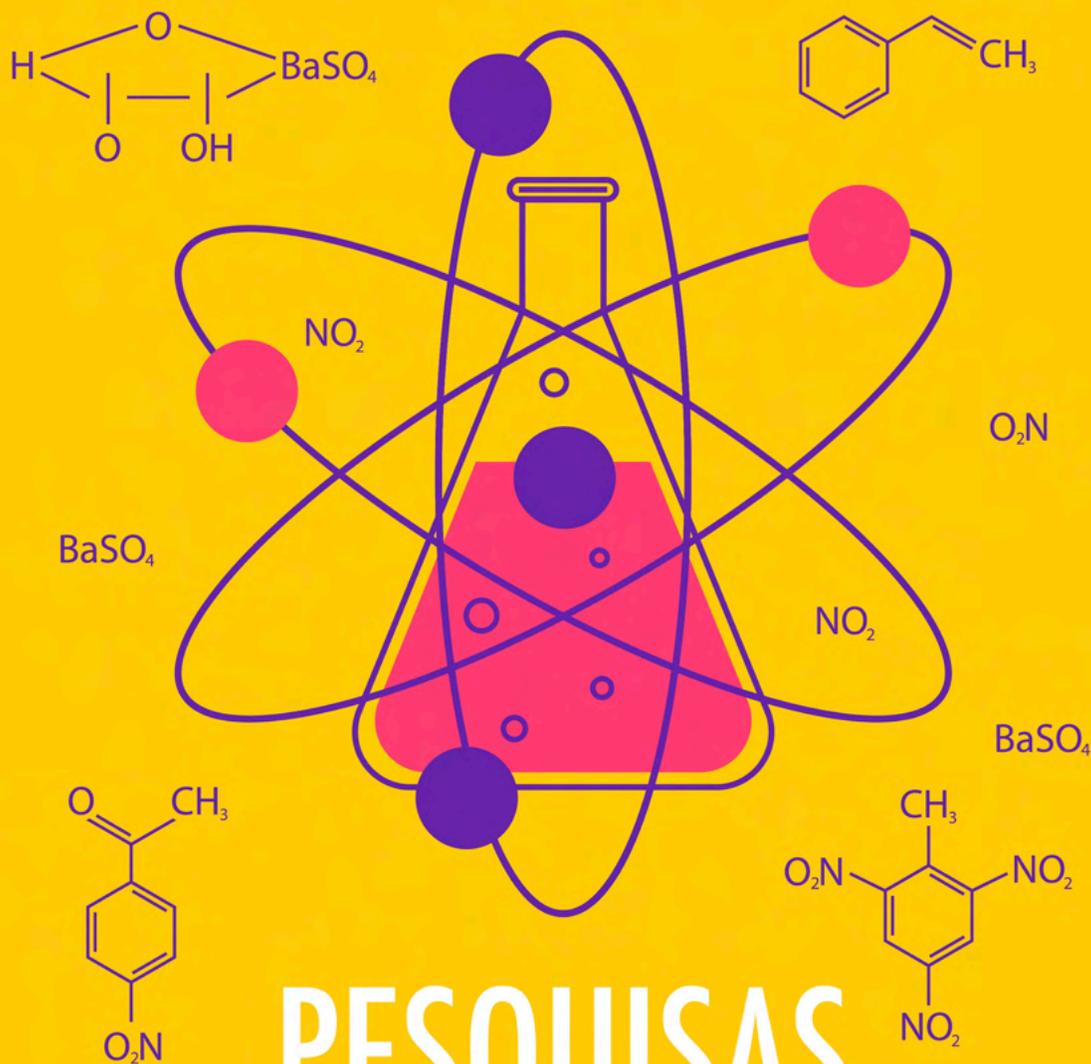
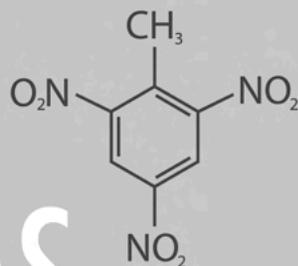
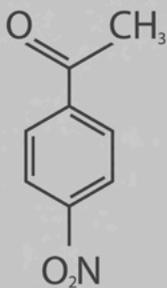
