + nC.PCC_G + nH.PCH_G \quad (8)$$

O método de contribuição de grupo de Constantinou e Gani (MCG) utiliza dados tabulados de grupos químicos para estimar propriedades termodinâmicas moleculares. Existem 76 tipos de grupos de primeira ordem e 41 tipos de grupos de segunda ordem. As principais fórmulas utilizadas no método de Constantinou e Gani são as seguintes (Constantinou e Gani, 1994):

Gibbs livre energia de formação (kJ/mol):

$$\Delta G_f^0(mol) = -14,83 + \left[\sum_k N_k(gf1k) + W \sum_j M_j(gf2j) \right] \quad (9)$$

Enthalpy de formação (kJ/mol):

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{mol}) = 10,835 + \left[\sum_k N_k(hf1k) + W \sum_j M_j(hf2j) \right] \quad (10)$$

Onde: N_k é o número de grupos de primeira ordem de tipo K na molécula, e M_j é o número de grupos de segunda ordem do tipo j na molécula.

Nessa metodologia, foram encontrados parâmetros de correção pelas Equações 5 e 6, e novas propriedades corrigidas pelas Equações 7 e 8 foram calculadas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A relação entre os erros obtidos antes e depois do ajuste à entalpia de formação (kcal/mol) de 26 moléculas é mostrada na Tabela 2.

Molécula	Literatura	Gaussian		MCG	
	Entalpia de formação	Valor calculado (% Erro)	Valor ajustado (% Erro)	Valor calculado (% Erro)	Valor ajustado (% Erro)
Metanoato de metila (C2H4O2)	-84,226	-86,265 (2,421)	-84,730 (0,598)	-87,880 (4,338)	-88,538 (5,119)
Etanoato de metila (C3H6O2)	-98,446	-99,217 (0,784)	-97,393 (1,070)	-101,473 (3,075)	-101,769 (3,375)
Propanoato de metila (C4H8O2)	-102,175	-104,930 (2,696)	-102,815 (0,627)	-105,168 (2,929)	-105,101 (2,863)
Butanoato de metila (C5H10O2)	-107,720	-110,060 (2,172)	-107,656 (0,059)	-110,127 (2,235)	-109,697 (1,836)
Decanoato de metila (C11H22O2)	-137,141	-140,890 (2,734)	-136,749 (0,286)	-139,882 (1,999)	-137,276 (0,099)
Dodecanoato de metila (C13H26O2)	-146,343	-151,152 (3,286)	-146,432 (0,061)	-149,800 (2,362)	-146,469 (0,086)
Acrilato de metila (C4H6O2)	-79,589	-72,214 (9,266)	-75,294 (5,396)	-69,371 (12,839)	-76,945 (3,322)
Oleato de metila (C19H36O2)	-149,618	-150,575 (0,640)	-149,312 (0,204)	-152,229 (1,745)	-154,364 (3,172)
Metanoato de etila (C3H6O2)	-92,806	-94,916 (2,273)	-93,091 (0,307)	-92,839 (0,035)	-93,134 (0,354)
Etanoato de etila (C4H8O2)	-106,238	-107,800 (1,471)	-105,686 (0,519)	-106,433 (0,183)	-106,365 (0,120)

Propanoato de etila (C5H10O2)	-110,803	-113,493 (2,428)	-111,089 (0,258)	-110,127 (0,610)	-109,697 (0,998)
Butanoato de etila (C6H12O2)	-116,037	-118,645 (2,248)	-115,952 (0,073)	-115,086 (0,819)	-114,294 (1,502)
Acrilato de etila (C5H8O2)	-81,501	-80,822 (0,834)	-83,612 (2,590)	-74,330 (8,799)	-81,541 (0,050)
Metanoato de propila (C4H8O2)	-97,419	-99,975 (2,623)	-97,861 (0,453)	-97,798 (0,389)	-97,731 (0,320)
Etanoato de propila (C5H10O2)	-111,090	-113,203 (1,902)	-110,799 (0,262)	-111,392 (0,272)	-110,962 (0,115)
Propanoato de propila (C6H12O2)	-115,386	-118,555 (2,746)	-115,862 (0,412)	-115,086 (0,260)	-114,294 (0,947)
Butanoato de propila (C7H14O2)	-120,770	-123,596 (2,340)	-120,613 (0,130)	-120,045 (0,600)	-118,890 (1,556)
Acrilato de propila (C6H10O2)	-86,998	-85,871 (1,295)	-88,372 (1,579)	-79,289 (8,861)	-86,138 (0,989)
Metanoato de butila (C5H10O2)	-102,079	-105,035 (2,896)	-102,632 (0,542)	-102,757 (0,664)	-102,327 (0,243)
Etanoato de butila (C6H12O2)	-116,061	-117,903 (1,587)	-115,210 (0,733)	-116,351 (0,250)	-115,558 (0,433)
Propanoato de butila (C7H14O2)	-120,124	-123,595 (2,889)	-120,612 (0,406)	-120,045 (0,065)	-118,890 (1,027)
Butanoato de butila (C8H16O2)	-125,454	-128,752 (2,629)	-125,480 (0,021)	-125,005 (0,358)	-123,487 (1,568)
Nonanoato de butila (C13H26O2)	-149,852	-154,462 (3,076)	-149,742 (0,073)	-149,800 (0,034)	-146,469 (2,257)
Acrilato de Butila (C7H12O2)	-92,017	-90,921 (1,192)	-93,132 (1,212)	-84,248 (8,443)	-90,735 (1,394)
Metanoato de pentila (C6H12O2)	-107,122	-110,222 (2,894)	-107,529 (0,380)	-107,716 (0,555)	-106,924 (0,185)
Etanonato de pentila (C7H14O2)	-120,736	-123,076 (1,938)	-120,093 (0,532)	-121,310 (0,475)	-120,155 (0,481)
% Erro médio		2,433 ± 1,580	0,723 ± 1,106	2,431 ± 3,440	1,324 ± 1,321

Tabela 2. Comparação entre os erros de entalpia de formação, antes e depois do ajuste, para a metodologia Gaussian e MCG.

A Tabela 2 mostra que, antes do ajuste, os erros das duas metodologias eram semelhantes. Após o ajuste, o erro teve uma queda mais significativa para a estimativa da metodologia do software Gaussian. Na metodologia de Gaussian, o acrilato de metila apresentou um erro significativamente maior, em comparação com as outras moléculas, antes e depois do ajuste. Na metodologia MCG, os ésteres de metila apresentaram os maiores erros, antes e depois do ajuste.

A Tabela 3 mostra os erros obtidos antes e depois do ajuste para a energia livre de Gibbs de formação (kcal/mol) de 26 moléculas.

Molécula	Literatura	Gaussian		MCG	
	Energia livre de Gibbs de formação	Valor calculado (% Erro)	Valor ajustado (% Erro)	Valor calculado (% Erro)	Valor ajustado (% Erro)
Metanoato de metila (C2H4O2)	-70,507	-75,104 (6,520)	-70,838 (0,469)	-74,463 (5,611)	-74,610 (5,819)
Etanoato de metila (C3H6O2)	-77,486	-81,835 (5,613)	-77,153 (0,430)	-81,560 (5,258)	-81,508 (5,191)
Propanoato de metila (C4H8O2)	-74,331	-80,579 (8,405)	-75,481 (1,547)	-76,927 (3,492)	-76,676 (3,155)
Butanoato de metila (C5H10O2)	-72,968	-78,899 (8,128)	-73,386 (0,573)	-74,961 (2,731)	-74,511 (2,115)
Decanoato de metila (C11H22O2)	-60,875	-68,502 (12,530)	-60,496 (0,622)	-63,165 (3,763)	-61,522 (1,063)
Dodecanoato de metila (C13H26O2)	-57,361	-65,018 (13,349)	-56,181 (2,058)	-59,234 (3,264)	-57,193 (0,293)
Acrilato de metila (C4H6O2)	-61,424	-55,715 (9,294)	-57,095 (7,048)	-52,168 (15,069)	-58,767 (4,326)
Oleato de metila (C19H36O2)	-27,964	-33,209 (18,756)	-28,355 (1,398)	-28,847 (3,158)	-32,463 (16,087)
Metanoato de etila (C3H6O2)	-72,443	-76,939 (6,206)	-72,257 (0,257)	-72,497 (0,075)	-72,445 (0,003)
Etanoato de etila (C4H8O2)	-78,394	-83,653 (6,709)	-78,556 (0,207)	-79,594 (1,531)	-79,343 (1,211)
Propanoato de etila (C5H10O2)	-76,315	-82,369 (7,932)	-76,856 (0,708)	-74,961 (1,774)	-74,511 (2,363)
Butanoato de etila (C6H12O2)	-74,618	-80,725 (8,184)	-74,796 (0,239)	-72,995 (2,175)	-72,347 (3,044)

Acrilato de etila (C5H8O2)	-56,644	-57,541 (1,584)	-58,505 (3,285)	-50,202 (11,373)	-56,602 (0,075)
Metanoato de propila (C4H8O2)	-70,172	-75,219 (7,192)	-70,122 (0,072)	-70,531 (0,512)	-70,280 (0,154)
Etanoato de propila (C5H10O2)	-76,577	-80,875 (5,613)	-75,362 (1,586)	-77,628 (1,373)	-77,179 (0,786)
Propanoato de propila (C6H12O2)	-74,018	-80,621 (8,921)	-74,692 (0,911)	-72,995 (1,382)	-72,347 (2,258)
Butanoato de propila (C7H14O2)	-72,467	-78,862 (8,825)	-72,518 (0,070)	-71,029 (1,984)	-70,182 (3,154)
Acrilato de propila (C6H10O2)	-55,210	-55,857 (1,172)	-56,405 (2,165)	-48,236 (12,632)	-54,437 (1,400)
Metanoato de butila (C5H10O2)	-67,973	-73,498 (8,129)	-67,985 (0,018)	-68,565 (0,871)	-68,116 (0,210)
Etanoato de butila (C6H12O2)	-74,713	-80,175 (7,311)	-74,247 (0,624)	-75,662 (1,271)	-75,014 (0,403)
Propanoato de butila (C7H14O2)	-71,821	-78,906 (9,864)	-72,561 (1,031)	-71,029 (1,102)	-70,182 (2,282)
Butanoato de butila (C8H16O2)	-70,292	-77,262 (9,916)	-70,502 (0,299)	-69,063 (1,748)	-68,017 (3,237)
Nonanoato de butila (C13H26O2)	-60,189	-68,817 (14,335)	-59,980 (0,348)	-59,234 (1,587)	-57,193 (4,978)
Acrilato de Butila (C7H12O2)	-53,298	-54,048 (1,407)	-54,181 (1,656)	-46,270 (13,186)	-52,272 (1,925)
Metanoato de pentila (C6H12O2)	-65,966	-71,754 (8,774)	-65,825 (0,213)	-66,599 (0,960)	-65,951 (0,023)
Etanonato de pentila (C7H14O2)	-72,489	-78,525 (8,327)	-72,181 (0,425)	-73,696 (1,666)	-72,849 (0,496)
% Erro médio		8,192 ± 3,827	1,087 ± 1,453	3,829 ± 4,259	2,540 ± 3,254

Tabela 3. Comparação entre os erros da energia livre de Gibbs de formação antes e depois do ajuste, para a metodologia Gaussian e MCG.

A Tabela 3 mostra que a metodologia MCG foi a melhor antes do ajuste. No entanto, após o ajuste, a metodologia de Gaussian mostrou-se melhor.

Nas Tabelas 2 e 3 nota-se que a metodologia via MCG antes do ajuste não é tão adequada para estimar propriedades para moléculas com insaturação. Além disso, o ajuste

é melhor na metodologia de Gaussian porque tem um desvio padrão menor.

A Tabela 4 mostra os valores obtidos para os parâmetros de correção das Equações 5 e 6.

Parâmetro	Gaussian (kcal/mol)	MCG (kcal/mol)
PCL_H	0,956	-1,383
PCC_H	-4,905	-7,279
PCH_H	2,597	3,821
PCL_G	3,435	-0,545
PCC_G	-6,061	-6,651
PCH_G	3,238	3,425

Tabela 4. Valores dos parâmetros de correção obtidos após o ajuste.

A Tabela 5 mostra a entalpia da formação e a energia livre de Gibbs de formação de 23 moléculas, cujos dados não estão presentes ainda na literatura. Esses dados foram estimados com base nas duas metodologias propostas por este trabalho.

Molécula	Entalpia de formação (kcal/mol)			Gibbs energia livre de formação (kcal/mol)		
	Metodologia Gaussian	Metodologia MCG	Δ	Metodologia Gaussian	Metodologia MCG	Δ
Palmitato de metila (C17H34O2)	-165,795	-164,856	0,940	-47,475	-48,533	1,059
Estearato de metila (C19H38O2)	-175,479	-174,049	1,430	-43,098	-44,204	1,106
Linoleato de metila (C19H34O2)	-122,755	-135,031	12,276	-12,051	-20,888	8,837
Linolenato de metila (C19H32O2)	-96,047	-115,698	19,651	4,847	-9,314	14,161
Palmitato de etila (C18H36O2)	-174,074	-169,452	4,622	-48,968	-46,369	2,600
Estearato de etila (C20H40O2)	-183,759	-178,645	5,114	-44,620	-42,039	2,581

Oleato de etila (C20H38O2)	-157,607	-158,961	1,354	-29,571	-30,298	0,726
Linoleato de etila (C20H36O2)	-135,845	-139,628	3,783	-15,361	-18,724	3,362
Linolenato de etila (C20H34O2)	-104,344	-120,295	15,950	3,528	-7,149	10,677
Palmitato de propila (C19H38O2)	-178,829	-174,049	4,781	-46,652	-44,204	2,448
Estearato de propila (C21H42O2)	-188,513	-183,242	5,271	-42,291	-39,874	2,417
Oleato de propila (C21H40O2)	-162,330	-163,557	1,228	-27,183	-28,133	0,950
Linoleato de propila (C21H38O2)	-135,797	-144,224	8,427	-10,459	-16,559	6,100
Linolenato de propila (C21H36O2)	-109,131	-124,891	15,760	6,035	-4,985	11,019
Palmitato de butila (C20H40O2)	-183,608	-178,645	4,963	-44,499	-42,039	2,460
Oleato de butila (C22H42O2)	-167,122	-168,154	1,031	-25,510	-25,968	0,458
Linoleato de butila (C22H40O2)	-140,121	-148,821	8,700	-2,168	-14,394	12,226
Linolenato de butila (C22H38O2)	-113,903	-129,488	15,584	8,328	-2,820	11,148
Palmitato de pentila (C21H42O2)	-188,492	-183,242	5,250	-42,427	-39,874	2,553
Estearato de pentila (C23H46O2)	-198,174	-192,435	5,739	-38,080	-35,544	2,536
Oleato de pentila (C23H44O2)	-171,988	-172,750	0,762	-22,606	-23,803	1,198
Linoleato de pentila (C23H42O2)	-144,905	-153,417	8,512	-5,483	-12,229	6,746
Linolenato de pentila (C23H40O2)	-117,647	-134,084	16,437	12,276	-0,655	12,931
Média			7,285			5,230

Tabela 5. Entalpia de formação e energia livre de Gibbs de formação estimada pelas metodologias Gaussian e MCG (Equações 7 e 8).

A Tabela 5 mostra que os valores apresentam maior divergência para os linolenatos, provavelmente devido ao maior número de insaturação, uma vez que a metodologia MCG não é muito precisa para estimar valores para moléculas com insaturação.

CONCLUSÕES

A metodologia proposta mostrou-se eficiente na previsão de entalpia de formação e energia livre de Gibbs de formação para diferentes moléculas de éster de biodiesel. Sem parâmetros de correção, a metodologia do software Gaussian proporciona um erro médio de 2,433% para a entalpia e 8,192% para Gibbs, enquanto o método de Contantinou e Gani (MCG) deu um erro médio de 2,431% e 3,829%, respectivamente. Com parâmetros de correção, o desvio médio entre os valores experimentais e calculados para a metodologia de Gaussian foi de 0,723% para a entalpia e 1,087% para Gibbs, enquanto para MCG, foi de 1,324% e 2,540%, respectivamente. Esses valores mostram a importância dos parâmetros de correção com base em dados experimentais para um cálculo mais preciso das propriedades termodinâmicas. À medida que o erro aumenta com o tamanho da molécula, extrapolações extensas em ambos os métodos devem ser evitadas. A metodologia utilizada neste trabalho mostrou-se uma ferramenta útil no cálculo de dados termodinâmicos cuja obtenção experimental seja difícil ou até impossível.

NOMENCLATURA

$G^{therm}(Mol)$ - correção de energia livre de Gibbs para a molécula;

$G^{therm}(C)$ - correção de energia livre de Gibbs para o átomo de carbono;

$G^{therm}(H)$ - correção de energia livre de Gibbs para o átomo de hidrogênio;

$G^{therm}(O)$ - correção de energia livre de Gibbs para o átomo de oxigênio;

$H^{therm}(Mol)$ - correção de entalpia para a molécula;

$H^{therm}(C)$ - correção de entalpia para o átomo de carbono;

$H^{therm}(H)$ - correção de entalpia para o átomo de hidrogênio;

$H^{therm}(O)$ - correção de entalpia para o átomo de oxigênio;

$E^{el}(Mol)$ - energia eletrônica da molécula;

$E^{el}(C)$ - energia eletrônica do átomo de carbono;

$E^{el}(H)$ - energia eletrônica do átomo de hidrogênio;

$E^{el}(O)$ - energia eletrônica do átomo de oxigênio;

$\Delta G_{atom_C}^o$ - energia livre de Gibbs de atomização corrigida;

ΔG_{atom}^o - energia livre de Gibbs de atomização da molécula;

$\Delta G_{atom_R}^o$ - energia livre de Gibbs de atomização de referência;

$\Delta G_f^{\circ} (Mol)$ - energia livre de Gibbs de formação da molécula;
 $\Delta G_f^{\circ} (C)$ - energia livre de Gibbs de formação do átomo de carbono;
 $\Delta G_f^{\circ} (H)$ - energia livre de Gibbs de formação do átomo de hidrogênio;
 $\Delta G_f^{\circ} (O)$ - energia livre de Gibbs de formação do átomo de oxigênio;
 $\Delta H_{atom_C}^{\circ}$ - entalpia de atomização corrigida;
 ΔH_{atom}° - entalpia de atomização da molécula;
 $\Delta H_{atom_R}^{\circ}$ - entalpia de atomização de referência;
 $\Delta H_f^{\circ} (Mol)$ - entalpia de formação da molécula;
 $\Delta H_f^{\circ} (C)$ - entalpia de formação do átomo de carbono;
 $\Delta H_f^{\circ} (H)$ - entalpia de formação do átomo de hidrogênio;
 $\Delta H_f^{\circ} (O)$ - entalpia de formação do átomo de oxigênio;
 PCL_H - parâmetro de correção linear para entalpia;
 PCC_H - parâmetro de correção de entalpia em relação ao número de átomos de carbono da molécula;
 PCH_H - parâmetro de correção de entalpia em relação ao número de hidrogênios da molécula;
 PCL_G - parâmetro de correção linear para a energia livre de Gibbs;
 PCC_G - parâmetro de correção de energia livre de Gibbs em relação ao número de átomos de carbono da molécula;
 PCH_G - parâmetro de correção de energia livre de Gibbs em relação ao número de hidrogênios da molécula;
 N - número de moléculas i utilizadas no ajuste;
 nC - número de átomos de carbono presentes na molécula;
 nH - número de átomos de hidrogênio presentes na molécula;
 nO - número de átomos de oxigênio presentes na molécula.

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis. Acessado em: Out. 2021.

ARVELOS, S., RADE, L.L., WATENABE, C.E., HORI, C.E., ROMANIELO, L.L. **Evaluation of different contribution methods over the performance of Peng-Robinson and CPA equation of state in the correlation of VLE of triglycerides, fatty esters and glycerol + CO₂ and alcohol.** Fluid Phase Equilibr. 362, 136-146, 2014.

BUCALÁ, V., FORESTI, M.L., TRUBIANO G., FERREIRA M.L., BRIOZZO, M., BOTTINI, S. **Analysis of solvent-free ethyl oleate enzymatic synthesis at equilibrium conditions.** Enzym. Microb. Tech., v. 38, p. 914-920, 2006.

CONSTANTINO, L., GANI, R. **New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds**. *Aiche J.* 40, 1697-1710, 1994.

GAUSSIAN 94. Disponível em: <<http://www.ccbg.fq.edu.uy/courses/QFM102/Tutorials/g94.pdf>>. Acesso em: out, 2021.

HANWELL, M.D., CURTIS, D.E., LONIE, D.C., VANDERMEERSCH, T., ZUREK, E., HUTCHISON, G.R. **Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform**. *J. Cheminformatics.* 4, 17, 2012.

LIU, M., CHEN C., HONG, Y. **Improved modification for the density-functional theory calculation of thermodynamic properties for C–H–O composite compounds**. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 064312-064312-6, 2004.

OSMONT, A., CATOIRE, L., GÖKALP, I. **Thermochemistry of Methyl and Ethyl Esters from Vegetable Oils**. *Int. J. Chem Kinet.*, v. 39, p. 481 – 491, 2007.

ROWLEY, J.R., WILDING, W.V., OSCARSON, J.L., ROWNLEY, R.L. **DIADEM, DIPPR Information and Data Evaluation Manager**. Brigham Young University, Provo, Utah, 2002.

SANTANDER, C.M.G., RUEDA, S.M.G., SILVA, N.L., CAMARGO, C.L., KIECKBUSCH, T.G., MACIEL, M.R.W. **Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis**. *Fuel.* 92(1), 158-161, 2012.

CAPÍTULO 6

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE, CROMO, MERCÚRIO E NÍQUEL EM QUEIJOS ARTESANAIS RURAIS E INDUSTRIAIS EMPREGANDO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Data de aceite: 01/01/2022

Data de submissão: 02/12/2021

Alexandre Mendes Muchon

Centro Universitário de Formiga – UNIFOR-MG
Formiga – MG
Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3161860189838846>

Alex Magalhães de Almeida

Centro Universitário de Formiga – UNIFOR-MG
Formiga – MG
Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3351180665178978>

RESUMO: O queijo é um produto de origem milenar, fabricado e consumido desde a época dos egípcios, sendo um alimento muito presente no cotidiano das pessoas. Eles podem ser primariamente diferenciados entre industrializados e artesanais, sendo este segundo por ser fabricado em escala reduzida e sem padrões controles de qualidade mais refinados, podem vir a apresentarem alguma contaminação por metais, sendo alguns deles pesados e nocivos ao ser humano mesmo na ínfima quantidade. Por este motivo, visando ampliar o conhecimento por trás da composição química desde lácteo, este trabalho tem como objetivo a avaliação quantitativa de cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio e níquel, através de espectrofotometria UV-Vis e apresentar possíveis justificativas acerca dos resultados obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: Queijo artesanal, espectrofotometria UV-Vis, íons metálicos.

QUANTITATIVE DETERMINATION OF CADMIUM, LEAD, COPPER, CHROMIUM, MERCURY AND NICKEL IN RURAL AND INDUSTRIAL HANDMADE CHESES EMPLOYING UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY

ABSTRACT: Cheese is a product of ancient origin manufactured and consumed since the time of the Egyptians being a food very present in people's daily lives. They can be primarily differentiated between industrialized and artisanal the second being manufactured on a small scale and without more refined quality control standards may present some contamination by metals some of which are heavy and harmful to humans even in the smallest quantity. For this reason, aiming to expand the knowledge behind the chemical composition since dairy this work aims at the quantitative evaluation of cadmium lead copper chromium mercury and nickel, through UV-Vis spectrophotometry and present possible justifications about the results obtained.

KEYWORDS: Handmade cheese, UV-Vis spectrophotometry, Metal ions.

1 | INTRODUÇÃO

Entende-se por queijo o produto fresco ou maturado que se obtém por separação parcial do soro do leite ou leite reconstituído (integral, parcial ou totalmente desnatado), ou de soros lácteos, coagulados pela ação física do coalho, de enzimas específicas, de bactéria específica, de ácidos orgânicos, isolados ou

combinados, todos de qualidade apta para uso alimentar, com ou sem agregação de substâncias alimentícias, especiarias, condimentos, aditivos especificamente indicados, substâncias aromatizantes e matérias corantes (História do Queijo, 2020).

O queijo primitivo era apenas o leite coagulado, desprovido de soro e salgado. A partir da Idade Média, a fabricação de queijos finos ficaria restrita aos mosteiros católicos, com novas receitas desenvolvidas por seus monges. A técnica de produção queijeira modernizou-se no decorrer do tempo. Utilizam-se, em alguns queijos, esporos de fungos na água são adicionados ao leite (História do Queijo, 2020).

Os egípcios estão entre os primeiros povos que cuidaram do gado e tiveram, no leite e no queijo, fonte importante de sua alimentação. Passagens bíblicas registram o queijo como um dos alimentos da época. Na Europa, os gregos foram os primeiros a adotá-lo em seus cardápios, feito exclusivamente com leite de cabras e de ovelhas, animais que criavam. Entretanto, os romanos foram os responsáveis pela maior divulgação dos queijos pelo mundo (História do Queijo, 2020).

Com o advento das feiras e mercados nos séculos XIV e XV, algumas queijarias de regiões remotas ficaram mais visadas. No século XIX aconteceu o grande boom no consumo do queijo, afinal, a sua produção que era artesanal passou para a ordem industrial. Paralelamente, um fato também encorpou essa virada: a pasteurização (História do Queijo, 2020).

Com o decorrer dos anos, os processos por trás da fabricação dos queijos foram sendo cada vez mais desenvolvidos e aperfeiçoados, afim de atender os requisitos da demanda mundial. Nos dias atuais, inúmeras são as grandes empresas que suprem esse mercado, tendo um processo de produção a nível industrial, com diversos métodos para assegurar o controle de qualidade de seus produtos.

Entretanto, além dos diversos tipos de queijos existentes no planeta, os quais diferem com relação ao tipo de leite usado, tempo de cura, dentre outros parâmetros, existe a classificação para aqueles queijos considerados artesanais, a qual por muito tempo não era bem regulamentada com relação aos parâmetros necessários para que um queijo fosse considerado artesanal.

Contudo, tudo isso foi finalmente ajustado com o Decreto nº 9.918, de 18/07/2019, que regulamentou a Lei nº 13.680, de 14 /07/2018, estabelecendo diretrizes para concessão do Selo Arte pelo IMA, permitindo que os produtos artesanais de origem animal realizem o comércio interestadual, desde que estejam submetidos à inspeção sanitária. Os produtores de queijo precisam estar registrados no serviço de inspeção estadual, realizado pelo IMA, e cumprirem as normas de boas práticas agropecuárias e boas práticas de fabricação artesanal (IMA, 2019).

2 | OBJETIVO

Visando avaliar a qualidade dos produtos consumidos pela sociedade, o presente trabalho quantificou as concentrações, caso houvesse presença, dos íons cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio e níquel por meio de espectrofotometria UV-Vis em oito diferentes queijos obtidos nos mercados da cidade de Formiga – MG, dos quais quatro foram queijos artesanais e quatro queijos industrializados sem nenhum critério adicional quanto a escolha dos mesmos.

Os resultados obtidos foram comparados com literaturas sobre o assunto e parâmetros estabelecidos pelos órgãos e instituições de saúde, sejam eles a Organização Mundial da Saúde (OMS), Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e quaisquer outras fontes situadas do meio nacional e internacional. Caso seja confirmada a presença de determinado metal a nível tóxico para o ser humano, serão relatadas possíveis fontes de contaminação.

3 | MATERIAIS E MÉTODO

Todos os queijos usados detinham aproximadamente 500 gramas, sendo que para preservar as características e tê-los como ‘frescos’ no momento em que as análises se procedessem, no momento em que o queijo fora adquirido o mesmo foi dividido em 12 partes aproximadamente iguais para a armazenagem, sendo fatiados com uma faca de porcelana usada exclusivamente para esta finalidade.

Cada fatia foi pesada em uma balança analítica de precisão e seu peso líquido anotado. Os pacotes de cada queijo fatiado foram pesados e armazenados em um freezer para congelamento e posterior utilização na própria instituição onde o trabalho é realizado. A seguir podem ser evidenciados os procedimentos realizados por meio da FIG 1.



Figura 1 – Bancada de trabalho, cortes e armazenagem dos queijos.

Fonte: Os autores.

Para a realização da abertura das amostras com o intuito da aplicação dos métodos de análise, foram utilizados três meios de tratamento, um preparando o analito para a análise de chumbo, outro para análise de cádmio e um terceiro para análise de cobre, cromo, níquel e mercúrio.

Todos os processos descritos abaixo foram realizados para cada tipo diferente de queijo. Vale ressaltar que todos os materiais usados passaram por uma limpeza com uma solução de ácido nítrico 10 % v/v por 24 horas e posteriormente lavados com água deionizada e secos naturalmente. Todos os reagentes e solventes usados apresentam grau de pureza Para Análise (P.A.).

Todas as determinações foram realizadas em triplicata real, e para os métodos que fazem uso de reagente analítico que sofre algum tipo de degradação com o tempo ou alguma circunstância externa.

3.1 Amostragem utilizada para cada íon

3.1.1 *Cádmio*

Devido ao fato de que o complexante usado no sistema de complexação do cádmio ser o mesmo usado no método para chumbo, necessitam-se retirar os possíveis íons de chumbo da amostra. Para tal procedimento, uma amostra de queijo foi levada a estufa dentro de um cadinho de porcelana na temperatura de 150°C por um tempo de duas horas. Esta temperatura permite que a amostra seja parcialmente incinerada e que nenhum elemento sofra vaporização.

A amostra então foi transferida para um béquer onde ocorreu ataque com ácido clorídrico, possibilitando que cloreto de chumbo e cloreto de mercúrio formados sejam precipitados, facilitando sua retirada do sistema através de uma filtração do material. Posterior à digestão química do material, ocorreu uma filtração utilizando papel filtro quantitativo e a parte líquida foi avolumada para um balão volumétrico de 100,0 mL e armazenado para as análises futuras.

3.1.2 *Chumbo*

Na determinação de chumbo foi utilizado o papel filtro que seria o descarte da amostragem de cádmio, que por sua vez detinha apenas os cloretos de chumbo e mercúrio precipitados. Sendo assim o papel filtro foi levado a mufla na temperatura de 800°C por um período de duas horas dentro de um cadinho de porcelana para calcinação.

Logo após o material restante sofreu ataque com ácido nítrico para dissolução do chumbo presente na amostra, filtração utilizando um papel filtro quantitativo para retirar as cinzas pós calcinação e condicionamento da parte líquida em um balão de 100 mL, avolumado com água destilada.

Desta forma os possíveis metais que também reagem com o complexante usado

na determinação de chumbo são retirados e evita-se o erro nas análises causadas pelos interferentes iônicos.

3.1.3 Cobre, Cromo, Mercúrio e Níquel

Como os métodos escolhidos para a análise destes metais é específico, o mesmo processo de amostragem pôde ser usado para avaliar os mesmos, devido ao fato de que seus sistemas de complexação não apresentam interferência com os outros íons que estão sendo analisados.

Uma amostra de queijo foi adicionada a um cadinho de porcelana e posta na mufla para incineração parcial do material orgânico a 200°C, em um intervalo de duas horas. Logo após o material foi transferido para um béquer onde sofreu digestão com ácido nítrico sob aquecimento. O material resultante foi filtrado com papel filtro quantitativo e avolumado em um balão volumétrico de 250,0 mL, onde permanecera armazenado até o momento das análises.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para realizar uma comparação dos dados obtidos nas análises laboratoriais foram utilizados diversos órgãos regulamentadores atuantes no âmbito nacional e internacional, os quais podem ser averiguados na TAB. 1 juntamente com seus limites máximos tolerados (LMT).

Metal	Concentração	Órgão regulador
Chumbo	0,020 mg/kg	*Regulamento (CE) N.o 1881/2006 da Comissão Das Comunidades Europeias, 2006
	0,005 mg/L	Code of Federal Regulations (CFR), 2021
	0,01 mg/kg	Food Standards Australia New Zealand, 2002
	0,4 mg/kg	*Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 2021
	0,02 mg/kg	*Codex Alimentarius, 2019
Mercúrio	0,002 mg/L	Code of Federal Regulations (CFR), 2021
	0,002 mg/kg	Food Standards Australia New Zealand, 2002
Níquel	0,1 mg/L	Code of Federal Regulations (CFR), 2021
	1 mg/L	Code of Federal Regulations (CFR), 2021
Cobre	0,01 mg/kg	Food Standards Australia New Zealand, 2002
	10 mg/kg	*Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 2021
	0,07 mg/100g	*Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO), 2011
Cromo	0,1 mg/L	Code of Federal Regulations (CFR), 2021
	0,005 mg/L	Code of Federal Regulations (CFR), 2021
Cádmio	0,005 mg/kg	Food Standards Australia New Zealand, 2002
	0,5 mg/kg	*Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 2021

Tabela 1 – Limites máximos tolerados dos metais em alimentos e seus órgãos reguladores.

Fonte: Os autores.

Nota: * Valores para queijos ou leite próprio para fabricação de derivados.

Para uma análise mais facilitada decidiu-se avaliar as leituras de cada metal englobando todos os queijos, como será mostrado nas TAB. 2, TAB. 3, TAB. 4, TAB. 5, TAB. 6 e TAB. 7.

Equação e R ²		y = 0,046 + 0,0018	R ² = 0,9994
Queijos	Massa Média (g)	Média [Cr] (mg/kg)	Média [Cr] (mg/L)
Queijo 1	7,9184	0,0097	0,0094
Queijo 2	8,4863	0,0067	0,0065
Queijo 3	8,0239	0,0077	0,0075
Queijo 4	11,3299	0,0080	0,0078
Queijo 5	9,6537	0,0070	0,0068
Queijo 6	11,2621	0,0081	0,0078
Queijo 7	8,8002	0,0087	0,0085
Queijo 8	7,8253	0,0079	0,0077

Tabela 2 – Resultados das determinações de Cromo em queijos.

Fonte: Os autores.

De acordo com a legislação encontrada, nenhum dos queijos apresenta uma concentração de cromo acima do limite máximo tolerado pelas literaturas, ressaltando que foi analisado o cromo total.

Equação e R ²		y = 0,0131 + 0,0087	R ² = 0,9995
Queijos	Massa Média (g)	Média [Cu] (mg/kg)	Média [Cu] (mg/L)
Queijo 1	7,9184	0,0252	0,0245
Queijo 2	8,4863	0,0215	0,0209
Queijo 3	8,0239	0,0219	0,0213
Queijo 4	11,3299	0,0199	0,0193
Queijo 5	9,6537	0,0174	0,0169
Queijo 6	11,2621	0,0200	0,0194
Queijo 7	8,8002	0,0198	0,0192
Queijo 8	7,8253	0,0191	0,0185

Tabela 3 – Resultados das determinações de Cobre em queijos.

Fonte: Os autores.

De acordo com as literaturas mais recentes, os valores de concentração de cobre

encontrados encontram-se dentro dos padrões, principalmente segundo a legislação brasileira que permite especificamente até 10 mg/kg de cobre em queijos e produtos derivados de leite.

Segundo KIRA e MAIHARA (2007), que realizaram a determinação de Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn em queijos do tipo mussarela, minas, prato e parmesão por meio de espectrofotometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido após digestão parcial (ICP EOS), verificaram que por conta da matriz apresentar gordura em sua constituição a determinação de minerais e elementos essenciais traço torna-se bastante demorada utilizando-se o procedimento de digestão por via seca, podendo levar a perdas e/ou contaminações da amostra.

Mediante as constatações feitas foram efetuadas as determinações multielementares tanto por via seca como por hidrólise de HCl e chegaram a resultados similares e adequados necessitando de um tempo relativamente curto para o preparo das amostras. Verificou-se um teor de cromo com variação de 0,07 a 0,29 mg/kg dependendo do tipo de queijo analisado e uma variação de 0,27 a 0,52 mg/kg de cobre a qual pode ter sido afetada pelos diferentes conteúdos de gordura presentes na matriz, uma vez que o cobre está ligado aos glóbulos de gordura.

Equação e R ²		y = 0,029 + 0,0017	R ² = 0,9992
Queijos	Massa Média (g)	Média [Ni] (mg/kg)	Média [Ni] (mg/L)
Queijo 1	7,9184	0,0158	0,0153
Queijo 2	8,4863	0,0108	0,0105
Queijo 3	8,0239	0,0141	0,0137
Queijo 4	11,3299	0,0151	0,0147
Queijo 5	9,6537	0,0148	0,0144
Queijo 6	11,2621	0,0162	0,0157
Queijo 7	8,8002	0,0169	0,0164
Queijo 8	7,8253	0,0160	0,0155

Tabela 4 – Resultados das determinações de Níquel em queijos.

Fonte: Os autores.

Os valores encontrados de níquel nos queijos mostram-se inferiores ao limite máximo tolerado de acordo com os padrões internacionais encontrados e das literaturas obtidas.

Equação e R ²		y = 0,054 + 0,0069	R ² = 0,9997
Queijos	Massa Média (g)	Média [Hg] (mg/kg)	Média [Hg] (mg/L)
Queijo 1	7,9184	0,0033	0,0032
Queijo 2	8,4863	0,0021	0,0021
Queijo 3	8,0239	0,0040	0,0039
Queijo 4	11,3299	0,0034	0,0033
Queijo 5	9,6537	0,0020	0,0019
Queijo 6	11,2621	0,0023	0,0023
Queijo 7	8,8002	0,0030	0,0029
Queijo 8	7,8253	0,0026	0,0025

Tabela 5 – Resultados das determinações de Mercúrio em queijos.

Fonte: Os autores.

Em se tratando do mercúrio, metal que muitas das vezes aparecem nos estudos principalmente ligados a parte nutricional dos alimentos, de acordo com os parâmetros internacionais os valores obtidos ultrapassam o limite máximo de detecção. No entanto faz-se necessário que novas análises sejam efetuadas com equipamentos mais sensíveis e métodos mais específicos para o mesmo para confirmar a contaminação.

Acredita-se que o valor encontrado contenha erros causados por sobreposição, acréscimo ou diminuição do sinal analítico de outros íons na amostra, juntamente com a sensibilidade do método em se tratando de uma amostra complexa como a de queijo.

Barros et al (2021), efetuou a análise de mercúrio total em leites e queijos da região de Marabá – PA por meio do Analisador Direto de Mercúrio DMA-80 e comparou os resultados segundo a norma vigente da ANVISA que estabelece o VMP de 0,5 mg/kg para o leite.

Foi constatada a presença de mercúrio total em leites em valores abaixo do permitido, já em queijos os valores encontrados podem ter variação inferior à encontrada, devido ao fato da possível volatilização do Hg durante o processo de fabricação. É dito ainda pelo autor que mesmo perante os dados encontrados, o trabalho de mineração na região continua em processo crescente, e devido a isso o monitoramento de metais em alimentos é muito importante para a população pois apesar de baixas as concentrações de mercúrio bioacumula no organismo.

Equação e R ²		y = 0,0436 - 0,0136	R ² = 0,9963
Queijos	Massa Média (g)	Média [Pb] (mg/kg)	Média [Pb] (mg/L)
Queijo 1	6,9580	0,0932	0,0905
Queijo 2	6,5129	0,1044	0,1014
Queijo 3	8,4777	0,0855	0,0830
Queijo 4	9,6776	0,0757	0,0735
Queijo 5	10,3898	0,0727	0,0706
Queijo 6	11,0145	0,0693	0,0673
Queijo 7	7,8800	0,0939	0,0912
Queijo 8	7,1505	0,1035	0,1005

Tabela 6 – Resultados das determinações de Chumbo em queijos.

Fonte: Os autores

De acordo com a legislação do território nacional, ANVISA, todos os valores encontrados de chumbo nos queijos encontram-se abaixo do aceitável não representando risco tóxico para a população.

Outros autores como Moura et al (2013), realizaram a determinação de chumbo em leite bovino em quatro fazendas do município de Belo Jardim – Pernambuco (PE) por ICP-MS utilizando de digestão em micro-ondas (MARS) das amostras. Eles constataram valores de detecção entre 0,009 a 0,057 mg/L, evidenciando uma possível contaminação se comparada com o estabelecido pela ANVISA, entretanto faz-se necessário efetuar análises posteriores nos mesmo ponto de coleta para confirmar ou não a existência de contaminação.

Equação e R ²		y = 0,0633 + 0,0108	R ² = 0,9953
Queijos	Massa Média (g)	Média [Cd] (mg/kg)	Média [Cd] (mg/L)
Queijo 1	6,9580	0,0019	0,0019
Queijo 2	6,5129	0,0020	0,0019
Queijo 3	8,4777	0,0028	0,0028
Queijo 4	9,6776	0,0025	0,0024
Queijo 5	10,3898	0,0018	0,0018
Queijo 6	11,0145	0,0022	0,0021
Queijo 7	7,8800	0,0031	0,0030
Queijo 8	7,1505	0,0034	0,0033

Tabela 7 – Resultados das determinações de Cádmiu em queijos.

Fonte: Os autores.

Mesmo contendo normas rígidas no âmbito internacional com relação ao limite máximo tolerado de cádmio em alimentos, nenhum dos queijos superou os valores estabelecidos por lei, e em território nacional o valor máximo aceitável para queijos e produtos secundários advindos de leite é bem superior aos valores encontrados no trabalho.

Alguns outros autores realizaram trabalhos similares em anos passados tais como Gomes et al (2013), que determinaram a presença de cádmio, cromo e chumbo em leite e na alimentação bovina, a qual inclui a análise da água, sal mineral, ração e da silagem, nas redondezas de Marechal Cândido Rondon, Paraná, com a utilização de espectrofotometria de absorção atômica com chama e para isso as amostras foram diluídas em água purificada e acidificadas com solução HCl 1,0 mol/L.

Foi constatada a contaminação do leite in natura, material de estudo dos autores, contendo de 0,03 a 0,773 mg/L de chumbo, 0,019 a 0,042 mg/L de cádmio e 0,004 a 2,244 mg/L de cromo e ainda verificado que o sal mineral seria a maior fonte de contaminação contendo de 60,27 a 88,36 mg/kg de chumbo, 5 a 7,82 mg/kg de cádmio e 24,18 a 53,41 mg/kg de cromo, valores acima da legislação estudada pelo autor.

É dito ainda que produtos como a soda cáustica utilizada na limpeza dos tanques também pode ser uma fonte de contaminação e o próprio desgaste ou corrosão dos equipamentos, soldas e parafusos, faz-se necessário então uma política pública de monitoramento da contaminação do leite por estes elementos traço e principalmente nos alimentos de nutrição animal.

Gonçalves et al (2008), realizou a análise de leite integral bovino pasteurizado por meio de espectrofotometria de absorção atômica para os elementos cádmio, cobre, chumbo, ferro e zinco no estado de Goiás. Foi verificado que as concentrações de chumbo excedem o limite máximo de resíduos tolerados pelo CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (1995) de cádmio verificado em todas as mesorregiões do Estado de Goiás evidenciando contaminação por chumbo a médio longo prazo, sugestivo de monitoramento das matérias primas dos suplementos minerais e dos resíduos industriais destinados à alimentação dos bovinos produzidos no Estado de Goiás, além de controle do meio ambiente.

Para as concentrações de cádmio não houveram valores superiores aos estabelecidos pela OMS (0,050 mg/kg) tido assim que as concentrações nos leites inferem baixa contaminação pelo metal. Outros autores entretanto, dizem que valores acima de 0,017 mg/kg são passíveis de constatação toxica devido ao caráter acumulativo.

Como vistos é possível que alguns dos valores obtidos nas leituras dos íons metálicos estejam ligados a fonte de alimentação do gado, do método de fabricação do queijo, armazenamento ou até limpeza dos materiais e maquinário de trabalho, averiguações que para um trabalho futuro seriam interessantes de serem feitas.

51 CONCLUSÃO

Os objetivos estipulados foram satisfatoriamente realizados desde os métodos escolhidos para a realização do preparo das amostras, até as determinações espectrofotométricas.

Com relação ao valor numérico encontrado na determinação de mercúrio, o mesmo pode ser atribuído ao fato de que o reagente analítico usado detém interações com outros íons, mesmo que em sistemas de complexação diferente, mas é bem provável que possa vir a ter ocorrido uma sobreposição e/ou soma de sinais analíticos.

Para novos estudos é de suma importância métodos analíticos mais precisos e sensíveis, pois mesmo obtendo resultados numéricos alguns dos valores não detêm um grau de confiabilidade significativo, podendo não ser possível visualizar o real valor das análises feitas.

Mesmo com algumas incertezas quanto a sensibilidade das análises é possível concluir que nenhum dos queijos encontra-se contaminado a níveis tóxicos.

Afim de enriquecer novas pesquisas na área, o estudo da alimentação em conjunto do produto gerado (leite) pode vir a gerar ótimos frutos e comparações.

AGRADECIMENTOS

Agradeço CNPq pela bolsa concedida, ao UNIFOR-MG pela disponibilização dos laboratórios e ao meu orientador por toda a ajuda fornecida.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 487 de 26 de março de 2021. **Dispõe sobre os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos.** Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 31 mar. 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-88-de-26-de-marco-de-2021-311655598>. Acesso em: 15 set. 2021.

BARROS, B. V.; MIRANDA, R. G.; PEREIRA, S. F. P.; PALHETA, D. C.; SILVA, C. S.. **Concentração de mercúrio em leite e queijo produzidos na região de Marabá-PA.** XII Safety, Health and Environment World Congress, São Paulo, 22/25 jul. 2012.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed.** Disponível em: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCXS%2B193-1995%252FCXS_193e.pdf. Acesso em: 07 ago. 2021.

Food Standards Australia New Zealand. **The 20th Australian Total Diet Survey: a total diet survey of pesticide residues and contaminants.** 2003. Disponível em: https://www.foodstandards.gov.au/publications/documents/Final_20th_Total_Diet_Survey.pdf. Acesso em: 28 out. 2021.

GOMES, A. C. S.; LINDINO, C. A.; GONÇALVES Jr, A. C.; GOMES, G. D.. **Determinação de Cd, Cr e Pb no leite e na alimentação bovina no Brasil.** Revista Instituto Adolfo Lutz. São Paulo, 72(3): 211-8. 2013.

GONÇALVES, J. R.; MESQUITA, A. J.; GONÇALVES, R. M.. **Determinação de metais pesados em leite integral bovino pasteurizado no Estado de Goiás.** Ciência Animal Brasileira, v. 9, n. 2, p. 365-374, abr./jun. 2008.

História do Queijo. Portal São Francisco, 2020. Disponível em: <https://www.portalsaofrancisco.com.br/historia-geral/historia-do-queijo#:~:text=O%20queijo%20existe%20h%C3%A1%20pelo,cabra%20para%20matar%20a%20sede>. Acesso: 01 set. 2020.

KIRA, C. S.; MAIHARA, V. A.. **Determinação de elementos essenciais maiores e traço em queijos por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido após digestão parcial.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 27(3): 446-450, jul./set.2007.

MINAS GERAIS. Instituto Mineiro de Agropecuária. **Queijos Artesanais.** Instituto Mineiro de Agropecuária. 2019.

Tabela brasileira de composição de alimentos / NEPA – UNICAMP. - 4. ed. rev. e ampl.. -- Campinas: NEPAUNICAMP, 161 p. 2011. Disponível em: https://www.cfn.org.br/wp-content/uploads/2017/03/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf. Acesso em: 17 nov. 2021.

UNIÃO EUROPEIA. **Regulamento (CE) nº 1881/2006 da Comissão de 19 de dezembro de 2006, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios.** Jornal Oficial da União Europeia, L 364 de 20 de dezembro de 2006, p.18-21. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:PT:PDF>. Acesso em: 09 set. 2021.

PRODUÇÃO DE KOMBUCHA: APRESENTAÇÃO DO PROCESSO, POSSÍVEIS OBSTÁCULOS E PONTOS CRÍTICOS DE CONTROLE

Data de aceite: 01/01/2022

Data da Submissão: 06/10/2021

Thainá Inácia da Silva

Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR, Campus Medianeira-PR, Brasil
Medianeira – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/8161297220384416>

Louiza Stefhany Santos Tibes

Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR, Campus Medianeira-PR, Brasil
Medianeira – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/4355383912712922>

Carla Adriana Pizarro Schmidt

Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR, Campus Medianeira-PR, Brasil
Medianeira – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/6715272307281643>

RESUMO: O Kombucha fortalece o sistema imunológico, regula o intestino, desintoxica, auxilia no emagrecimento e previne doenças. Mas, além de saudável um alimento precisa ser seguro. Nesse contexto o objetivo do estudo foi apresentar etapas do processo, indicar obstáculos e pontos críticos de controle. Foram identificadas barreiras que auxiliam na conservação do alimento pela imposição de limitações ao crescimento microbiano, bem como cinco pontos críticos de controle ao longo do processo de produção.

PALAVRAS-CHAVE: Engenharia de Produção; Higiene Industrial; Fermentação; Probióticos;

SCOBY.

KOMBUCHA PRODUCTION: PROCESS PRESENTATION, POSSIBLE OBSTACLES AND CRITICAL CONTROL POINTS

ABSTRACT: Kombucha strengthens the immune system, regulates the intestine, detoxifies, helps with weight loss and prevents disease. But, in addition to being healthy, a food must be safe. In this context, the objective of the study was to present stages of the process, indicate obstacles and critical control points. Barriers that help in food preservation were identified by imposing limitations on microbial growth, as well as five critical control points throughout the production process.

KEYWORDS: Production Engineering; Industrial hygiene; Fermentation; Probiotics; SCOBY.

1 | INTRODUÇÃO

O aumento da procura por alimentos sem aditivos, de elevado valor nutricional e que beneficiem a saúde, tem feito com que os pesquisadores e consumidores voltem sua atenção a uma antiga bebida fermentada denominada Kombucha, por conta das suas características probióticas. Sua produção combina três via fermentativas: alcoólica, láctica e acética, por conta da presença de várias leveduras e bactérias coexistindo no meio. Ela é iniciada por microorganismos osmotolerantes e finalizada por espécies tolerantes a ácidos (VILLARREAL-SOTO et al., 2018). A cultura

simbiótica que fermenta essa bebida é denominada de SCOBY – *Symbiotic Culture of Bacteria and Yeast*, que é colocada para fermentar um chá que precisa ser adoçado para o bom funcionamento do processo. A simbiose ocorre entre as bactérias de ácido acético (*Gluconacetobacter* como o principal componente, representando em torno de 85% e em menor proporção *Acetobacter*, *Lactobacillus*, *Leuconostoc* e *Bifidobacterium*) e as leveduras (*Zygosaccharomyces* em quantidades próximas a 90% e em menor quantidade *Candida*, *Kloeckera/Hanseniaspora*, *Torulaspota*, *Pichia*, *Brettanomyces/Dekkera*, *Saccharomyces*, *Lachancea*, *Saccharomycoides*, *Schizosaccharomyces* e *Kluyveromyces*). Tal bebida milenar de origem chinesa é consumida por conta de sua refrescância e propriedades benéficas à saúde e vem se popularizando nos últimos anos (JAYABALAN *et al.*, 2014, FU *et al.*, 2014, VILLARREAL-SOTO *et al.*, 2018, DUTTA; PAUL, 2019 e COELHO *et al.*, 2020).

Dutta e Paul (2019), citam algumas das propriedades medicinais comprovadas da bebida; tais como anti-inflamatória, anticâncer, anti-hipertensivo, antidiabético, hepatoprotetora e antimicrobiana. A bebida é fermentada em geral a partir do chá preto ou verde, pela atividade simbiótica de bactérias acéticas e lácticas juntamente com as leveduras que fermentam em duas etapas. O produto resultante é rico em ácidos acético, glucônico e glucurônico, e apresenta ainda uma pequena quantidade de ácido cítrico, além de possuir glicose, frutose, quantidade limitada de etanol, CO₂, vitaminas, antibióticos ativos e ingredientes do chá tais como catequinas e cafeínas. Os ácidos sintetizados causam a diminuição do valor do pH e contribuem para a formação de seu sabor azedo característico (KUMAR; JOSHI, 2016 e SENGUN; KIRMIZIGUL, 2020).

Segundo a legislação brasileira (BRASIL, 2019, p.1):

“Kombucha é uma bebida fermentada obtida através da respiração aeróbia e fermentação anaeróbia do mosto obtido pela infusão ou extrato de *Camellia sinensis* e açúcares por cultura simbiótica de bactérias e leveduras microbiologicamente ativas (SCOBY)”.

Devendo constar no rótulo se a bebida é ou não alcoólica, tendo em vista que quando os teores de álcool excederem 0,5% o produto deve ser considerado alcoólico. Ainda de acordo com a legislação o pH final do produto deve permanecer entre 2,5 e 4,2. Além de saudável, espera-se sempre que um alimento seja seguro, dessa forma a garantia da qualidade e segurança dos alimentos em um mercado altamente competitivo é uma tarefa muito importante, sendo que uma das ferramentas de gestão mais eficazes para isso é o APPCC - Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle dos processos de produção (LIU *et al.*, 2021).

A estabilidade e segurança microbiana da maioria dos alimentos, tradicionais e novos, dependem de uma combinação de vários tratamentos conservantes, que os microrganismos presentes são incapazes de superar. O melhor entendimento da ocorrência e interação de diferentes fatores conservantes é a base para melhorias na preservação desses produtos (LEISTNER; RAHMAN, 2020). O enfoque do APPCC é descobrir em quais

etapas do processo de produção podem ocorrer perigos físicos, químicos ou microbiológicos que ocasionariam uma contaminação do alimento para, então, listar os pontos críticos e atuar preventivamente, de forma a eliminar ou minimizar o perigo identificado, por meio da implantação de limites e controles nesses pontos (BATALHA, 2021).

A preservação dos alimentos em geral é o principal objetivo dos processos de industrialização e em suas diversas etapas objetiva colocar os microrganismos em um ambiente hostil, a fim de inibir seu crescimento, encurtar sua sobrevivência ou causar sua morte. Dessa forma, o efeito de barreira é de fundamental importância para a preservação dos alimentos, uma vez que os obstáculos colocados ao longo do processo produtivo de um produto, podem controlar a deterioração microbiana, que, caso ocorresse poderia ocasionar uma intoxicação alimentar (LEISTNER; RAHMAN, 2020).

Os objetivos do presente artigo foram os de apresentar as etapas de produção do Kombucha, indicando com base na teoria dos obstáculos de Leistner (LEISTNER; RAHMAN, 2020), as principais barreiras que impediriam a presença de microrganismos patogênicos indesejáveis na bebida e elencar os possíveis pontos críticos que deveriam ser controlados no processo de produção desse alimento, os quais reduziriam os riscos físicos, químicos e microbiológicos ao longo do processo, até a obtenção do produto final.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho ora descrito utilizou-se de procedimentos metodológicos de natureza aplicada, pois seus resultados possibilitam uma aplicação imediata, relacionada a industrialização do Kombucha. Realizou-se uma abordagem do problema de forma qualitativa, pois visou-se a apresentação de informações que auxiliem as empresas produtoras na garantia da qualidade de um produto alimentício e quantitativa nos pontos onde se refere aos limites quantificáveis da qualidade. Em relação a seus objetivos, teve o caráter de uma pesquisa descritiva, pois visou descrever o processo de produção do Kombucha, de maneira detalhada, bem como elencar as barreiras impostas aos perigos microbiológicos, com base na teoria dos obstáculos de Leistner (LEISTNER; RAHMAN, 2020), explicando a interação dos fatores que modulam a dinâmica de multiplicação/sobrevivência de microrganismos no alimento, permitindo avaliar a estabilidade e segurança microbiológica do produto final.

Propôs-se ainda a listar os pontos críticos, etapa necessária a elaboração de um plano APPCC para as agroindústrias, indicando no processo onde se recomenda que sejam implantados controles, com vistas a manutenção da segurança do alimento. Os procedimentos da pesquisa podem ser descritos como de uma pesquisa estudo de caso, pois se aplica apenas ao caso do processo de produção em questão e bibliográfica pois contou com o levantamento de literatura para conhecimento e posterior descrição do processo produtivo. Inicialmente as etapas do processo de produção foram levantadas

com base na leitura de alguns materiais tais como Greenwalt *et al.* (2000); Kumar e Joshi (2016); Villarreal-Soto *et al.* (2018); Dutta e Paul (2019); Moura, (2019) e Coelho *et al.* (2020) que descrevem o processo de produção do Kombucha, alguns vídeos explicativos do processo disponíveis na internet também foram assistidos, para o melhor entendimento dos procedimentos necessários à produção. A seguir com apoio do software *on line* DRAW. IO (2021), um fluxograma do processo produtivo foi elaborado e apresentado nos resultados desse trabalho. Para o levantamento dos obstáculos seguiu-se os procedimentos descritos por Leistner e Rahman, (2020) e Silva *et al.* (2019) e para indicação dos principais pontos críticos de controle, utilizou-se a sequência de etapas propostas pelos exemplos fornecidos por Baptista *et al.*, (2003) complementados pelas explicações fornecidas por Silva (2020).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cabe destacar que antes da implantação dos pontos críticos de controle a empresa deve ter todas as etapas de boas práticas de produção implantadas e os colaboradores devem ser treinados e ensinados sobre a importância da manutenção da higiene e dos cuidados sanitários ao longo do processo de produção. Os trabalhadores devem ainda conhecer bem os procedimentos produtivos e os pontos críticos de controle o que é crucial para produção de alimentos com qualidade e segurança alimentar.

Para a elaboração da Kombucha, deve-se ter extrema atenção com a limpeza de tudo o que envolve seu preparo. Todos os utensílios que tiverem contato com o chá e o SCOBY devem ser fervidos e deixados em contato com a água quente por alguns minutos para esterilização. Os manipuladores devem estar com vestimentas próprias e com as mãos higienizadas adequadamente. Algumas das mais importantes etapas do processo de produção encontram-se descritas a seguir:

I. Fermentação aeróbica: neste processo a água adicionada de açúcar é fervida e o chá verde e/ou preto deve ser adicionado para infusão. Após a infusão resfria-se e acrescenta-se a colônia mãe, que dará origem ao primeiro processo de fermentação do chá.

II. Controle e medição de pH: é feita a medição do pH, a fim de verificar se não existe nenhuma contaminação na colônia e se está segura para seguir o processo de fermentação. Dentre os parâmetros físico-químicos, a legislação (BRASIL, 2019) estabelece que o pH esteja entre 2,5 e 4,2.

III. Fermentação anaeróbica: nesta etapa, é acrescentado o suco de frutas natural e orgânico, ou pedaços de frutas ou especiarias ao chá fermentado, que será engarrafado antes de iniciar a fermentação.

IV. Envase e carbonatação: fase onde é feito o envase da mistura nos recipientes para venda que em geral são de 250 mL ou 500 mL, os frascos são armazenados em baixa temperatura e o processo de fermentação anaeróbica se inicia bem como a produção do CO₂ que irá carbonatar o produto final, deixando a bebida com um

aspecto levemente gaseificado.

V. Distribuição: é um ponto muito importante, então acredita-se ser melhor para as indústrias produtoras a terceirização da distribuição, fazendo parcerias com transportadoras especializadas nessa atividade, caso seja vendido via internet e parcerias com restaurantes saudáveis ou empresas de venda de produtos naturais.

O fluxograma de produção da Kombucha é apresentado na Figura 1.

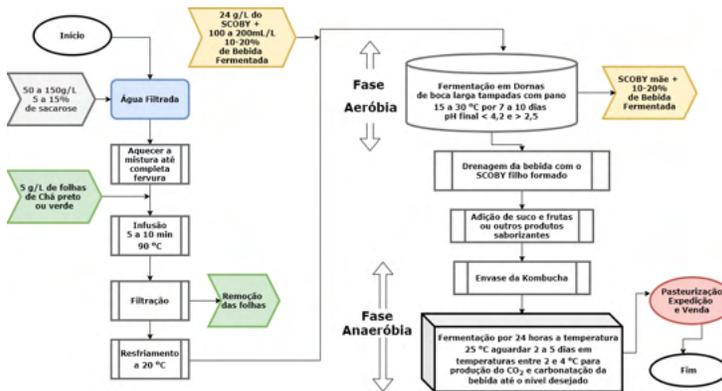


Figura 1. Fluxograma do processo de produção do Kombucha.

Fonte: Autoria Própria

Conforme o tempo de fermentação aeróbia avança, a espessura da membrana do SCOBY mãe é aumentada pela geração de novas camadas na superfície que são denominados de SCOBY filho, formando uma estrutura suspensa na parte de cima da bebida (DUTTA; PAUL, 2019; COELHO *et al.*, 2020). Após a fermentação aeróbia o SCOBY mãe juntamente com parte da bebida deve ser removido e pode ser reutilizado na fermentação da próxima batelada a ser produzida.

Diferentes espécies de leveduras e bactérias atuam em paralelo produzindo dois produtos finais distintos: o chá fermentado e o biofilme. No início da fermentação, a levedura hidrolisa a sacarose em glicose e frutose, em seguida é produzido o etanol, o qual é transformado em ácido acético, porém a produção dos ácidos gluconico e glucurônico também é notável (VILLARREAL-SOTO *et al.*, 2018). Alguns produtores deixam o SCOBY filho na bebida para a segunda fermentação, fase anaeróbia, enquanto outros preferem fermentar sem o SCOBY filho, deixando apenas as leveduras em suspensão as quais são deixadas para fermentar o produto e terminar o processo, pela produção do CO₂ que irá gaseificar o produto final. Após completado esse processo é interessante proceder uma pasteurização para evitar que o CO₂ continue a ser produzido, o que pode ocasionar explosão dos recipientes, principalmente se eles forem de vidro, bem como a produção adicional de álcool que não deve ultrapassar 0,5% nos produtos sem álcool, a continuação

do processo fermentativo pode aumentar os teores alcoólicos do produto (DUTTA; PAUL, 2019).

A bebida resultante do processo de produção deve ser doce e espumante quando feita da forma correta, uma fermentação aeróbia muito longa pode estragar o produto e o transforma-lo em um produto semelhante a vinagre. Uma forma de identificar o final da fermentação é monitorar o pH e observar o comportamento do SCOBY mãe, que tende a afundar quando a fermentação está no final (DUTTA; PAUL, 2019).

Os fabricantes as vezes optam pela não pasteurização do produto final para manter a bebida viva, por isso a legislação (BRASIL, 2019) explica que quando a bebida for pasteurizada, no rótulo isso deve ser explicado de forma bem evidente, mas cabe destacar que a opção pela não pasteurização pode aumentar o risco de explosão do frasco a depender da continuação do processo fermentativo, devendo-se cuidar muito bem do período de validade da bebida e a temperatura de estocagem, tanto para o transporte quanto para a permanência nos mercados e na casa do consumidor, para que ela não venha a explodir e expor as pessoas a riscos, principalmente se for envasada em garrafas de vidro.

Realizando-se uma avaliação dos possíveis obstáculos existentes no processo de produção da bebida construiu-se o Quadro 1, onde se pode encontrar a descrição das principais etapas do processo de produção da Kombucha, os parâmetros que podem ser descritos como barreiras ao desenvolvimento de microrganismos patogênicos no produto e a intensidade do obstáculo.

Etapas	Parâmetros	Intensidade		
		baixa	média	alta
Açúcar	Pres; aw	X		
Fervura	T			X
Infusão	T		X	
Filtração	Fis	X		
Resfriamento	-			
Inoculação	Comp		X	
Fermentação	pH			X
Saborização	pH; aw	X		
Envase	Fis; O2	X		
Fermentação	Pres		X	
Resfriamento	t		X	
Pasteurização	T			X
Resfriamento	t		X	

Quadro 1. Avaliação da existência de obstáculos e tipo do obstáculo ao longo das etapas de produção da Kombucha.

Fonte: Autoria Própria. Obs: T (alta temperatura); t (baixa temperatura); pH (potencial hidrogeniônico); aw (atividade de água); O₂ (Anaerobiose) Pres (métodos preservativos-conservantes); Comp (Competição); Fis (obstáculo físico).

O açúcar adicionado no início, será em pequena quantidade, mesmo assim pode ser considerada sua ação de redução da atividade de água e atuação como agente conservante, porém esse conservante será consumido ao longo do processo de fermentação, mesmo assim no momento da sua adição pode atuar como barreira ao desenvolvimento de alguns microrganismos. No segundo processo de fermentação ocorre a produção do CO₂ que é um produto com poder conservante.

O enfoque do APPCC é descobrir em quais etapas do processo de produção, haveria o perigo de contaminação do alimento para, então, atuar preventivamente de forma a eliminar ou minimizar os perigos identificados, por meio da implantação de limites e controles nesses pontos (BATALHA, 2021). Liu *et al.*, (2021) explicam que a implementação do APPCC em qualquer empresa, leva a uma maior lucratividade, crescimento das vendas, aumento do giro de ativos e redução dos custos de produção, logo após a certificação. Por isso pode-se perceber a importância desse tipo de sistema para as indústrias produtoras de alimentos.

Os Quadros 2 a 9 ilustram a avaliação das etapas dos processos necessários a uma Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle para o processo de produção de Kombucha não alcoólica pasteurizada. Percebe-se que o primeiro ponto crítico de controle PCC-1 foi identificado, pois esta etapa elimina ou reduz a ocorrência provável da contaminação microbiológica que poderia estar presente tanto na água quanto no açúcar, realizando-se a fervura por um tempo adequado ela pode ser eliminada, por isso deve-se manter um registro desse procedimento e caso se perceba algum problema, medidas corretivas devem ser realizadas.

Tarefa 1: Fervura da Água com Açúcar	
Perigos	Cabelo ou pelos, sujeira da pele, insetos ou partes de insetos, microrganismos, partículas de poeira ou produtos químicos contaminantes provenientes dos manipuladores, matérias primas ou equipamentos. Perigos presentes no açúcar, na água ou na panela, ou contaminação por falta de higiene.
Limite Crítico	Temperatura
Monitoramento	Mantenha uma inspeção visual da água na panela. Certifique-se de que a panela esteja limpa e higienizada e que a água tenha sido tratada adequadamente e chegue ao ponto de vapor para fervura e descontaminação do açúcar e da água. Fornecedores idôneos de matérias primas e água sempre tratada. Remoção adequada de detergentes e sanificantes utilizados na limpeza.
Ação Corretiva	Descarte produtos com possível contaminação. Reprocessamento do produto caso a temperatura e o tempo de fervura não tenham sido respeitados.
Verificação	Verificar se a água chegou ao ponto de fervura e o tempo que permaneceu fervendo.
Registro	Sim, deve-se marcar o tempo e a temperatura da fervura para cada batelada ou lote.
	PCC-1

Quadro 2. Avaliação para a Etapa 1 do processo de produção.

Fonte: Autoria Própria

O segundo ponto crítico foi identificado no processo de infusão (Quadro 3), nenhuma etapa subsequente eliminará o perigo biológico identificado, pois se microrganismos chegarem até o líquido provenientes das folhas ou de contaminantes presentes nas folhas e sobreviverem no líquido nessa fase podem crescer e se desenvolver resultando na contaminação do produto final. Em relação a possibilidade de contaminação física ela poderá ser removida na próxima etapa de filtração. A contaminação química com agrotóxicos pode ser solucionada por meio da solicitação de laudos por parte dos fornecedores das matérias primas que garantam a qualidade dos produtos fornecidos.

Tarefa 2: Infusão	
Perigos	Microrganismos podem estar presentes nas folhas do chá bem como elementos contaminantes tais como folhas doentes ou contaminadas ou mesmo insetos ou partes de insetos podem estar entre as folhas. Podem ter sido aplicados agrotóxicos além dos limites permitidos no alimento.
Limite Crítico	Temperatura > 90°C
Monitoramento	Mantenha uma inspeção visual do chá. Certifique-se de que a matéria prima seja de empresa com garantia de qualidade e que não tenha contaminação por insetos, agrotóxicos além dos limites permitidos. Medir a temperatura da água e manter a temperatura ao longo do tempo estipulado.

Ação Corretiva	Caso a temperatura de 90° não tenha sido mantida pelos 5 a 10 minutos recomendados para infusão o produto deve ser descartado ou reprocessado dependendo da situação. Caso se perceba que a temperatura caiu abaixo dos 90° deve-se reaquecer o produto.
Verificação	Verifique a temperatura ao longo do processo no início, meio e final.
Registro	Sim, há um limite crítico de temperatura que deve ser monitorado.
	PCC-2

Quadro 3. Avaliação para a Etapa 2 do processo de produção.

Fonte: Autoria Própria.

Em relação a etapa de filtração (Quadro 4), não existe um limite crítico de controle para a quantidade de finos presentes no produto e acredita-se que não seja necessária a implantação de limites de controle sendo que essa etapa não foi descrita como um PCC. Identificou-se o terceiro ponto crítico de controle no processo de fermentação (Quadro 5), pois nesta etapa se elimina ou reduz a ocorrência provável da contaminação microbiológica que poderia estar presente por meio da redução imediata do pH a níveis que impossibilitem o desenvolvimento de possíveis patogênicos.

Tarefa 3: Filtração	
Perigos	Cuidar com o tamanho dos furos da peneira ou a espessura do filtro utilizado para não permitir a passagem de finos que possam decantar e contaminar o processo.
Limite Crítico	-
Monitora-mento	Acompanhar a retenção dos resíduos e a limpidez do produto coado e depois de decantar monitorar a quantidade de resíduos decantados no fundo.
Ação Corretiva	Coar o produto novamente caso necessário utilizando peneira mais eficiente.
Verificação	Inspecionar a limpidez do produto.
Registro	Não, nenhum registro precisa ser feito nessa etapa do processo.

Quadro 4. Avaliação para a Etapa 3 do processo de produção.

Fonte: Autoria Própria

De acordo com Rahman; Rahman, (2020), em um pH abaixo de 4,2, a maioria dos microrganismos que podem potencialmente causam intoxicação alimentar são bem controlados. Dessa forma esse pH foi o limite descrito para se evitar essas possíveis contaminações.

Tarefa 4: Fermentação aeróbica	
Perigos	Contaminação por outros microrganismos indesejáveis que podem contaminar o SCOBY.
Limite Crítico	Níveis finais de pH <4,2 para inibir o crescimento de fungos e bactérias indesejáveis e >2,5 para não ocasionar problemas de acidez nos consumidores.
Monitoramento	Monitorar os níveis de pH seguindo o ciclo de fermentação.
Ação Corretiva	Descarte produtos com pH inferiores e fermente mais para redução do pH.
Verificação	Verificar o pH inicial e ao longo do processo para paralisar a fermentação no pH correto.
Registro	Sim, os níveis de PH devem ser registrados de tempo em tempo e construído um controle do processo.
	PCC-3

Quadro 5. Avaliação para a Etapa 4 do processo de produção.

Fonte: Autoria Própria

Em relação as etapas de aromatização (Quadro 6) e de engarrafamento (Quadro 7), não foram observadas necessidades de estabelecimento de limites críticos de controle e essas etapas não precisaram ser elencadas como PCCs.

Tarefa 5: Aromatização	
Perigos	Contaminação existente nos alimentos tais como doenças, agrotóxicos, poeira, insetos, etc. Adquirir de empresas de idoneidade reconhecida para reduzir os riscos.
Limite Crítico	-
Monitoramento	Monitorar a sanidade das frutas e dos sucos a serem adicionados. Adicionar apenas produtos saudáveis provenientes de empresas idôneas.
Ação Corretiva	Remover frutas machucadas ou contaminadas.
Verificação	Verificar a cor do produto, se ficou adequada, dependendo do tipo de produto que será fabricado.
Registro	Não.

Quadro 6. Avaliação para a Etapa 5 do processo de produção.

Fonte: Autoria Própria

Tarefa 6: Engarrafamento	
Perigos	Garrafas contaminadas ou mal higienizadas. Garrafas mal fechadas.
Limite Crítico	-
Monitora-mento	Mantenha a inspeção das garrafas e a higienização adequada.
Ação Corretiva	Remover garrafas mal lavadas e reconduzir ao processo de higienização.
Verificação	Inspecione as garrafas depois de cheias e a colocação das tampas ou lacres de maneira adequada.
Registro	Não.

Quadro 7. Avaliação para a Etapa 6 do processo de produção.

Fonte: Autoria Própria.

O quarto PCC foi identificado na etapa de fermentação anaeróbica tendo em vista que a comercialização de Kombucha não alcoólica, de acordo com a legislação (BRASIL, 2019) é limitada a 0,5% de álcool e nenhuma outra etapa poderia remover ou reduzir esse risco. A fermentação na presença de oxigênio ou em temperatura e tempos inadequados pode ocasionar também problemas e riscos ao produto, dessa forma, todos esses fatores devem ser controlados, com vistas a eliminar também a possibilidade de crescimento de patogênicos na bebida.

Tarefa 7: Fermentação anaeróbica	
Perigos	Contaminação por outros microrganismos indesejáveis. Alteração na temperatura ou tempo necessário ao processo. Fermentação excessiva e produção de quantidade superior de álcool ou inferior de pH. Passagem de ar e processo ser conduzido em ambiente aeróbico.
Limite Crítico	Tempo 2 a 5 dias Temperatura 2 a 4 °C Teores de álcool 0,5% Teores de CO ₂ (sensorial) Valores de pH mínimo 2,5
Monitora-mento	Monitorar a temperatura e o tempo previstos para o processo, bem como a quantidade final de álcool e CO ₂ produzidos.
Ação Corretiva	Descartar os produtos que tenham passado do tempo de produção mostrando excesso de álcool como Kombucha alcoólica ou redução excessiva do pH. Descartar produtos que tenham fermentado aerobicamente ou em temperaturas inadequadas.
Verificação	Anotar a temperatura ao longo do tempo do processo. Amostrar o produto a cada tempo analisando o pH, teores de CO ₂ e alcoólico do produto final. Avaliar a pressão dentro das embalagens.
Registro	Sim manter um registro do tempo e a temperatura, pH e teores finais de álcool e CO ₂ é essencial a segurança do produto.
	PCC4

Quadro 8. Avaliação para a Etapa 7 do processo de produção.

Fonte: Autoria Própria.

Coelho *et al.* (2020), citam trabalhos que comprovaram a presença de microrganismos patogênicos em Kombucha preparadas de forma caseira, tanto bactérias, tais como o temido *Bacillus anthrax*, como bolores dos gêneros *Penicillium* e *Aspergillus* conhecidos produtores de micotoxinas. Alguns problemas de contaminação por elementos químicos tais como metais pesados também foram relatados, bem como acidose pelo consumo da bebida excessivamente fermentada e muito ácida. Dessa forma fica clara a importância de um controle da qualidade do alimento produzido e da implantação de controles nos pontos críticos, para produção de uma Kombucha de qualidade que não apresente riscos à saúde do consumidor.

Por fim o quinto e último PCC foi identificado na etapa de pasteurização (Quadro 9), pois essa etapa foi concebida para eliminar ou reduzir a ocorrência provável do perigo identificado a um nível aceitável, sendo que a pasteurização será realizada dentro das garrafas e é utilizada para parar o processo de fermentação, evitando que continue a aumentar a produção de gás dentro das garrafas, o que sujeita o produto a forçar a garrafa, ocasionando possibilidade de explosão das embalagens ou mesmo extravasamento da bebida no momento da abertura do produto. Outros problemas da não paralização da fermentação da bebida é a possibilidade de aumento dos teores de álcool o qual não pode passar de 0,5% para que o produto seja enquadrado pela legislação como um não alcoólico que é o foco desse estudo, bem como a redução contínua do pH a limites inferiores aos estabelecidos pela legislação que é de no mínimo 2,5 e que poderia ocasionar problemas de acidose nos consumidores.

Além da pasteurização ainda se necessita cuidar das informações que devem estar na embalagem, tais como data de fabricação, validade, tipo do produto e informações complementares do processo, se o produto é ou não pasteurizado, de acordo com o que solicita a legislação vigente (BRASIL, 2019).

Tarefa 8: Pasteurização	
Perigo	Tempo e temperatura incorreto para o procedimento e continuação do processo fermentativo a níveis superiores aos desejáveis.
Limite Crítico	Temperatura 82 °C Tempo de 30 segundos de cada lado totalizando 1 minuto
Monitora-mento	Monitorar a temperatura e o tempo previstos para o processo.
Ação Corretiva	Pasteurizar novamente produtos que tenham passado no processo sem segurança de estarem pasteurizados adequadamente.
Verificação	Anotar a temperatura e o tempo do processo de pasteurização.
Registro	Sim manter um registro do tempo e a temperatura é essencial a segurança do produto.
	PCC5

Quadro 9. Avaliação para a Etapa 8 do processo de produção.
Fonte: Autoria Própria

As análises de pontos críticos de controle precisam ser revistas periodicamente pela equipe que a gerencia, a qual deve ter experiência no processo e na gestão da higiene na agroindústria, então o presente estudo não pretende esgotar o assunto e recomenda-se que as empresas produtoras realizem revisões periódicas de seus processos produtivos específicos e avaliem os riscos, de acordo com os acontecimentos, pois esse estudo é apenas uma diretriz inicial para a implantação de APPCC nesse processo de produção.

Acredita-se que o trabalho pode ajudar as empresas do ramo de alimentos que decidam por produzir a Kombucha e até mesmo as que já produzem e não possuem ainda um plano APPCC implantado. O estudo também pode ser utilizado para quem queira conhecer um pouco mais do processo de produção desse alimento milenar, bem como para exemplificar a aplicação de ferramentas de gestão da qualidade em um processo de produção agroindustrial.

4 | CONCLUSÃO

A Kombucha é um produto muito antigo, produzido desde 5000 anos atrás no China e é descrito como um produto muito saudável, com efeitos probióticos, por esse motivo tem aparecido como um produto promissor que vem mostrando um aumento de procura nos últimos anos. Dessa forma, o presente estudo apresentou um fluxograma com as etapas e a descrição detalhando do processo de produção, bem como os pontos críticos da produção para que seja possível às agroindústrias produzirem essa bebida de forma segura para os consumidores.

Foram listados todos os obstáculos que as etapas do processo impõem ao desenvolvimento de patogênicos na bebida, bem como levantados os principais riscos físicos, químicos e microbiológicos, e com base nessa análise foram apresentados os cinco pontos críticos principais onde controles devem ser implantados pelas empresas que pretendam produzir esse alimento. Recomenda-se por fim que controles de temperatura sejam implantados nas etapas de fervura, infusão e pasteurização. Que um controle de pH seja implantado na etapa de fermentação aeróbia e que controles de tempo e temperatura de estocagem sejam realizados na fermentação anaeróbia, bem como se realize o controle dos teores alcoólicos finais da bebida para que ela seja enquadrada corretamente de acordo com os padrões legais vigentes.

REFERÊNCIAS

BATALHA, M. O. (Coord). **Gestão agroindustrial**. 4.ed. São Paulo: Atlas, 2021.

BRASIL. Instrução Normativa nº 41, de 17 de setembro de 2019. **Padrão de Identidade e Qualidade da Kombucha**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-n-41-de-17-de-setembro-de-2019-216803534>. Acesso em: 20 abr. 2021.

BAPTISTA, P. *et al.* **Modelos genéricos de HACCP**. 2003.

COELHO, R. M. D. *et al.* Kombucha: review. **International Journal of Gastronomy and Food Science**, [S.L.], v. 22, p. 100272, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijgfs.2020.100272>.

DUTTA, H.; PAUL, S. K. Kombucha Drink: Production, Quality, and Safety Aspects. In: **Production and Management of Beverages**, p.259–288. 2019. doi:10.1016/b978-0-12-815260-7.00008-0

DRAW.IO - Diagrams.net. **Flowchart Maker and Online Diagram Software**. Disponível em: <https://app.diagrams.net/>. Acesso em: 03 abr. 2021.

FU, C. *et al.* Antioxidant activities of kombucha prepared from three different substrates and changes in content of probiotics during storage. **Food Science and Technology**, [S.L.], v. 34, n. 1, p. 123-126, 25 mar. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612014005000012>.

GREENWALT, C. J.; STEINKRAUS, K. H.; LEDFORD, R. A. Kombucha, the fermented tea: Microbiology, composition, and claimed health effects. **Journal of Food Protection**, v.63, n.7, p.976–981, 2000.

JAYABALAN, R. *et al.* A Review on Kombucha Tea-Microbiology, Composition, Fermentation, Beneficial Effects, Toxicity, and Tea Fungus. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [S.L.], v.13, n.4, p.538-550, 21 jun. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1541-4337.12073>.

KAPP, J.M.; SUMNER, W. Kombucha: a systematic review of the empirical evidence of human health benefit. **Annals of Epidemiology**, [S.L.], v.30, p.66-70, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.annepidem.2018.11.001>.

KUMAR, V.; JOSHI, V.K. Kombucha: technology, microbiology, production, composition and therapeutic value. **International Journal of Food and Fermentation Technology**, [S.L.], v.6, n.1, p.13, 2016. New Delhi Publishers. <http://dx.doi.org/10.5958/2277-9396.2016.00022.2>.

LEISTNER, L.; RAHMAN, M.S. Hurdle Technology (Combined Methods) for Food Preservation: Theory and Basic Aspects. Cap.15. 12p. In: Rahman, Mohammad Shafiur. **Handbook of Food Preservation**. 3.ed. Boca Raton: CRC Pres, 2020. <https://doi.org/10.1201/9780429091483>.

LIU, F. *et al.* HACCP certification in food industry: trade-offs in product safety and firm performance. **International Journal of Production Economics**, [S.L.], v.231, p.107838, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpe.2020.107838>.

MOURA, A.B. **Monitoramento do processo fermentativo da Kombucha de chá mate**. Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Nutrição da Universidade Federal de Pernambuco. Vitória de Santo Antão, 2019. 47p.

RAHMAN, M.S.; RAHMAN, R.T. pH in Food Preservation. Cap. 20. 10p. In: Rahman, Mohammad Shafiur. **Handbook of Food Preservation**. 3.ed. Boca Raton: CRC Pres, 2020. <https://doi.org/10.1201/9780429091483>.

SENGUN, I.Y.; KIRMIZIGUL, A. WITHDRAWN: probiotic potential of kombucha. **Journal of Functional Foods**, [S.L.], p.104284, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2020.104284>.

SILVA, T. de. Hazard Analysis and Critical Control Point (HACCP). Cap. 57. 30p. In: Rahman, Mohammad Shafiur. **Handbook of Food Preservation**. 3.ed. Boca Raton: CRC Pres, 2020. <https://doi.org/10.1201/9780429091483>.

SILVA, R.A. de A. *et al.* Ferramentas da qualidade na produção de embutido vegetariano a base de abóbora. **Nutrição Brasil**, [S.L.], v.17, n.4, p.1-5, 5, maio 2019. Atlântica Editora. <http://dx.doi.org/10.33233/nb.v17i4>. Disponível em: <https://portalatlanticaeditora.com.br/index.php/nutricaoBrasil/article/view/3123/4962>. Acesso em: 15 jun. 2021.

VILLARREAL-SOTO, S.A. *et al.* Understanding Kombucha Tea Fermentation: a review. **Journal of Food Science**, [S.L.], v.83, n.3, p.580-588, mar. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1750-3841.14068>.

MEXICO'S WATER AND SOIL, THREATENED BY FRACKING GAS?

Data de aceite: 01/01/2022

Victor Hugo Ferman-Avila

Tecnologico Nacional de Mexico/Instituto
Tecnologico de Parral, Tecnologico Avenue
Chihuahua, Mexico
<https://orcid.org/0000-0001-7358-7103>

Maria del Carmen Avitia-Talamantes

Tecnologico Nacional de Mexico/Instituto
Tecnologico de Parral, Tecnologico Avenue
Chihuahua, Mexico
<https://orcid.org/0000-0002-9408-5011>

Hugo Esteban Ferman-Corral

Escuela de Medicina y Ciencias de la Salud
, Itesm, Ignacio Morones Prieto Avenue
Monterrey, Nuevo Leon , Mexico.
<https://orcid.org/0000-0002-5033-5314>

ABSTRACT: The answer to the question above is yes, they are in danger, an analysis of environmental and toxicological risks was carried out representing the chemicals used in the extraction of Fracking gas, also known as Shale gas, in addition, the amount of chemical substances used per well was determined, highlighting the fifteen with the highest frequency and their high toxicity, as well as the enormous amount of water that this process requires ranging from 10 to 30 million liters, and that if not receiving treatment, as it would be left to the will of the companies, represents a triple environmental risk, starting with the effect on the availability of water, especially in areas of the deposits of this gas that are located in desert or semi-desert areas

for the most part, in addition to the contamination of the water itself with the consequent risk to the health of people and the habitat, and as if that were not enough, the contamination of the soil that it would occupy , a 4 meter deep reservoir would imply half a hectare of land occupied for the average volume of water used in each well. A Gas Shale extraction well was recreated with the most commonly used chemical substances in hydrofracturing, preparing mixtures of one liter of water with the aforementioned substances, subsequently the effectiveness of activated carbon to adsorb said substances was evaluated. Through an ANOVA analysis, the differences in the samples treated with the aforementioned adsorbent were determined, the usefulness of activated carbon was verified to separate the chemical substances that are pollutants from the water in which the mixtures are prepared for the extraction of Shale gas.

KEYWORDS: water, soil, gas, fracking.

ÁGUA E SOLO DO MÉXICO, AMEAÇADOS PELO GÁS DE FRACKING?

RESUMO: A resposta para a pergunta acima é sim, eles estão em perigo, foi realizada uma análise de riscos ambientais e toxicológicos representando os produtos químicos usados na extração do gás de Fracking, também conhecido como gás de xisto, além da quantidade de substâncias químicas utilizadas por poço foi apurado, destacando-se os quinze com maior frequência e sua alta toxicidade, bem como a enorme quantidade de água que esse processo requer que varia de 10 a 30 milhões de litros, e que se não recebesse tratamento, seria deixada

para a vontade das empresas, representa um triplo risco ambiental, a começar pelo efeito sobre a disponibilidade de água, principalmente nas áreas das jazidas deste gás que se localizam em grande parte em áreas desérticas ou semidesérticas, além das contaminação da própria água com o conseqüente risco para a saúde das pessoas e do habitat, e como se não bastasse, a contaminação do solo que iria ocupar, a 4 metros de profundidade reserivo implicaria meio hectare de terra ocupado para o volume médio de água utilizado em cada poço. Foi recriado um poço de extração de xisto gasoso com as substâncias químicas mais utilizadas na hidrofratura, preparando misturas de um litro de água com as referidas substâncias, posteriormente foi avaliada a eficácia do carvão ativado em adsorver as referidas substâncias. Através de uma análise ANOVA, foram determinadas as diferenças nas amostras tratadas com o referido adsorvente, verificada a utilidade do carvão ativado para separar as substâncias químicas poluentes da água em que as misturas são preparadas para a extração do gás de xisto.

PALAVRAS-CHAVE: água, solo, gás, fracking.

INTRODUCTION

The main objective of this research carried out at the installations of Campus Instituto Tecnológico de Parral of the Tecnológico Nacional de Mexico, was to determine the impact of the extraction of this gas in the hydrosphere and lithosphere since the extraction of this energy is not the usual one for the rest of natural gas, one of the findings is that horizontal drilling is made through which are injected between 4 and 20 million liters of water mixed with sand and additives.

Likewise, the risks to human health and the environment of the chemical substances that are mostly used in the extraction of this gas were sought, which may be useful for future exploitations that will take place especially in the North and East of Mexico, the amount of substances can reach thousands, establishing that 15 of them are the most frequently used, among which are alcohols such as methanol, isopropyl alcohol and ethylene glycol, inorganics such as crystalline silica and soda, as well as BTEX, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and strong acids such as sulfuric and hydrochloric.

Fracking gas or Shale gas is a type of natural gas that, instead of being stored in "bags" underground, is embedded within blocks of sedimentary rocks formed from organic materials.

According to Cartocritica based on information from the National Commission of 2018, Hydrocarbons in Mexico, thanks to the Energy Reform there are companies that began with this practice, hydraulic fracturing began to be used on January 26, 1996, in the Jacinto-5 well, in Tabasco, since then and until the beginning of 2016 (cut of the information received from CNH, 2018), one out of every four oil wells in the country (24.3%) has been hydraulically fractured at some point in its productive life, that is, a total of 7,879 wells of the 32,464 existing have been fractured in the 7,879 fractured wells 36,159 fractures have been carried out. The main oil provinces in which it is estimated that there could be shale

hydrocarbons are located in Chihuahua, Coahuila, Nuevo Leon, Tamaulipas, Hidalgo, San Luis Potosi, Veracruz and Puebla. States that, in the north, have important problems of water scarcity and overexploitation of aquifers that would be aggravated by the use of hydraulic fracturing, which requires the use and contamination of large amounts of water that are between 9 and 29 million euros. liters of water. While further south, this technique threatens to contaminate important rivers and aquifers on which thousands of people depend.

MATERIALS AND METHODS

This study is of type:

- a) Experimental - Sand samples are handled, water is added and 5 of the chemical substances most used in this activity are evaluated, the effectiveness of activated carbon to remove contaminants from the water is evaluated.
- b) Descriptive. - The extraction process is studied by the hydro fracture method of the so-called Shale Gas, the chemical substances involved in said process as well as their toxicological and environmental risks are detailed, the above through documentary research.
- c) Transversal, because it is a photograph of the situation at the end of 2018, when the current Federal administration began.

Population or Sample

The population is made up of Shale oil and gas wells that in Mexico can reach several thousand, as a sample 7 mixtures with sands from the region are used, the population of chemical substances reaches about 2000 and the sample described is the 15 most frequently used.

Instrument

Observation guides physicochemical and organoleptic data of the mixtures, color and odor for the 7 prepared mixtures, preparation of comparison tables and tables for data analysis.

RESULTS

Water and chemicals per well.

A well from which this gas is being extracted uses an average of 20,000 m³ of water, according to reports from the United States Environmental Agency, 70% of the companies report that the origin of this water is fresh or new, it would involve 1,105.7 kg of sand, 35,000 liters of chemical substances, which would represent 42,424 kg of them.

Fracturing fluids are handled both water-based and diesel-based, the former occurs in 93% of cases, it reports that in the operations of 420 companies in 38,000 wells, 14 chemicals are the most frequent for fracking, at an average maximum concentration of 0.43% by mass, the most frequent are methanol, hydrochloric acid and hydrogenated light petroleum distillates, the general composition of fracture mixtures includes 88% water, 10% quartz and less From 1% chemical additives, there are 698 unique ingredients.

The chemical substances that in the aforementioned mixtures range from sodium chloride, gelatin and citric acid, to others with a high degree of toxicity, the most used is methanol in almost 80% of the 650 fracturing products, followed by isopropyl alcohol in 42% of the products, ethylene glycol in 18.3% and crystalline silica in 32%., hydrated light petroleum distillates, and caustic soda are used as foaming agents as well, being the substances most used with this purpose is 2-butoxyethanol, in 67 products BTEX appear that involve benzene, toluene, xylene and ethylbenzene, in addition to 1-butanol and propylene oxide, hydrofluoric acid, lead and sulfuric acid, in addition to silica and formaldehyde.

Toxicology of fracking chemicals.

A. Methanol:

Inhalation and dermal absorption are the most common routes of entry for occupational exposure. It is metabolized to formic acid which mediates the toxic effects. Weakness, anorexia, headache, nausea. It causes retinal lesions that can progress to permanent blindness as well as pancreatitis, metabolic acidosis. Sedation at high doses can cause seizures and even coma as well as hemorrhagic or ischemic brain damage. Long-term neurological sequelae such as parkinsonism.

B. Isopropyl alcohol:

It is metabolized in the liver to acetone. Prolonged skin contact can cause: After ingestion: nausea, vomiting, abdominal pain, hemorrhagic gastritis, hematemesis. Acute kidney failure, rhabdomyolysis, hemolysis. Depressant effect on the central nervous system ranging from mild sedation to coma.

C. Ethylene glycol:

After its oral intake, it is metabolized by the liver, giving rise to three compounds that mediate its toxic effects. Sedation, metabolic acidosis. It causes acute kidney injury that may require emergency dialysis with variable medium and long-term sequelae on kidney function. Hypertension, tachycardia, cardiac arrhythmias, seizures. Acute pulmonary edema. There are reports of neurological sequelae that manifest weeks after exposure with cranial nerve dysfunction.

D. Silicon dioxide / crystalline silica:

Acute silicosis: after inhalation of high concentrations, it manifests in weeks or a few years with dyspnea, cough, weight loss, fatigue, fever, permanent changes in lung imaging studies, progression to respiratory failure and heart failure of pulmonary origin. Chronic silicosis: manifests 10 to 30 years after initial exposure. It causes chronic cough with or without sputum production, dyspnea on exertion, pathological findings in lung imaging studies, alteration in respiratory function tests. Risk factor for developing bronchogenic carcinoma.

E. Sodium Hydroxide / Caustic Soda:

After its ingestion, it causes inflammation of the tongue and mouth, drooling, vomiting, inflammation of the airway causing stridor and voice changes, there may be esophageal perforation that causes mediastinitis, and possible peritonitis due to stomach or intestinal perforation. Chronic complications: esophageal strictures that cause chronic pain and malnutrition. There is a relationship between esophageal stricture and esophageal carcinoma.

F. Benzene:

Acute effects: dizziness, headache, vertigo, bone marrow damage. Mutagen and carcinogen associated with aplastic anemia, acute and chronic leukemias, multiple myeloma, and lymphoma.

G. Lead:

Children under 6 years of age, and particularly under 36 months, are more susceptible to toxic effects causing behavioral and cognitive alterations that persist into adolescence and adulthood. It has also been associated with hearing loss, especially at high frequencies. Abdominal pain, vomiting, constipation, anemia. Permanent kidney damage decreases vitamin D levels, which affects bone and dental development. Exposure in pregnant women increases the risk of miscarriage, preterm delivery, and small-for-gestational age delivery. In adults, acute symptoms after exposure to high concentrations: abdominal pain, constipation, anorexia, muscle and joint pain, fatigue, headache, memory disturbances, irritability, anemia. Due to chronic exposure, psychiatric symptoms, tremor, neuropathy, brain damage, high blood pressure, kidney damage, fertility disorders are added. Possible carcinogen.

H. Diesel:

Chronic rhinitis, asthma, myopia, cardiovascular events, Increases the risk of lung cancer, bladder and leukemia.

I. Hydrofluoric acid:

By contact: severe burns, electrolyte disorders and cardiac arrhythmias, ophthalmic injuries. Inhalation: damage to the airway that can cause respiratory failure.

J. Copper:

Acute poisoning: nausea, vomiting, diarrhea, gastrointestinal bleeding, anemia, kidney and liver failure, death. Chronic overload has been associated with neurodegenerative diseases. In animal models it is associated with the development of atherosclerosis and diabetes mellitus.

K. Naphthalene:

After ingestion: vomiting, cough, pneumonitis, respiratory failure.

L. Xylene:

Dizziness, headache, blurred vision and other visual disturbances, muscle weakness, speech disturbance, lethargy, and coma.

M. Acetaldehyde:

Oral intake: vomiting, tachycardia, hypertension, hyperventilation. Inhalation: irritation of the nose and rest of the respiratory tract, cough; with longer exposures: pulmonary edema and loss of consciousness.

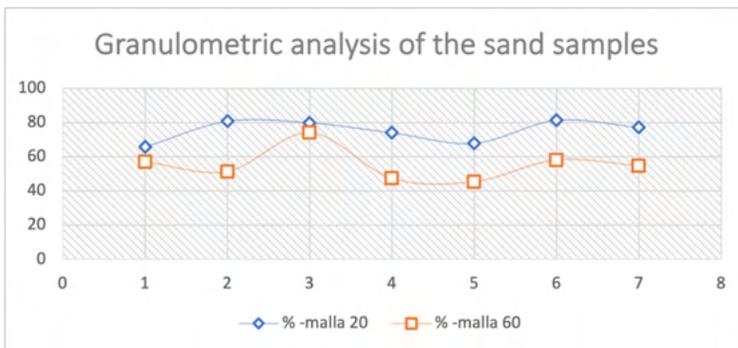
N. Sulfuric acid:

In individuals chronically exposed to acid breezes: dental erosion. After ingestion: pain and burning in the esophagus, asphyxia, stomach injury that can cause bleeding, perforation and peritonitis. Long-term complications: esophageal stricture, fistulas. Association with esophageal cancer.

RESULTS OF THE EXPERIMENTS: MIXTURES OF HYDRO FRACTURE AND ACTIVATED CARBON

A. Granulometric analysis

After collecting 7 sand samples from different sites in the region, it was necessary to perform the appropriate granulometric analysis, since the most commonly used sieves for the implementation of Fracking are 20/40 (0.42 mm - 0.84 mm), followed by 30 / 50 (0.6 mm - 0.3 mm) and 40/70 (0.425 mm - 0.212 mm); using the Ro-tap accommodating the sieves from largest to smallest aperture size (10, 20, 30, 50, 60, 200) were separated the 7 samples, to then homogenize those that could pass through the 20 to 60 mesh, to obtain a granulometric average of the sands commonly used in hydraulic fracturing.



Graphic 1: Granulometric analysis of the 7 sand samples between 20 and 60 mesh.

B. Fracking mixtures

In this case, for the micro-scale recreation of a shale gas extraction well, everything was done based on a total volume of 1 liter, having as measurements 94.6% water, 5.23% sand and 0.17% chemical additives. Applying these measures as a basis, 946ml of water, 52.3g of sand and 1.7g of chemical additives were added divided equally: hydrochloric acid, xylene, toluene, naphthalene and sulfuric acid, which were the only ones implemented in the recreation of the well.

C. Physical-chemical tests

The pH of the 7 samples, density, viscosity and organoleptic characters were taken, in order to know more about the medium that had just been generated, it was found that the 5 chemical substances that were mixed with sand and water (these substances were acids hydrochloric and sulfuric, naphthalene) average a relative density of 1.1804, applying

$$\rho_T = 0.2\rho_1 + .2\rho_2 + .2\rho_3 + .2\rho_4 + .2\rho_5$$

$$\rho_T = 0.2(1190) + 0.2(1840) + 0.2(865) + 0.2(867) + 0.2(1140) = 1,180.4 \text{ Kg/m}^3$$

E. Activated carbon treatment

The mixture has a very acidic pH close to 2 and when treated with Activated Carbon it becomes basic with 7.3, this is ratified by the ANOVA test showing a very good significance in the difference of the means of the pH values. Regarding the organoleptic tests, the water has a penetrating naphthalene odor upon treatment with fracking, after treatment with activated carbon this color disappears completely, which indicates that this substance was mainly adsorbed on the activated carbon.

F. Settling and analysis of the sands by x-ray fluorescence

The sand is separated is mixed with water and chemicals by a rapid decantation, the measurements show that the silica decreases when treated with the fracking substances from 5000 to almost 3000 ppm, the chlorine from the hydrochloric acid rises in the sand, the aluminum rises notably, which indicates that it is released from the sands being relatively dangerous, which is intensified by arsenic, which rises in a high percentage, the above is reflected when analyzing activated carbon and is due to its great capacity to adsorption, since the concentration of both silica and aluminum in it increases a lot, but sulfur and chlorine decrease in it.

PH	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
Start	6.96	1.87	2.29	2.04	1.92	5.95	3.07
24 hours later	7.89	1.97	2.47	2.39	2.05	6.71	6.40
After the carbon	8.02	5.03	7.38	7.73	6.94	8.01	8.20

Table 1. PH taken along the treatment

DISCUSSION

The hydrofracturing process for the extraction of Shale gas represents an enormous environmental risk starting with the availability of water, requiring an average of 20,000 m³ per well and contaminating it with up to hundreds of chemical substances, most of them with serious health risks short-term highlighting the respiratory system, various digestive organs, kidney and central nervous system and carcinogens, thus demonstrating that it is essential that the water used in this process be treated after use and with great caution during the process itself.

The efficiency of activated carbon to adsorb a good part of the pollutants from the water was experimentally and statistically verified, since a large part of them are organic substances, although it was made sensory, the naphthalene was adsorbed almost entirely as well as the 2 acids hydrochloric and sulfuric, which are extremely strong, although our results can be taken as preliminary, they indicate how promising activated carbon is as a purification treatment of these enormous volumes of contaminated water, of course it is recommended to extend the experimentation with mixtures of chemical substances, with activated carbon as an adsorbent and other methods of restoring the sanitation of the water.

BIBLIOGRAPHY

CartoCritica . (2019). **Actualidad de la fractura hidráulica en México** . 03/18/2020, de CartoCritica Website: <https://cartocritica.org.mx/2019/actualidad-de-la-fracturacion-hidraulica-en-mexico/>

CEMDA. (2014). **Posibles impactos ambientales de la reforma energética**. 17/06/2018, de CEMDA Website: www.cemda.org.mx/posibles-impactos/

Cogollo, J. (2017). **El Fracking: impacto ambiental**. Marzo, 2019, de Academia 03/15/2019 de Academia Website: https://www.academia.edu/32401943/EL_FRACKING

Conagua (2015), **Atlas del Agua en México 2015**, México DF: Author, 03/19/2019, Website www.conagua.gob.mx/.

Dirección general de energía y actividades extractivas. (2015). **Guía de criterios ambientales para la exploración y extracción de hidrocarburos contenidos en lutitas**, Vol.1, 55. September 2018, From the semarnat's data base.

Environmental Protection Agency. **Study of the Potential Impacts of Hydraulic Fracturing on Drinking Water Resources**: Progress Report EPA/601/R-12/011, 2012.

Okonta, K. E., Tettey, M., & Abubakar, U. (2012). **In patients with corrosive oesophageal stricture for surgery, is oesophagectomy rather than bypass necessary to reduce the risk of oesophageal malignancy?**. *Interactive cardiovascular and thoracic surgery*, 15(4), 713–715. 21/04/2020 sitio web doi.org/10.1093/icvts/ivs320.

Snyder, R., Witz, G., & Goldstein, B. D. (1993). **The toxicology of benzene**. *Environmental health perspectives*, 100, 293–306. 11/05/2020 Website: doi.org/10.1289/ehp.93100293.

Tormoehlen, L. M., Tekulve, K. J., & Nañagas, K. A. (2014). **Hydrocarbon toxicity: A review**. *Clinical toxicology (Philadelphia, Pa.)*, 52(5), 479–489. 11/05/2020 website: doi.org/10.3109/15563650.2014.923904.

CAPÍTULO 9

PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTE DE RESÍDUOS DE CASCAS DE SEMENTES DE ANDIROBA (*Carapa guianensis* Aubl.) E POTENCIAL USO NA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS

Data de aceite: 01/01/2022

Carlos Castro Vieira Quaresma

Centro Universitário Luterano de Manaus,
Departamento de Engenharias, Manaus – AM,
Brasil.
<http://lattes.cnpq.br/6753869224881515>

Gabriela Cristina Brito Nery

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química, Manaus
– AM, Brasil.
<http://lattes.cnpq.br/1957731694349897>

Agnes Naiá Gomes de Sá Fernandes

Centro Universitário Luterano de Manaus,
Departamento de Engenharias, Manaus – AM,
Brasil.
<http://lattes.cnpq.br/9823715652252177>

Sérgio Duvoisin Júnior

Universidade do Estado do Amazonas,
Departamento de Engenharia Química, Manaus
– AM, Brasil.
<http://lattes.cnpq.br/1737235899259374>

Nélio Teixeira Machado

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia Sanitária e Ambiental, Belém – PA,
Brasil.
<http://lattes.cnpq.br/5698208558551065>

Marla Karolyne dos Santos Horta

Centro Universitário Luterano de Manaus,
Departamento de Engenharias, Manaus – AM,
Brasil.
<http://lattes.cnpq.br/8610376221515881>

Douglas Alberto Rocha de Castro

Centro Universitário Luterano de Manaus,
Departamento de Engenharias, Manaus – AM,
Brasil.
<http://lattes.cnpq.br/5478732277588937>

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo produzir um carvão adsorvente granular a partir de um material de baixo custo derivado do processo agroindustrial da região amazônica. A produção de óleo de andiroba no estado Amazonas é a maior do Brasil e alimenta o mercado nacional e internacional. O óleo é extraído a partir da semente de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) que após ser processada é descartada a casca. Porém, a partir dessas cascas de sementes de andiroba (CSA) pode se produzir o carvão adsorvente granular, material eficaz na adsorção de contaminantes como metais pesados. Utilizar um adsorvente de baixo custo no tratamento de água pode tornar o processo de descontaminação da água simples e barato. Dessa forma, produziu-se carvão adsorvente granular a partir da pirólise dos resíduos CSA a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura final de 450°C . Após isso, o carvão adsorvente granular obtido foi moído e peneirado a uma faixa granulométrica de 20 – 32 mesh. Preliminarmente realizou-se análises de caracterização da matéria-prima de CSA e do carvão adsorvente granular. Em sequência foi realizado os ensaios de adsorção, variando a concentração de íons de Cu (II) até o equilíbrio. Para o equilíbrio de adsorção foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir e Freunlich, onde constatou-se que o ambos

os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais, indicado uma adsorção favorável. Por fim, o material adsorvente produzido a partir da matéria-prima de CSA indicou potencial adsorção de íons de Cu (II) em meio aquoso.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos agroindustriais, metal pesado, adsorção.

PRODUCTION OF BIOCHAR DERIVED FROM ANDIROBA (*Carapa guianensis* Aubl.) SEED SHELL AND POTENTIAL USE IN ADSORPTION OF COPPER IONS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER

ABSTRACT: This work aimed to produce a biochar from a low-cost material derived from the agro-industrial waste (AIW) in the Amazon region. The production of andiroba oil in the state of Amazonas is the largest in Brazil and feeds the national and international market. The oil is extracted from the seed of andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) which, after being processed, the husk is discarded. However, from these andiroba seed husks (ASH) can produce adsorbent material for water and wastewater treatment, an effective material in the adsorption of contaminants such as heavy metals. Using a low-cost adsorbent in water treatment can make the water decontamination process simple and inexpensive. Thus, granular adsorbent carbon was produced from the pyrolysis of ASH residues at a heating rate of 10 °C min⁻¹ until the final temperature of 450°C. After that, the granular adsorbent carbon was ground and sieved at a particle size range of 20-32 mesh. Preliminary analyzes were carried out to characterize the raw material of ASH and granular adsorbent carbon. In sequence, the adsorption tests were carried out, varying the concentration of Cu (II) ions until equilibrium. For the adsorption equilibrium, the Langmuir and Freundlich isotherm models were used, where it was found that both models fit the experimental data well, indicating a favorable adsorption. Finally, the adsorbent material produced from the ASH raw material indicates potential adsorption of Cu (II) ions in an aqueous medium.

KEYWORDS: agro-industrial waste, heavy metal, adsorption.

1 | INTRODUÇÃO

A andiroba pertence à família Meliaceae e dá-se na região do Amazonas através de duas principais espécies: *Carapa guianensis* e *Carapa procera*. A árvore de andiroba pode ser de grande a pequeno porte, atingindo até 55 m de altura. Ambas as espécies possuem um fruste cilíndrico e reto de 20-30 m (*C. guianensis*) ou até 15 m (*C. procera*) (FERRAZ et al., 2002). Esta planta foi descrita pela primeira vez pelo botânico francês Jean Baptiste Christopher Fuscé Aublet, em 1775, e atualmente, na região amazônica, destaca-se por ser uma das espécies florestais de uso múltiplo, contribuído principalmente para o desenvolvimento econômico da região.

O óleo de andiroba é um dos produtos medicinais mais vendidos da Amazônia, além de ser aplicado na indústria de cosméticos nacional e internacional. Segundo Almudi e Pinheiro (2015), o estado do Amazonas é maior do produtor de óleo e foi responsável pela produção de 75 toneladas de óleo (andiroba e outros) no ano de 2013. A extração

do óleo de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) apresenta rendimento médio de 30% do peso das sementes (PINTO, 1963). Uma árvore de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) pode produzir entre 700 a 4.000 sementes e a partir das sementes podem ser extraído um importante insumo agroindustrial, o óleo de andiroba (SIQUEIRA, 1996). Além disso, estima-se que para produzir um litro de óleo é necessário processar cerca de 27 kg de sementes (GONÇALVES, 2001). Neste processo, a casca de andiroba é normalmente descartada, porém, pode ser reaproveitada e servir como matéria-prima de baixo custo para produção de um material de valor agregado.

Diversos estudos vêm sendo realizados com objetivo de tornar os resíduos agroindustriais como adsorventes para descontaminação de poluentes dissolvidos na água. Neste sentido, podem ser citados trabalhos que utilizaram resíduos, derivados da agroindústria, como casca de coco (YANG et al., 2010), casca de arroz (FOO; HAMEED, 2011), bagaço de cana (KALDERIS et al., 2008), casca de amêndoa (HAYASHI et al., 2002), sabugo de milho (SONG et al., 2013, casca de dendê (TAN et al., 2008), palha de arroz (GAO et al., 2011). Fazer uso de adsorventes de baixo custo sem necessidade de ativação tem como principal objetivo tornar o processo de descontaminação da água mais econômico, uma vez que carvão ativado comercial apresenta um custo elevado (HSU, 2009).

Portando, o presente trabalho teve como foco a produção de um carvão adsorvente granular a partir de cascas de sementes andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) residuárias. Dessa maneira, foi realizada a caracterização do carvão adsorvente granular e da sua capacidade de adsorção de contaminante inorgânico. Na simulação do ensaio de adsorção foi utilizado como modelo de contaminante inorgânico o metal pesado Cu (II), devido sua utilização largamente abrangente nas indústrias.

2 | METODOLOGIA

2.1 Amostra

As cascas das sementes de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) denominada de CSA, foram primeiramente recolhidas de um centro de extração de óleo. O lugar fica localizado em um sítio no município de Itacoatiara, a 269 km de Manaus, capital do Amazonas. Este centro de extração de óleo de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) é conhecido por ser uma comunidade de agricultura familiar.

2.2 Preparação do carvão adsorvente a partir da matéria-prima

As cascas de sementes de andiroba CSA passaram por um processo de preparação antes do processo de pirólise, que consistiu na lavagem com água corrente, secagem em estufa a 110°C por 24 h e cominuição. Amostras da matéria-prima de CSA devidamente secas foram retiradas para serem feitas análises imediatas da biomassa, tais como: teor de

umidade e teor de cinzas.

O sistema usado para realização da pirólise da matéria-prima foi de escala de bancada, como pode ser visto na Figura 1. A pirólise foi então conduzida a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura final de 450°C . Quando alcançada a temperatura final, o tempo de permanência nessa temperatura foi de 30 minutos. Depois disso, o carvão foi moído e peneirado a uma faixa granulométrica de 20 – 32 mesh. Para remover o pó fino da superfície, o carvão foi lavado com água destilada. Em seguida o carvão foi seco a 110°C por 2 h.

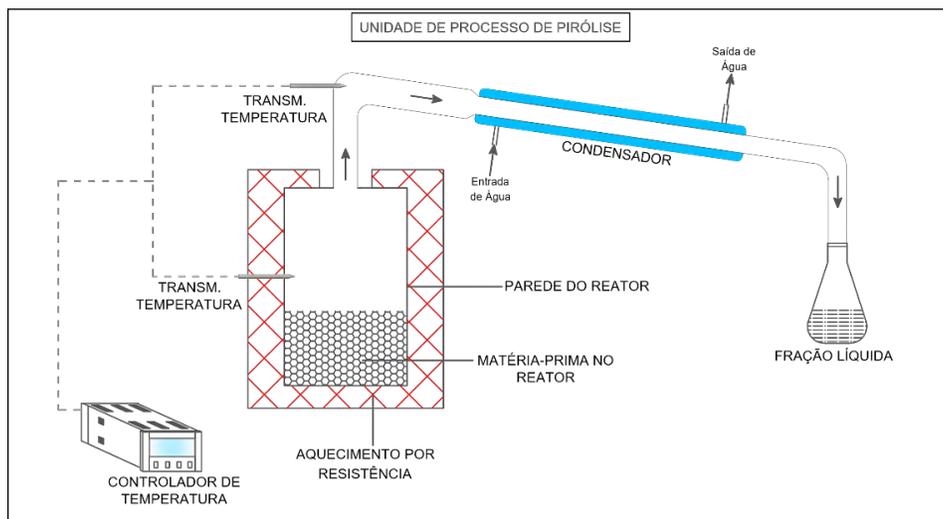


Figura 1. Unidade de processo de pirólise em escala de bancada.

O rendimento do carvão adsorvente foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$R_{bc} = \frac{m_{bc}}{m_{mp}} \times 100 \quad (1)$$

Onde m_{bc} e m_{mp} são os valores da massa do carvão seco (g) e da matéria-prima de CSA (g), respectivamente.

2.3 Caracterização dos materiais

2.3.1 Teor de umidade e teor de cinzas

Amostras da matéria-prima de CSA foram analisadas quanto ao teor de umidade em um aparelho analisador halogênio modelo MB35 da OHAUS a 105°C . O teor de cinzas foi determinado pesando-se 1 g de material em um cadinho de porcelana previamente tarado; em seguida, os materiais foram colocados em uma mufla e aquecidos até 550°C , onde

foram mantidos até a calcinação completa do carvão (RAMOS et al., 2009).

2.3.2 *Análise termogravimétrica (TG)*

As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TGA) SDT Q600 da marca TA Instrument. O procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio a 30 mL min⁻¹, em temperatura ambiente com elevação até 600°C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.3.3 *Microscopia eletrônica de varredura*

A morfologia dos materiais (carvão e matéria-prima de CSA) foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho LEO 436VP da marca Carl Zeiss. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio com fita de carbono dupla face e coberto com uma fina camada de ouro em um evaporador (Leica EM ACE 600). Foram captadas imagens com zoons 124 Kx e 614 Kx, nas escalas de 50 μm e 20 μm sob ação de vácuo.

2.3.4 *Espectroscopia na região do infravermelho*

Os materiais (carvão e matéria-prima de CSA) foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Shimadzu modelo RAffins-1S com acessório ATR 8000 acoplado. A faixa de varredura foi de 500 a 4000 cm⁻¹. O espectro foi obtido por reflexão total atenuada horizontal com prisma de ZnSe com 64 varreduras.

2.4 **Ensaio de adsorção de íons Cu (II)**

Os ensaios de adsorção em batelada foram conduzidos utilizando-se uma solução artificial de íons de Cu (II). Para isso utilizou-se o sal sulfato de cobre pentahidratado PA (CuSO₄·5H₂O) da marca MobiLab que posteriormente foi diluído em água destilada para a realização dos experimentos.

As concentrações de íons Cu (II) nas amostras obtidas nos ensaios foram analisadas por espectrofotômetro de absorção atômica modelo lce3500 da marca Thermo Scientific. A calibração do espectrofotômetro foi realizada previamente através das soluções padrões 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mgCu (II) L⁻¹.

A quantidade de íons Cu (II) por unidade de massa do adsorvente foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (2)$$

Onde V (L) é o volume de solução de íons Cu (II), C₀ e C_e são as concentrações iniciais e finais (mg L⁻¹) de íons Cu (II) na solução, respectivamente, e W (g) é a massa do

adsorvente.

2.4.1 Isoterma de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção, 0,1 mg do carvão adsorvente foi colocado em contato com 50 mL das soluções de diferentes concentrações variando de 20 a 90 mg L⁻¹ e mantidas sob agitação magnética por 50 minutos à temperatura ambiente (25 ± 1 °C). Os ensaios de batelada foram realizados utilizando frascos Erlenmeyer de 100 mL e a agitação foi mantida sob 150 rpm.

Com os dados experimentais, as isotermas foram ajustadas aos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich de acordo com as Equações 3 e 4, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde q_e é a concentração de adsorbato na fase sólida em equilíbrio (mg g⁻¹), C_e é a concentração de adsorbato na fase líquida em equilíbrio (mg L⁻¹), $q_{m\acute{a}x}$ e K_L são as constantes de Langmuir ($q_{m\acute{a}x}$ é também chamada de capacidade máxima de adsorção), e K_F e n são as constantes de Freundlich.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise preliminar da matéria-prima de CSA

A matéria-prima de CSA quando decomposta termicamente apresenta baixo teor de cinzas (1,58%) que é um fator positivo para produção de carvão, visto que a matéria mineral causa um efeito dielétrico sobre o processo de adsorção adsorvendo, preferencialmente, água devido ao caráter hidrofílico (CASTILLA, 2004). Comparando-se o teor cinzas com trabalho de Ramos et al. (2009), que obteve 4, 33% de teor de cinzas para o defeito preto ardido (PVA) do café, o valor é favorável. Por outro lado, a biomassa que apresenta altos teores de cinzas necessita de um maior consumo de oxigênio, provocando a redução nos teores de carbono fixo.

O teor de umidade da matéria-prima de CSA foi de 12%, onde segundo Cortez et al. (2008), indica suscetibilidade à carbonização da biomassa. Altos teores de umidade necessitam de muita energia para secar a biomassa, diminuindo a eficiência da queima. Tal propriedade é um fator importante a ser destacado, pois quanto menor for este valor, menor será a quantidade de energia gasta no processo de carbonização da biomassa. Segundo Klautau (2008) afirma que a presença de umidade dificulta a queima, devido ao

poder calorífico ser reduzido.

O rendimento do carvão adsorvente é um fator importante, pois é um parâmetro que afeta o custo de produção. Após pirólise da matéria-prima de CSA (Figura 2) sob aquecimento até a temperatura de 450°C, o rendimento de carvão adsorvente foi de 28,82%. De acordo com Ayyalusamy & Mishra (2018), a temperatura de pirólise pode alterar drasticamente o rendimento de carvão, sendo um parâmetro para otimização do processo, porém, a temperatura de pirólise escolhida neste trabalho se mostrou favorável no rendimento de carvão adsorvente.

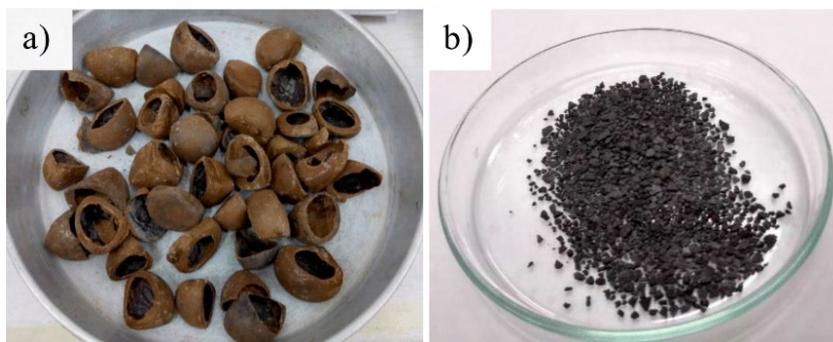


Figura 2. Resíduos de casca de andiroba (a) e carvão adsorvente granular (b).

3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) é aplicada para avaliar a mudança de peso da amostra em função da variação da temperatura. A curva TG do carvão adsorvente granular é mostrada na Figura 3.

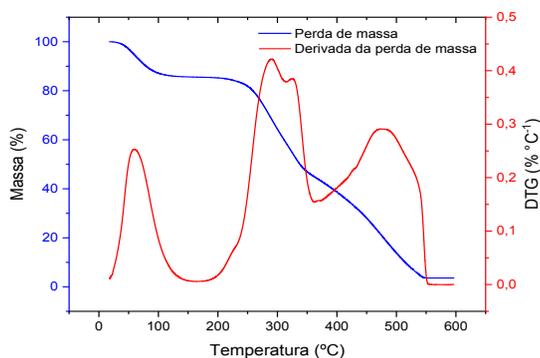


Figura 3. Curva TG do carvão adsorvente granular.

Pode-se observar, pela análise térmica, que o primeiro declive de massa, próximo a 100°C é decorrente da perda de umidade. Esta perda foi de aproximadamente 17%. O segundo declive aconteceu no intervalo de 220°C a 330°C, ocorrendo um pico de perda de massa de aproximadamente 43% em 292°C. Segundo dados de Izabel et al. (2008), esse segundo declive é referente a decomposição de biopolímeros, principalmente celulose, hemicelulose, acompanhado da perda de gases como monóxido e dióxido de carbono. O terceiro declive ocorreu entre 345 °C a 540°C, com um pico de perda de massa de 43% em 477°C. Segundo Izabel et al. (2008), no terceiro declive ocorreu principalmente a despolimerização da celulose, acompanhado da decomposição da lignina, assim como outros compostos constituintes da biomassa. Acima de 540°C a curva da amostra da biomassa não apresentou novos eventos térmicos, ocorrendo a formação do carvão adsorvente granular.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da matéria-prima de CSA e do carvão adsorvente granular foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado na Figura 4.

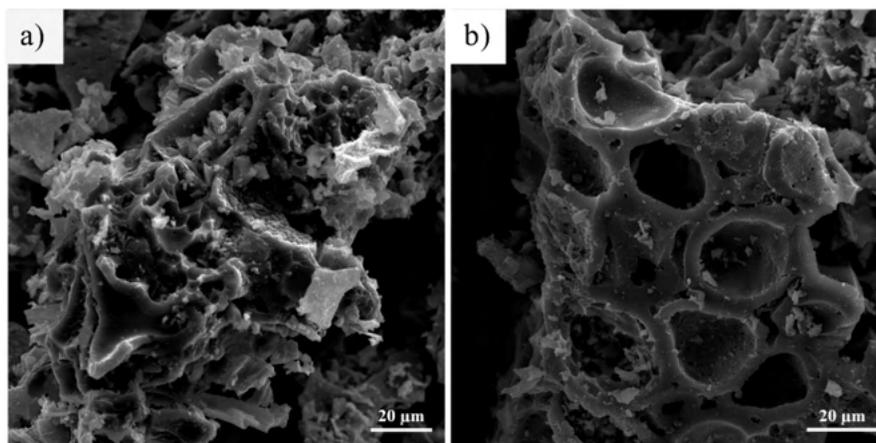


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da (a) matéria-prima de CSA e (b) do carvão adsorvente granular.

A análise por MEV da matéria-prima de CSA (Figura 4a) mostrou um material com estrutura fibrosa, assim como na matéria-prima de Ramos et al. (2009). No entanto, como pode ser visto na Figura 4b, após o processo de pirólise a 450°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, o precursor apresentou relevantes modificações na sua estrutura morfológica. O material sólido na Figura 4b apresenta poros bem definidos em forma de crateras uniformes, característicos de carvão adsorvente com boa área superficial.

A presença de poros bem definidos no carvão é importante, pois evidencia que o carvão tem aberturas para meso e microporos internos, características de elevada área superficial de carvão adsorvente granular.

3.4 Espectroscopia na região do infravermelho

No espectro da matéria-prima de CSA (Figura 5) verificou-se duas regiões que apresentam bandas de comprimento de onda característicos, sendo elas: região de 3600-2700 cm^{-1} e 1800-500 cm^{-1} .

Na primeira região (3600-2700 cm^{-1}) é possível observar dois picos, sendo o primeiro com uma forte banda e o segundo com uma banda mais fraca. A banda forte apresenta um pico em 3395 cm^{-1} , o qual é associado ao estiramento vibracional do grupo hidroxila (O-H), característicos na celulose, hemicelulose e lignina, e que está relacionado a presença de grupos álcoois e ácidos (XU et al., 2013). Na sequência, a banda mais fraca apresenta um pico em 2927 cm^{-1} , associado ao estiramento de hidrocarbonetos alifáticos do tipo C-H presentes nos componentes lignocelulósicos, porém com mais intensidade na celulose e hemicelulose (YANG et al., 2007).

Na segunda região (1800-500 cm^{-1}) ocorre a presença de diferentes bandas de comprimento de onda associadas as características de materiais lignocelulósicos. As bandas em 1628 e 1507 cm^{-1} são associadas ao estiramento de ligações C=C em anéis aromáticos (BOONAMNUAYVITAYA et al., 2004). A banda em 1244 cm^{-1} é associada a vibração da ligação C-O em anéis aromáticos. A banda observada em 1028 cm^{-1} é relacionada ao estiramento e deformação da ligação C-O, de grupos álcoois, que apresenta maior intensidade na celulose e hemicelulose. Por fim, as bandas 666 cm^{-1} e 597 cm^{-1} são associadas a estiramentos C-C, que são relacionadas a lignina (BOONAMNUAYVITAYA et al., 2005).

Após o processo de pirólise pode-se observar a diminuição ou até mesmo o desaparecimento de bandas referentes aos grupos funcionais presente no material de partida. O desaparecimento da banda em 2927 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos CH, evidencia a ocorrência da pirólise do material (RAMOS et al., 2009). As absorções em 1645 e 1073 cm^{-1} apresentaram diminuição significativa quando comparadas as bandas de 1628 e 1028 cm^{-1} da matéria-prima de CSA, indicando diminuição dos grupos C=C e C-O na superfície do carvão, respectivamente.

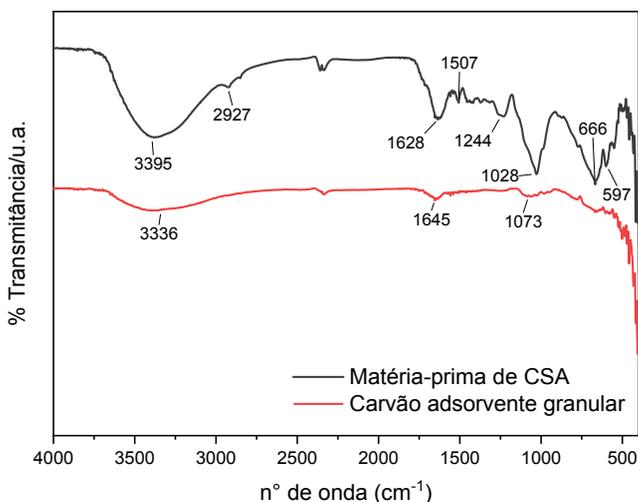


Figura 5. Espectro de infravermelho de transmitância obtida por FTIR da matéria-prima de CSA e do carvão adsorvente granular.

3.5 Isoterma de adsorção de íons de Cu (II)

Os resultados experimentais obtidos na adsorção de íons de Cu (II) pelo carvão adsorvente granular, a partir de soluções com diferentes concentrações de íons de Cu (II), estão apresentados na Figura 6.

Os dados de equilíbrio foram processados através da regressão não linear das isotermas de Langmuir e Freundlich, de acordo com as Equações 2 e 3. Os parâmetros obtidos aplicando-se estes modelos aos dados experimentais são apresentados na Tabela 1.

Os resultados demonstram que ambos os modelos, Langmuir e Freundlich, apresentam o mesmo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,97$). Isso indica que os dois modelos podem servir para explicar o equilíbrio de adsorção. No modelo de Langmuir, o valor da capacidade máxima de adsorção q_{max} de íons de Cu (II) correspondeu a 291,071 mg g⁻¹, sendo muito superior ao encontrado por Pinto et al. (2013) que obteve 10,289 mg g⁻¹ para o carvão fisicamente ativado de caroço de buriti.

O valor numérico adimensional $1/n$ do modelo de Freundlich indicou que a adsorção de íons Cu (II) pelo carvão adsorvente granular pode ser considerada favorável, pois o parâmetro $1/n$ foi bem próximo de 1 e devido ao modelo não se ajudar totalmente aos dados experimentais, o valor numérico $1/n = 0,944$ pode ser ligeiramente maior.

O carvão adsorvente granular produzido a partir de cascas de sementes de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.), logo, mostrou-se eficiente na remoção de íons de Cu (II) nas concentrações estudadas.

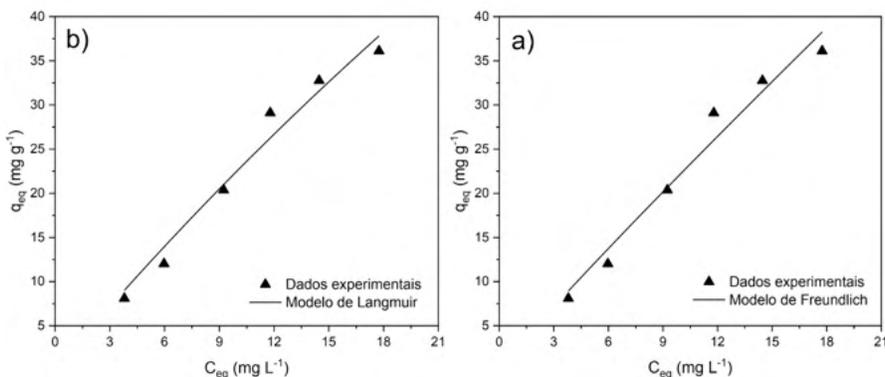


Figura 6. Dados experimentais de adsorção de íons de Cu (II) ajustados aos modelos de (a) Freundlich e (b) Langmuir.

Amostra	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	$1/n$	K_F (mg g^{-1})	R^2
Solução artificial de Cu (II)	291,071	0,00841	0,97	0,944	2,535	0,97

Tabela 1. Parâmetros das isotermas dos modelos de Langmuir e Freundlich.

4 I CONCLUSÃO

A matéria-prima de CSA utilizada para produção de carvão adsorvente granular mostrou-se um bom precursor. O teor de cinzas foi baixo indicando que a superfície do carvão apresenta pouca matéria mineral. O teor umidade de 12% indicou que a matéria-prima de CSA possui suscetibilidade à carbonização. O rendimento de 28,82% de carvão adsorvente granular mostrou que o processo de produção de carvão por meio da pirólise até 450°C é viável economicamente.

O carvão adsorvente granular apresentou boa superfície com poros definidos e favorável na adsorção de íons Cu (II). Por meio das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível visualizar o aparecimento de poros no carvão granular produzido, apontando aberturas para parte interna do carvão. A adsorção de íons de Cu (II) pelo carvão adsorvente granular de CSA foi favorável e os modelos Freundlich e Langmuir se ajustaram bem aos dados experimentais, indicando que ambos os modelos podem explicar o equilíbrio de adsorção.

Os resultados mostram que o carvão adsorvente granular produzido a partir das cascas de sementes de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) tem potencial capacidade de adsorção de contaminantes inorgânicos em meio aquoso, podendo ser utilizado como fonte alternativa para a produção de material adsorvente de baixo custo.

REFERÊNCIAS

ALMUDI, T.; PINHEIRO, J.O.C. **Dados estatísticos da produção agropecuária e florestal do Estado do Amazonas: Ano 2013**. Editora Embrapa, Brasília, 105p. 2015.

AYYALUSAMY, S.; MISHRA, S. **Optimization of preparation conditions for activated carbons from polyethylene terephthalate using response surface methodology**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 35(3):1105–1116. 2018.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, W. **The preparation and characterization of activated carbon from coffee residue**. Journal of Chemical Engineering of Japan, 37, pp. 1504-1512. 2004.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; SAE-UNG, S.; TANTHAPANICHAKOON, W. **Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde**. Separation and Purification Technology, 42, pp. 159-168V. 2005.

CASTILLA, M.C. **Em Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**; Reinoso, F. R.; ed.; Universidade de Granada: Espanha, 2004, cap. 4.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. Biomassa para energia. 1.ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2008. 733p.

FERRAZ, I.D.K.; CAMARGO, J.L.C.; SAMPAIO, P.T.B. **Sementes e Plântulas de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl. e *Carapa procera* D.C.): Aspectos botânicos, ecológicos e tecnológicos**. Acta Amazônica, 32(4): 647-661. 2002.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. **Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K_2CO_3 activation**. Bioresource Technology, 102, 9814-9817. 2011.

GAO, P.; LIU, Z. H.; XUE, G.; HAN, B.; ZHOU, M. H. **Preparation and characterization of activated carbon produced from rice straw by $(NH_4)_2HPO_4$ activation**. Bioresource Technology, 102, 3645-3648. 2011.

GONÇALVES, V.A. **Levantamento de mercado de produtos florestais não madeireiros**. Projeto ProManejo. IBAMA. Santarém/PA, Brasil. 65p. 2001.

HAYASHI, J.I.; HORIKAWA, T.; TAKEDA, I.; MUROYAMA, K.; ANI, F.N. **Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3** . Carbon, 40(13), 2381-2386. 2002.

HSU, T-C. **Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder**. Journal of Hazardous Materials, v. 171, n. 1-3, p. 995–1000, 2009.

IZABEL, R.; MOURA, A.B.D.; MORISSO, F.D.P.; MELLO, F.S. **Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acaciamearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil, Viçosa-MG**. Revista Árvore, 32, 533-543. 2008.

KALDERIS, D.; KOUTOULAKIS, D.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E.; OTAL, E.; DELVALLE, J.O.; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. **Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse**. Chemical Engineering Journal, 144, 42-50. 2008.

KLAUTAU, J.V.P. **Análise Experimental de uma Fornalha a Lenha de Fluxo Cocorrente para Secagem de Grãos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

PINTO, M.V.S.; SILVA, D.L.; SARAIVA, A.C.F. **Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II)**. Acta Amazônica, 43(1). doi:10.1590/S0044 59672013000100009. 2013.

PINTO, P.G. **Características Físico-Químicas e Outras Informações Sobre as Principais Oleaginosas do Brasil**. Boletim Técnico. 18. Ministério da Agricultura, Recife/PE, Brasil. 1963.

RAMOS, P.H.; GUERREIRO, M.C.; RESENDE, E.C.; GONÇALVES, M. **Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café**. Química Nova, 32, 1139–1143. 2009.

SIQUEIRA, G.C.L. **Produtos potenciais da Amazônia**. Brasília; DF: Sebrae, 1996. 97p.

SONG, M.; JIN, B.; XIAO, R.; YANG, L.; WU, Y.; ZHONG, Z.; HUANG, Y. **The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob**. Biomass and Bioenergy, 48, 250-256. 2013.

TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. **Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology**. Chemical Engineering Journal, 137, 462-470. 2008.

XU, F.; YU, J.; TESSO, T.; DOWELL, F.; WANG, D. **Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review**. Applied Energy, 104, pp. 801-809. 2013.

YANG, K.; PENG, J.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, H.; DUAN, X. **Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating**. Bioresource Technology, 101, 6163-6169. 2010.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis**. Fuel, v.86, n.12-13, p.1781–1788, 2007.

INFLUENCE OF MATRIX COMPOSITION ON THE DEGRADATION OF A PHARMACEUTICALS MIXTURE THROUGH HETEROGENEOUS PHOTOLYSIS AND PHOTOCATALYSIS UNDER SOLAR RADIATION PROCESSES

Data de aceite: 01/01/2022

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

PhD in Chemistry from the Federal University of Uberlândia, Brazil

Post-doctoral student in Chemistry at the

Federal University of Uberlândia/MG

Student of the specialization course in Science and Mathematics Teaching, Federal Institute of

Triângulo Mineiro - Campus Uberlândia /MG

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

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

ABSTRACT: The degradation of a mixture of the pharmaceuticals gemfibrozil (GEM), hydrochlorothiazide (HCTZ) and naproxen (NAP) were evaluated by different processes and in different aqueous matrices: deionized water (DW), river water (RW) and effluent from a Treatment Plant Sewage (STP effluent). The experimental conditions were previously optimized, being: $[\text{TiO}_2]=150$ mg/L (DW and RW) and 450 mg/L (STP effluent); pH=5.8 (DW and RW) and 7.7 (STP effluent) and $[\text{H}_2\text{O}_2]=6.0$ mg/L (with replacement every 20 min of reaction). Photolysis presented a degradation efficiency of 44% (DW and RW) and 76% (STP effluent) after an energy dose of 448 and 524kJ/m², respectively. The TiO_2 /solar process increased the degradation to 87% (DW), 84% (RW) and 97% (STP effluent). In the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ /solar process, the degradation efficiency reached 99% (DW) with 317kJ/m², for RW the percentage of degradation was below the detection limit of the pharmaceuticals after 448 kJ/m². Mineralization and acute toxicity to

Vibrio fischeri bacterium were determined at the beginning and end of each process used. The initial STP effluent matrix showed 14% mineralization and 50% toxicity. Already the matrices of DW and RW, presented toxicity less than 4%. In all matrices, mineralization and acute toxicity increase from the process of photolysis to that of photocatalysis. For the STP effluent matrix, 52% of mineralization and 71% of toxicity was obtained. For the DW and RW matrices, the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ /Solar process showed the best efficiency among the evaluated processes, obtaining a mineralization of 84% (DW) and 72% (RW) and a toxicity of 83% (DW) and total (RW). The final consumption of H_2O_2 was quantified and presented, respectively, 73 and 79mg/L for DW and RW. Therefore, the TiO_2 /Solar process had a high potential to be used as a complementary step to conventional processes for treating both water for drinking purposes and for sewage.

KEYWORDS: *Vibrio fischeri* bacterium, heterogeneous photocatalysis, mineralization and toxicity.

1 | INTRODUCTION

Water constitutes a mineral resource of great importance, representing 75% of the body mass of the vast majority of living organisms. It actively participates in almost all biological processes for the maintenance of vital functions of living beings. Although 75% of the Earth's surface is constituted by water, the fraction that corresponds to fresh water is about 2.5%, of which 68.9% are present in the form of glaciers;

29.9% in groundwater; 0.9% in soils and only 0.3% in the form of surface water (rivers and lakes) that are destined for public supply (ÁLVAREZ- RUIZ; PICÓ, 2020; BOGER et al., 2021; MENG et al., 2021).

However, more than two decades ago, substances were detected and quantified at trace levels (μg to ng/L) based on the improvement and development of analytical techniques, such as High Performance Liquid Chromatography coupled with Mass Spectrometry (HPLC - MS) which made it possible to determine substances that were until then “invisible” in different aquatic compartments, which began to indicate that even present in low concentrations, they have ecotoxicological properties and represent a risk to the different organizations existing in the most diverse ecosystems and aquatic biotas, being called Contaminants of Emerging Concern (CEC) that belong to a variety of classes, including: *i*) pharmaceuticals; *ii*) pesticides; *iii*) brominated flame retardants; *iv*) dyes and preservatives; *v*) hormones; *vi*) personal care products; *vii*) microplastics among others (CARTAXO et al., 2020; PIVETTA et al., 2020; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019), as shown in Figure 1.

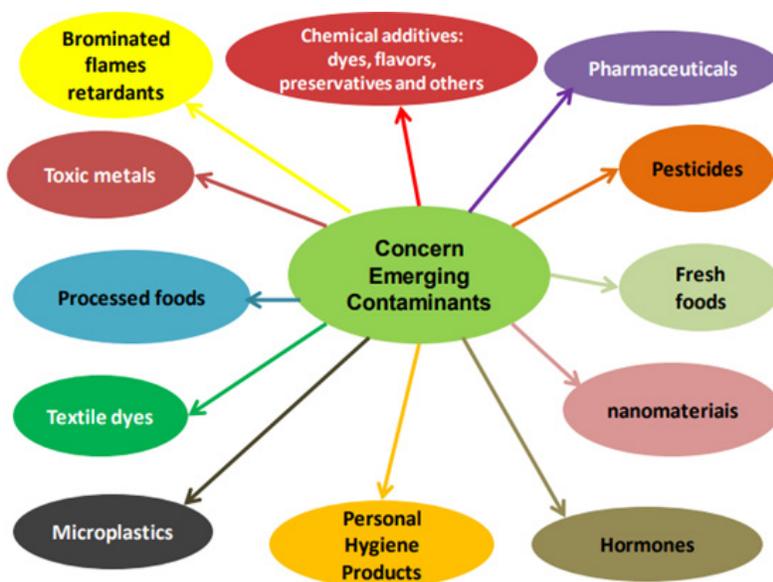


Figure 1: Classes of Contaminants of Emerging Concern

Source: The author (2021).

Among the CEC, there are pharmaceuticals, substances developed to be persistent and can be absorbed and metabolized by the body in order to meet a specific therapeutic purpose. However, most of these compounds are excreted unchanged (between 50 and 90% of the active principle) by organisms. In addition, the pharmaceuticals can reach

the different aquatic reservoirs through household sewage, disposal in the garbage that goes to dumps or landfills, discharge into industrial sewage treatment stations and animal medicine that undergo conventional sewage treatment processes and are released into surface waters (ARSAND et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020; VERAS et al., 2019), can be represented in Figure 2.

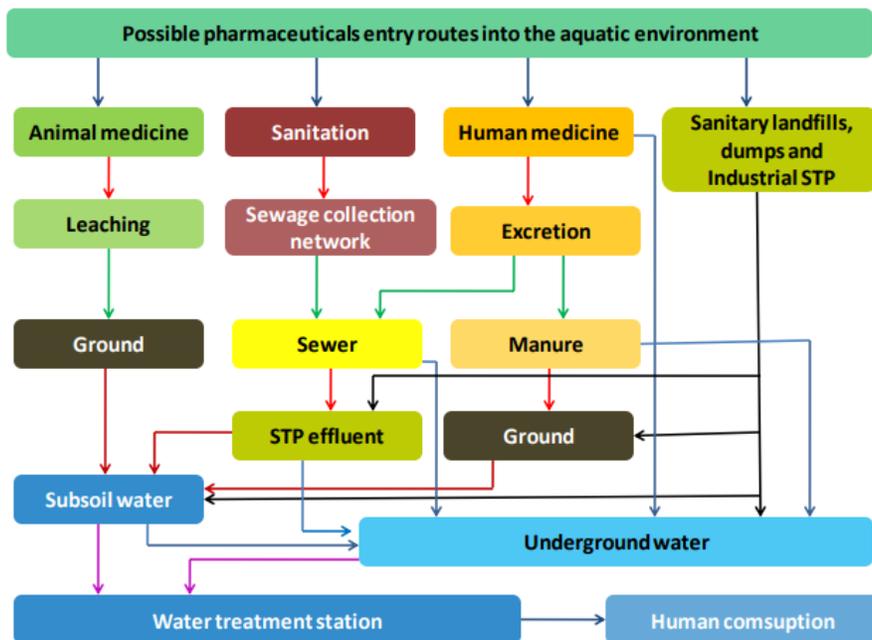


Figure 2: representation of possible entry routes of pharmaceuticals in aquatic environments.

Source: The author (2021).

Conventional water and sewage treatment processes were designed to reduce: *i)* organic load; *ii)* color and turbidity and; *iii)* microorganisms with pathogenic properties. Therefore, studies with the aim of promoting the removal of specific target compounds have been carried out with a view to presenting high efficiency, lower cost, possibility of reusing effluents for non-potable purposes and that are ecologically correct (ARSAND et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020; PANIAGUA et al., 2020).

Among the various techniques that have been investigated are the Advanced Oxidative Processes (AOPs) that can be used as a complementary step to conventional treatment processes. AOPs are processes based on the generation of hydroxyl (HO•) and sulfate (SO₄^{•-}) radicals, which have high values of standard reduction potentials (E°= +2.6-3.1V), capable of promoting oxidation and conversion of organic matter, depending on operating conditions, into CO₂ and H₂O (ARSAND et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020).

Paiva et al. (2018) evaluated the efficiency of the modified photo-Fenton process

(FeOx/H₂O₂/UV-A) in the degradation of the same drug mixture in surface water. Under the best optimized conditions (pH = 6.2; [FeOX] = 54 μmol/L at a ratio of 1:9; [H₂O₂] = 4.0 mg/L and 15 min of artificial irradiation), the degradation efficiency was below the Limit of pharmaceuticals detection (0.0033 μmol/L for NAP and 0.01 μmol/L for GEM and HCTZ) which guaranteed to reach values above 99% removal. On the other hand Paniagua et al. (2019 and 2020) evaluated the efficiency of the photoassisted peroxidation process (H₂O₂/UV-C) and heterogeneous photocatalysis (TiO₂/UV-A) in surface water. Under the best conditions for H₂O₂/UV-C (pH=6.2; [H₂O₂]= 4.0 mg/L and 30 min of irradiation) a degradation efficiency above 99% was obtained, as it was below the LD of the pharmaceuticals. For the TiO₂/UV-A process (pH=6.2; [TiO₂]=150mg/L; [H₂O₂]=6.0 mg/L and 120 min of treatment) the efficiency was 87%. The authors also evaluated the efficiency of these AOPs in the STP effluent matrix and, under the best conditions optimized for H₂O₂/UV-C (pH=7.7; [H₂O₂]= 64 mg/L; 30 min of irradiation) the efficiency was of 93%. On the other hand, the TiO₂/UV-A process (pH = 7.7; [TiO₂] = 450 mg/L; 240 min of irradiation) the efficiency was 90% (PANIAGUA et al., 2019 e 2020).

However, no work was found in the literature that reported evaluating the degradation efficiency of target compounds using solar radiation combined with the heterogeneous photocatalysis process in different aqueous matrices (DW, RW and STP effluent) and how these can interfere with degradation efficiency. Therefore, the present work evaluated the influence of matrix composition (DW, RW and STP effluent) on the degradation efficiency of a mixture of the pharmaceuticals GEM, HCTZ and NAP by heterogeneous photolysis and photocatalysis processes (TiO₂ and TiO₂/H₂O₂) under solar radiation.

2 I MATERIALS AND METHODS

2.1 Reagents

All solutions were prepared in DW and with analytical-grade reagents. GEM, HCTZ, and NAP standards, each with a certified purity higher than 99 wt %, were acquired from Sigma-Aldrich. High-performance liquid chromatograph (HPLC) analyses were performed using HPLC-grade methanol (J. T. Baker). NH₄VO₃ from Vetec was used as received. The remaining reagents employed in this work, which were titanium dioxide P25 (Degussa/Evonick), C₄K₂O₉Ti·2H₂O, H₂O₂ (30 wt %), Na₂SO₃, all from Synth, were used without further purification.

2.2 Sampling of River Water (RW) and Sewage Treatment Plant (STP) effluent

In order to evaluate the efficiency of the heterogeneous photocatalytic process and its matrix effects on the degradation of GEM, HCTZ, and NAP, samples of RW and STP effluents were collected in municipal wastewater treatment plants. The collection took place in the autumn and spring of 2017. The sampling of RW was performed from a river used to

supply water to the city of Uberlândia, Brazil (18° 55'08 "S, 48° 16'37 "W). The sampling of STP effluent was carried out after complete treatment in the municipal wastewater, which consists of steps of: *i*) removal of coarse solids and sand; *ii*) use of upflow anaerobic reactors; and *iii*) use of a FlotFlux® channel based on sequential application of coagulation-flocculation-flotation. The RW and STP effluent samples were stored at 4°C for two to three weeks while conducting the photodegradation experiments. The physical-chemical characterization of these samples is shown in Table S1.

Parameter	RW	STP ¹	STP ²
Alkalinity as CaCO ₃ (mg L ⁻¹)	22 ^a	269 ^a	176 ^a
Conductivity (µS cm ⁻¹)	7.2 ^a	846 ^a	563 ^a
BOD ₅ (mg L ⁻¹)	3.7 ^b	95 ^b	49 ^b
COD (mg L ⁻¹)	13 ^a	202 ^a	127 ^a
DTC (mg L ⁻¹)	14 ^a	87 ^a	62 ^a
DIC (mg L ⁻¹)	7.3 ^a	49 ^a	37 ^a
DOC (mg L ⁻¹)	6.7 ^a	38 ^a	25 ^a
pH	5.8 ^a	7.7 ^a	7.4 ^a
Total dissolved solids (mg L ⁻¹)	<10 ^b	27 ^b	36 ^b
Turbidity (nephelometric units)	5.8 ^b	5.5 ^b	4.3 ^b
Chloride (mg L ⁻¹)	1.4 ^b	174 ^b	89 ^b
Total sulphate (mg L ⁻¹)	0.8 ^b	36 ^b	47 ^b
*Dissolved iron (mg L ⁻¹)	0.5 ^a	0.5 ^a	0.2 ^a
Phosphorus (mg L ⁻¹)	<0.05 ^b	0.9 ^b	1.4 ^b
Ammoniacal nitrogen (mg L ⁻¹)	<0.2 ^b	32 ^b	41 ^b

Table S1. Physical-chemical characterization of the RW and STP effluent.

^aMeasured in our laboratory.

^bData furnished by the Department of Water and Sewage in Uberlândia (DMAE).

*Dissolved Fe without acid digestion.

BOD₅ = biochemical oxygen demand after five days

COD = chemical oxygen demand

DTC = dissolved total carbon

DIC = dissolved inorganic carbon

DOC = dissolved organic carbon

STP¹ = sample collected in September 2017

STP² = sample collected in December 2017.

2.3 Preparation of the pharmaceuticals mixture stock solution

A stock solution of the pharmaceuticals (18 mmol/L) in HPLC grade methanol was prepared. By diluting the stock solution, fortification was made in aqueous matrices to result in the desired concentration of target compounds (1.8 $\mu\text{mol/L}$ of each compound), which corresponds to common concentrations of 451 $\mu\text{g/L}$ of GEM, 536 $\mu\text{g/L}$ of HCTZ and 413 $\mu\text{g/L}$ of NAP.

2.4 Photodegradation experiments

The concentrations of GEM, HCTZ, and NAP were determined using an LC-6AD chromatograph (Shimadzu) containing a ultraviolet-diode-array detector (model SPD-M20A, Shimadzu) and a Phenomenex C-18 column (Luna, 5 μm , 250 \times 4.6 mm), as described by Paiva et al. (2018).

H_2O_2 was spectrophotometrically quantified by the titanium oxalate method when H_2O_2 concentrations below 50 mg L^{-1} were used and the metavanadate method (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PARTELIN, 2005). was used when monitoring H_2O_2 concentrations that were greater than 50 mg L^{-1} . Mineralization was determined using carbon analyzer equipment (Shimadzu TOC VCPN model) with automatic injection (ASI-V model).

Acute toxicity was assessed by measuring the bioluminescence emission of the bacteria *V. fischeri* after 30 min of exposure to the non-treated and treated solutions obtained during the heterogeneous photocatalysis process (after adjustment of the salinity to 2%), and it was compared with a solution of 2% NaCl, used as a control, as described by the Brazilian norm (NBR 15411-3:2012 method) A solution of 13.4 mg L^{-1} of Cr^{6+} was employed as a positive toxicant control. A thermoblock was used to maintain the temperature at 15 $^\circ\text{C}$. In addition, the residual H_2O_2 present in the DW and RW samples was removed by the addition of 150 μL of 2.0 g L^{-1} bovine catalase, followed by stirring for 30 s (PANIAGUA et al., 2019 and 2020).

3 | RESULTS AND DISCUSSION

Solar radiation was measured as a function of the accumulated energy dose (W/m^2) obtained as a function of the time used in artificial radiation (UV-A), with an average irradiance of $32.2 \pm 0.5 \text{ W/m}^2$ in 300 min. being determined. The time of solar irradiation necessary to obtain the same dose of energy in relation to the artificial one was greater at all time intervals, with samples being collected to monitor the degradation of the drug mixture (Figure 3), removal of dissolved organic carbon (Figure 4), the acute toxicity to *Vibrio fischeri* bacteria (Figure 5) and peroxide consumption (Figure 6) as presented and discussed below.

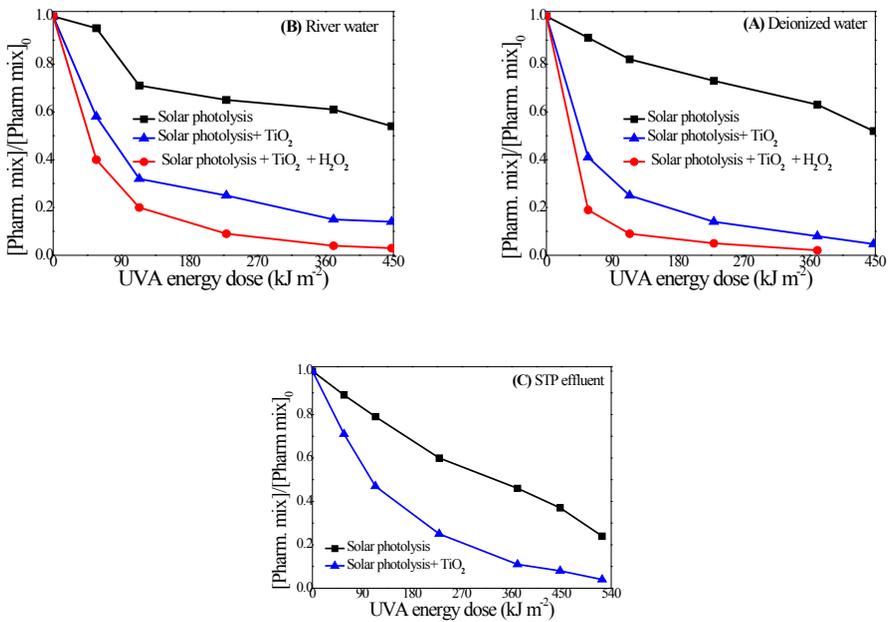


Figure 3: Degradation profile obtained in solar radiation under the best conditions optimized in artificial radiation by the UV-A photolysis processes, and TiO₂/UV-A and TiO₂/H₂O₂/UV-A in the degradation of pharmaceuticals mix. Initial conditions: [Pharmaceuticals] = 1.80 μmol/L; pH = 5.8 (DW and RW) and 7,7 (STP effluent); [H₂O₂] = 6.0 mg/L (DW and RW); [TiO₂] = 150.0 mg/L (DW and RW) e 450 mg/L (STP effluent).

Source: Paniagua (2018).

After the application of a dose of 448 KJ/m², solar photolysis showed a degradation efficiency of 44% for DW. By combining solar radiation with the photocatalyst, an efficiency of 87% was achieved and after the combination of H₂O₂ 6.0 mg/L (with replacement every 20 min) the TiO₂/Solar process raised the efficiency to 99%, in a lower dose of energy (371KJ/m²) in relation to that previously used. For the RW matrix, solar photolysis showed 43% degradation over a longer period of time (285 min) in order to reach the same dose of energy in relation to DW. When applying the TiO₂/Solar process, the degradation increases to 84% and achieves a degradation efficiency below the Detection Limit of the pharmaceuticals when combining with H₂O₂ (6.0 mg/L) under the same energy dose. As for the STP effluent matrix, it was necessary to use both a higher energy dose (524 kJ/m²) and a longer treatment time (360min) in order to obtain a degradation efficiency of 76% through radiation solar. When using the TiO₂/Solar process, there was an increase in degradation (97%) under a lower energy dose (448 kJ/m²) which was exactly the same dose in relation to the DW and RW matrices. The composition of the matrix directly influences the efficiency of degradation of target compounds due to the increase in the organic load and anions that compete for hydroxyl radicals, decreasing their availability and consequently affecting

the efficiency of the catalyst against the target compounds, which can be attributed to: *i*) reduction in the amount of photoenergy that is transferred to the medium due to the greater turbidity provided by the particles of the catalyst, which has an inhibiting effect on light penetration, due to the decrease in the amount of photons that will be effectively transferred (KOLTISAKIDOU et al. , 2017) and *ii*) there may be aggregation of suspended catalyst particles, reducing the surface area that contains the active sites (KOLTISAKIDOU et al., 2017).

The determination of COD was carried out by collecting initial samples from all evaluated matrices and after applying 448 kJ/m² (DW and RW) and 524kJ/m² (STP effluent) of accumulated energy dose, resulting in the data presented and discussed in Figure 4.

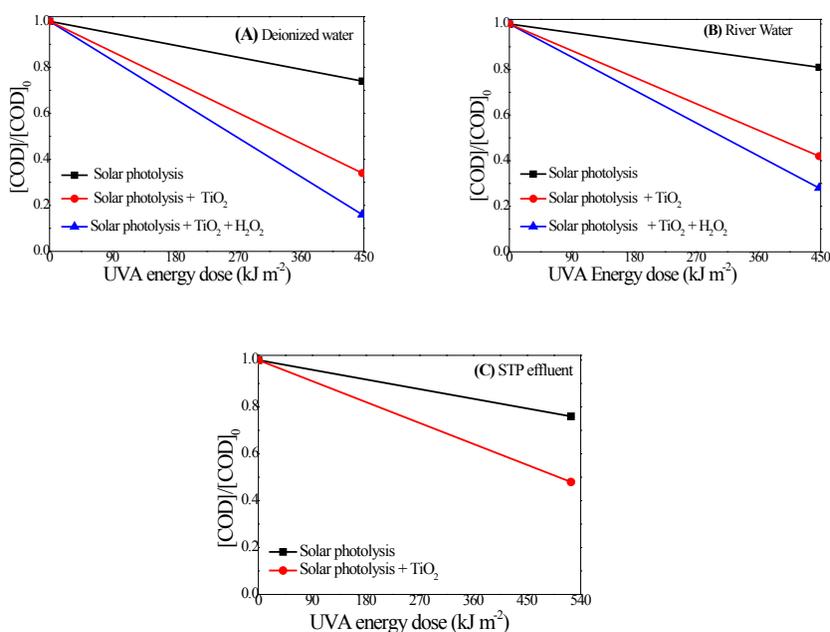


Figure 4: Removal of COD obtained by solar radiation under the best conditions optimized by artificial radiation by TiO₂/H₂O₂/Solarphotolysis processes in the degradation of pharmaceuticals : Initial conditions: [Pharmaceuticals] = 1.80 μmol/L; pH = 5.8 (DW and RW) and 7.7 (STP effluent); [H₂O₂] = 6.0 mg/L (DW and RW); [TiO₂] = 150 mg/L (DW and RW) and 450 mg/L (STP effluent).

Source: Paniagua (2018).

For the DW matrix (Figure 4A), solar photolysis provided 26% mineralization after an energy dose of 448kJ/m². Combining solar radiation with TiO₂ mineralization increased to 66%, reaching 84% by adding 6.0 mg/L of H₂O₂ (with replacement every 20 min). In the river water matrix (Figure 4B), the isolated use of solar photolysis presented a mineralization of 19%, when using the photocatalyst activated by solar photolysis, the removal of DOC

increased to 58%, reaching 72% when associated the TiO₂/Solar process with 6.0 mg/L of H₂O₂ (with replacement every 20 min). There is a reduction in the removal of COD in all evaluated processes in relation to the DW matrix, which can be explained by the existence of organic matter that compete for hydroxyl radicals and/or by the saturation of adsorption sites on the surface of the photocatalyst, implying in reducing the availability of sites leading to reduced degradation efficiency of target compounds (DUTA; ANDRONIC; ENESCA, 2018; SAGI et al., 2018). On the other hand, the STP effluent matrix (Figure 4C) showed a COD removal of 14% in the initial sample, increasing to 24% after the application of 524 KJ/m² in 360 min of treatment. Under the same energy dose, by combining solar radiation with the photocatalyst, the degradation efficiency reached 52%.

Given these results, it is observed that the increased complexity of the matrix results in less removal of COD from the target compounds, which can be attributed to: *i*) higher concentration of organic matter that increases the opacity of the solution, making light penetration more difficult. which implies in the reduction of COD removal (CERIANI et al., 2018; YOON et al., 2018); *ii*) the reduction in the number of free hydroxyl radicals, since most of them reacted with the organic matter from the matrices (KOLTSAKIDOU et al., 2017).

In order to assess the evolution of acute toxicity by reducing the luminescence of the *Vibrio fischeri* bacterium. Therefore, initial samples were collected in all matrices and in different doses of accumulated energy: 57, 114, 229, 371, 448 and 524 kJ/m², and the last dose was applied only to the STP effluent matrix, the results obtained are shown in Figure 5.

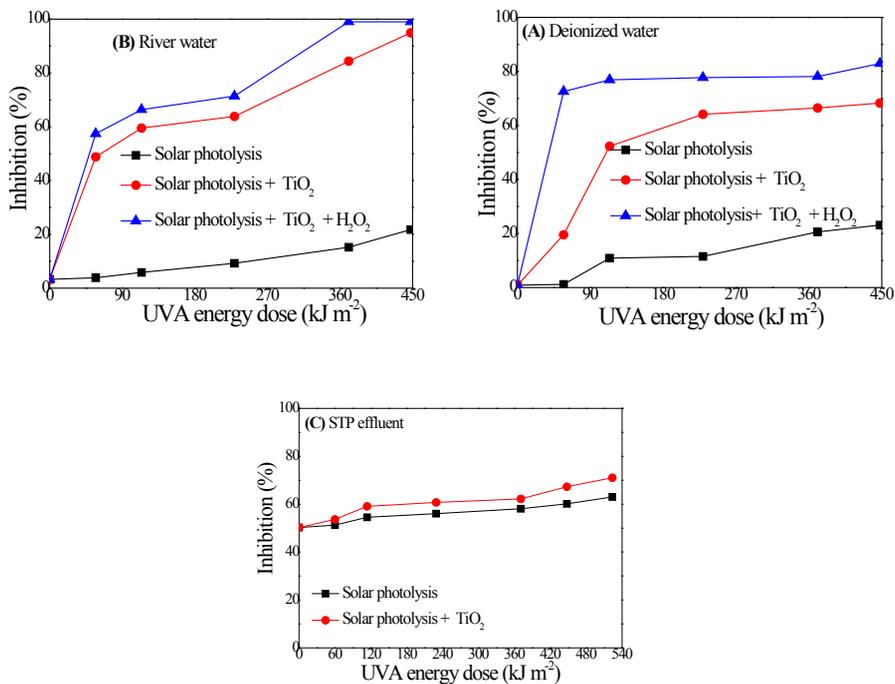


Figure 5: Inhibition of *V. fischeri* bacterium in different matrices under the best optimized conditions in UV-A photolysis and TiO₂/H₂O₂/UV-A in the degradation of pharmaceuticals: Initial conditions: [Pharmaceuticals] = 1.80 μmol/L; pH = 5.8 (DW and RW) e 7.7 (STP effluent); [H₂O₂] = 6.0 mg/L (DW and RW); [TiO₂] = 150 mg/L (DW and RW) e 450 mg/L (STP effluent).

Source: Paniagua (2018).

The DW matrix (Figure 5A) showed an initial inhibition of 1% and increased to 23% after the application of an energy dose of 448 kJ/m² from solar photolysis. Applying the TiO₂/Solar process, the inhibition of luminescence increased to 68%, reaching 83% when combining the TiO₂/Solar process with 6.0 mg/L H₂O₂ (with replacement every 20 min of reaction). For the RW matrix (Figure 5B) the initial inhibition was 3.3% which increased to 25% after the application of an energy dose of 448 kJ/m² by solar photolysis. By combining solar radiation with the photocatalyst, the luminescence inhibition for *Vibrio fischeri* reaches 95% and is total after the association of the TiO₂/Solar process with H₂O₂ (6.0 mg/L), requiring replacement every 20 min of reaction. As for the STP effluent matrix (Figure 5C), the initial toxicity of the *in natura* sample is 50%, which increases to 63% after the application of 524 kJ/m² of energy dose from solar radiation. When solar photolysis is combined with TiO₂ there is an increase to 71% in the inhibition of bioluminescence generated by the *Vibrio fischeri* bacterium. The toxicity quantified *in natura* matrices comes from organic substances that degrade, causing the generation of more toxic by-products than those originally present in the matrices (GORENOGLU et al., 2018; TURKAY et al., 2018).

For the DW and RW matrices, the addition of H_2O_2 at 6.0 mg/L (with replacement every 20 min), influenced the increase in degradation efficiency, the removal of COD and greater toxicity to the *Vibrio fischeri* bacterium (ABBAS et al., 2018). Therefore, it is necessary to quantify the concentration of H_2O_2 that was used until the end of the oxidation process, as shown in Figure 6.

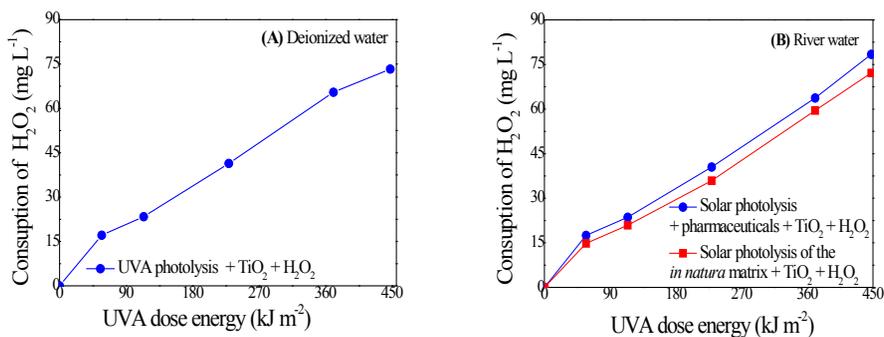


Figure 6: Consumption of H_2O_2 in the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Solar}$ process pharmaceuticals degradation: (A) Deionized Water and (B) River Water. Initial conditions: [Pharmaceuticals] = 1.80 $\mu\text{mol/L}$; [H_2O_2] = 6.0 mg/L; pH = 5.8 and [TiO_2] = 150 mg/L.

Source: Paniagua (2018).

In the DW matrix (Figure 6A), the consumption of H_2O_2 reached 73 mg/L after the application of an energy dose of 448 kJ/m². In RW (Figure 6B), the consumption of H_2O_2 , *in natura* matrix, was 72 mg/L after 448 kJ/m² of energy in a time of 300 min of reaction. When the drug mixture was added to the AR matrix, the peroxide consumption increased to 79 mg/L (10% more), and this increase can be attributed to organic matter from the pharmaceuticals mixture.

4 | CONCLUSIONS

Combining solar radiation with TiO_2 resulted in greater degradation efficiency for the drug mixture in all evaluated matrices. When adding H_2O_2 to the $\text{TiO}_2/\text{Solar}$ process, there is both an increase in degradation efficiency and a reduction in treatment time in DW and RW matrices. On the other hand, the increase in matrix complexity acts to reduce degradation efficiency, requiring a higher concentration of photocatalyst (450 mg/L) associated with a higher dose of energy (524 kJ/m²) to be applied.

Mineralization, in the form of COD, resulted in values above 60% for all evaluated matrices, which confirms that high degradation efficiency does not result in similar percentages for COD removal. The evaluation of acute toxicity with the bacterium *Vibrio fischeri* showed high inhibition of luminescence for the DW matrix, since it presents an

organic load from the by-products obtained after the degradation of the target compounds. However, the same behavior could not be observed for the RW and STP effluent matrices, as they have organic matter in their composition and are capable of generating greater toxicity before and after the pharmaceuticals mixture degradation process.

Therefore, the $\text{TiO}_2/\text{Solar}$ process has great potential to be used as a complementary step to conventional treatment processes, in order to remove compounds of a specific nature such as those evaluated in this work.

REFERENCES

ABBAS, M. et al. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 1295- 1309, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.066>.

ÁLVAREZ-RUIZ, R.; PICÓ, Y. Analysis of emerging and related pollutants in aquatic biota. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 25, p. e00082, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00082>

ARSAND, J. B. et al. Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 738, p. 139781, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139781>

BOGER, B. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacterium in subtropical urban Rivers in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p.123448, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123448>

CARTAXO, A. S. B. et al. Emerging contaminants in Waters intended for human consumption: occurrence, implications and treatment technologies. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p.61814-61827, 2020. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n8-559>.

CERIANI, E. et al. Complete mineralization of organic pollutants in water by treatment with air non-thermal plasma. **Chemical Engineering Journal**, v. 337, p. 567-575, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.107>

DUTA, A.; ANDRONIC, L.; ENESCA, A. The influence of low irradiance and electrolytes on the mineralization efficiency of organic pollutants using the Vis-active photocatalytic tandem $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$. **Catalysis Today**, v. 300, p. 18-27, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.018>

FERNANDES, M. J. et al. Antibiotics and antidepressants occurrence in surface Waters and sediments collected in the north of Portugal. **Chemosphere**, v. 239, p.124729, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124729>

GORENOGLU, E. et al. Effect of triclosan and its photolysis products on marine bacterium *V. fischeri* and freshwater alga *R. subcapitata*. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 218-224, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.056>

KOLTISAKIDOU, A. et al. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO_2 . **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p.823-831, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.132>

MENG, Y. et al. A review on analytical methods for pharmaceutical and personal care products and their transformation products. **Journal of Environmental Science**, v. 101, p. 260-281, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.08.025>

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>

OLIVEIRA, M. et al. Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 705, p. 135568, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135568>

PAIVA, V. A. B. et al., Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1086-1092, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.013>

PANIAGUA, C. E. S. **Simultaneous degradation of the pharmaceuticals gemfibrozil, hydrochlorothiazide and naproxen by the processes $TiO_2/UV-A$, $TiO_2/H_2O_2/UV-A$ and $H_2O_2/UV-C$ in different aqueous matrices**. 2018. 159 f. Thesis (Doctorate in Chemistry) - Institute of Chemistry, Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2018. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.799>

PANIAGUA, C. E. S. et al. Simultaneous degradation of the pharmaceuticals gemfibrozil, hydrochlorothiazide and naproxen and toxicity changes during UV-C and UV-C/ H_2O_2 processes in different aqueous matrices. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, p.1-7, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103164>

PANIAGUA, C. E. S. et al. Matrix Effects on the Degradation of Gemfibrozil, Hydrochlorothiazide, and Naproxen by Heterogeneous Photocatalysis. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 31, n.6, p. 1161-1169, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200002>

PIVETTA, R. C. et al. Tracking the occurrence of psychotropic pharmaceuticals in Brazilian wastewater treatment plants and surface water, with assessment of environmental risks. **Science of the Total Environment**, v.727, p. 138661, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138661>

SÁGI, G. et al. The impact of H_2O_2 and the role of mineralization in biodegradation or ecotoxicity assessment of advanced oxidation processes. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 144, p.361-366, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.09.023>

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17-36, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

TURKAY, O. et al. Electro-oxidation of cytostatic drugs: Experimental and theoretical identification of by-products and evaluation of ecotoxicological effects. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1820-1827, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.105>

VERAS, T. B. et al. Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface water: A case study in Beberibe river – PE, Brazil. **Chemosphere**, v.222, p. 961-969, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.167>

YOON, G. et al. Selection criteria for oxidation method in total organic carbon measurement. **Chemosphere**, v. 199, p. 453-458, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.074>

ABOUT THE ORGANIZER:

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Technician in Chemistry from the Professional College of Uberlândia (2008), Bachelor of Chemistry from the Federal University of Uberlândia (2010), Degree in Chemistry from the University of Uberaba (2011) and in Biological Sciences from the Faculdade Única (2021). Specialist in Teaching Methodology of Chemistry and Teaching in Higher Education at Faculdade JK Serrana in Brasília (2012), specialist in Teaching Science and Mathematics at Instituto Federal do Triângulo Mineiro (2021). Master in Chemistry from the Federal University of Uberlândia (2015), with emphasis on development of bioadsorbent to remove As (V), Sb (III) and Se (IV) ions in different aquatic matrices. PhD in Chemistry from the Federal University of Uberlândia (2018), with emphasis on Advanced Oxidative Processes [heterogeneous photocatalysis ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ and $\text{TiO}_2/\text{Solar}$)] and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ for removal of contaminants of emerging concern (CEC) in different aquatic matrices. She carried out her first Post-Doctoral internship (from May 2019 to June 2021) at the Federal University of Uberlândia with an emphasis on the application of new oxidizing agents using solar radiation to remove CEC in effluents from a sewage treatment plant. He is currently carrying out his second Postdoctoral Internship (July 2021 - current) at UFU in the same line of research. Degree in Physics at Faculdade Única (September 2021 to November 2022), studying *lato sensu* postgraduate studies in Advanced Instrumental Analysis at Unileyva College. He has 11 years of experience as a chemistry technician at the Federal Institute of Goiás, having acted as responsible for the analysis of physical-chemical and biological parameters of water and effluents from a sewage treatment plant. It operates in the following lines of research: (i) Development of new methodologies for the treatment and recovery of chemical waste generated in the laboratories of teaching and research institutions; (ii) CEC monitoring studies; (iii) Development of new advanced technologies for CEC removal in different aquatic matrices; (iv) Application of advanced oxidative processes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ and photo-Fenton and others) to remove CEC in effluents from a sewage treatment plant for reuse purposes; (v) Study and development of new bioadsorbents for environmental remediation of CEC in different aquatic matrices; (vi) Environmental Education and; (vii) literacy and scientific processes in the area of Science of Nature, especially biology and chemistry.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Adsorbent 78, 85, 88

Adsorption 2, 85, 88, 98, 108

Advanced Oxidative Processes (AOPs) 102

Agro-industrial waste 88

Anti-inflammatory 17

Aqueous matrices 2, 100, 103, 105, 112

B

Bacterium 100, 108, 109, 110, 111

Bioactive 12

Biodiesel 2, 3, 37, 38, 39, 48

C

Cadmium 2, 51

Cheese 51

Contaminants of Emerging Concern (CEC) 101

Copper 2, 26, 33, 34, 51, 83, 88

D

Detection Limit 100, 106

E

Essential oil 2, 2

Esters 2, 37, 49, 50

F

Fermentation 63, 76, 77

Fibers 2

Fracking gas 2, 4, 78, 79

G

Gibbs free energy 37, 38

Graphite oxide 25

H

Heavy metals 88

Hydrosphere 79

K

Kombucha 2, 4, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 73, 74, 75, 76, 77

L

Lead 2, 51, 81, 82

Lithosphere 79

M

Meloidogyne javanica 2, 3, 1, 2, 5, 6, 7, 10, 11

Mercury 2, 51

Metallic ions 2

Mineralization 100, 105, 107, 110, 111, 112

N

Nematicidal activity 2, 2

Nematodes 2

Nickel 2, 51

O

Organic matter 102, 108, 110, 111

P

Pharmaceuticals 4, 100, 101, 102, 103, 105, 106, 107, 109, 110, 111, 112

Photocatalysis 4, 25, 34, 100, 103, 105, 111, 112, 113

Photocatalyst 33, 34, 35, 36, 106, 107, 108, 109, 110

Photolysis 2, 4, 100, 103, 106, 107, 109, 111

Photonic microscope 2

Photosystems 26

Probiotics 63, 76

Pyrolysis 88, 99

Q

Quantum chemistry 37, 38

R

River Water (RW) 103

S

Soil 2, 4, 78

Solar photolysis 2, 106, 107, 109

Solar radiation 4, 100, 103, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 113

Solar spectrum 25

T

Thermodynamic properties 2, 37, 50

Toxicity 76, 78, 81, 86, 100, 105, 108, 109, 110, 111, 112

Triterpenoids 12

U

UV-Vis spectrophotometry 2, 51

V

Vibrio fischeri 100, 105, 108, 109, 110, 111

W

Wastewater 2, 88, 103, 104, 112

Water 2, 4, 34, 35, 36, 78, 79, 80, 81, 84, 85, 86, 88, 100, 101, 102, 103, 104, 107, 110, 111, 112, 113

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 @atenaeditora
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Collection:

APPLIED CHEMICAL ENGINEERING


Ano 2022

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 @atenaeditora
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Collection:

APPLIED CHEMICAL ENGINEERING


Ano 2022