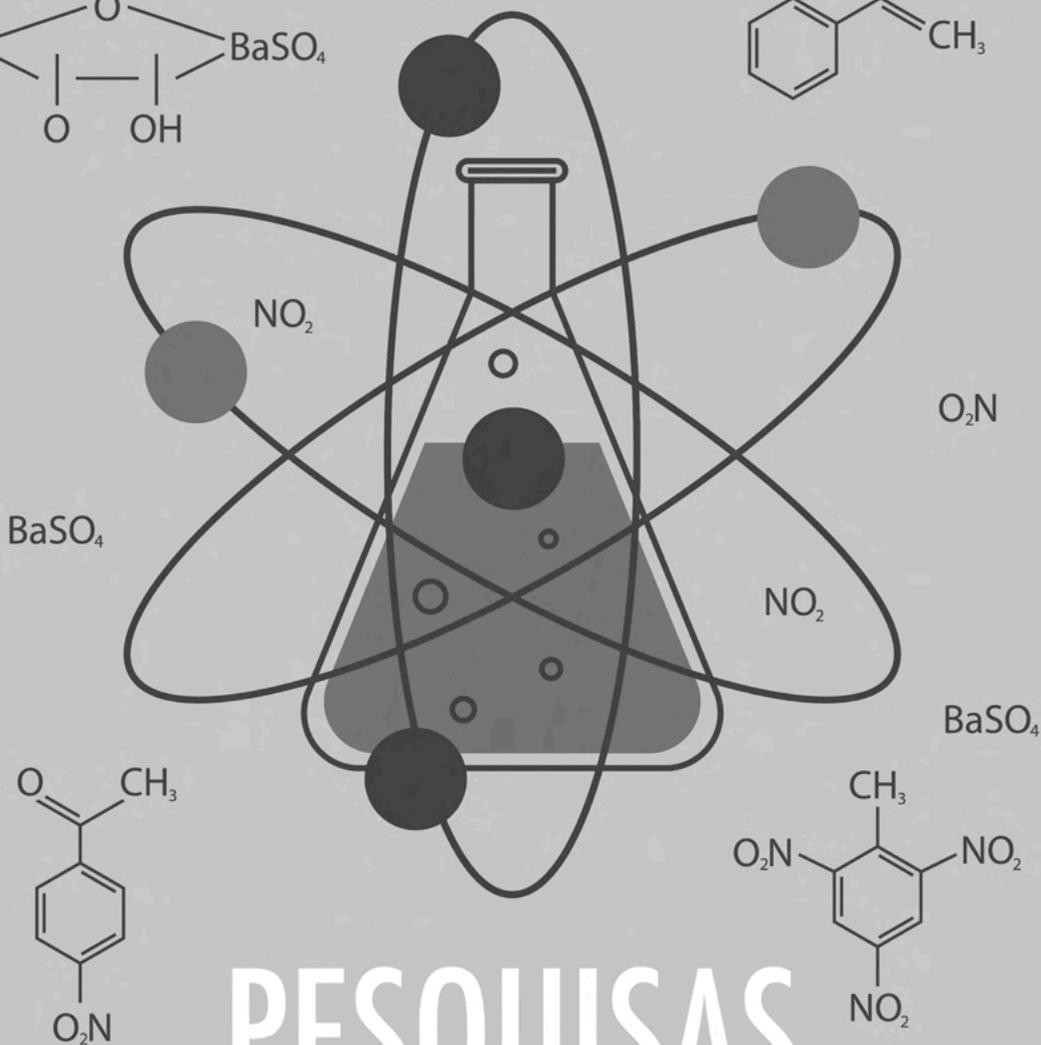
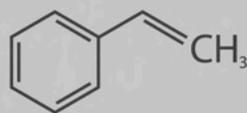
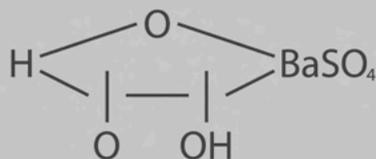


CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA
(ORGANIZADOR)



PESQUISAS CIENTÍFICAS E O ENSINO DE QUÍMICA

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA
(ORGANIZADOR)



PESQUISAS CIENTÍFICAS E O ENSINO DE QUÍMICA

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

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-NãoDerivativos 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



Pesquisas científicas e o ensino de química

Diagramação: Daphynny Pamplona
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P474 Pesquisas científicas e o ensino de química / 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 978-65-258-0267-1

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.671222705>

1. Química - Estudo e ensino. I. Paniagua, Cleiseano
Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 540.7

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



Atena
Editora
Ano 2022

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

O e-book: “Pesquisas científicas e o ensino de química” no seu volume I é constituído por quinze capítulos de livros provenientes de estudos das de diferentes áreas da química que foram divididos em três temas, a fim de facilitar a leitura e compreensão do leitor: *i*) química orgânica e produtos naturais; *ii*) química dos alimentos, bicomustíveis e nanomateriais e; *iii*) química do meio ambiente.

O primeiro tema é constituído por seis capítulos de livro que procuraram avaliar a atividade fotoprotetora a partir de extratos obtidos do caule, flor, raiz e frutos do cacto Xique-Xique (*Pilosocereus Gounellei*) obtidos em quatro municípios do estado de Alagoas; análises físico-química foram analisadas em amostras de polpa *in natura* de carambola (*Averrhoa carambola* L.) e goiaba (*Psidium guajava*), sendo caracterizada também após o processo de industrialização da polpa; a vitamina C foi avaliada em amostras da polpa de Tamarindo (*Tamarindus indica* L.) na forma *in natura* e industrializada e; a análise da composição química de duas espécies dos frutos de Taperebá-cedro (*Antrocaryon amazonicum*).

Os capítulos de 7 a 9 apresentam estudos que avaliaram o desenvolvimento de uma nova massa de macarrão a partir da substituição parcial da farinha de trigo por farinha proveniente da polpa de Baru; a importância dos micro-organismos fermentadores na conversão de açúcares para a produção de etanol lignocelulósico e; um estudo de revisão de métodos para obtenção de nanomateriais de natureza inorgânica.

Por fim, os capítulos de 10 a 15 avaliaram o enriquecimento de minerais em amostras de sedimentos de rio; avaliação da concentração de BTEX no ar de postos de combustíveis e os potenciais riscos a sua exposição; identificação de analgésicos em matrizes aquosas pela técnica de Cromatografia Líquida; utilização de um biocarvão obtido de Macadãmia para adsorção do corante azul de metileno; remoção de Cádmi (II) a partir da biomassa de lírios aquáticos e; remoção do fármaco omeprazol em amostras aquosas utilizando o processo O_2/UV .

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando de forma a estimular e incentivar cada vez mais pesquisadores do Brasil e de outros países a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros, capítulos de livros e artigos científicos.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOPROTETORA DE EXTRATOS DE CAULE, FLOR, RAIZ E FRUTOS DE CACTO XIQUE-XIQUE (PILOSOCEREUS GOUNELLEI)

Deyse Maria Dantas Moura

Jésu Costa Ferreira Júnior

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6712227051>

CAPÍTULO 2..... 15

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE POLPA DE CARAMBOLA IN NATURA

Gustavo Campos de Lima

Lazaro de Lima Pantoja Neto

Leonildo Pinheiro de Sousa Junior

João Pedro dos Reis Lima

Mônia Maria Carvalho da Silva

Kelson do Carmo Freitas Faial

Neuton Trindade Vasconcelos Júnior

Samantha Siqueira Pantoja

Ewerton Carvalho de Souza

Antonio dos Santos Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6712227052>

CAPÍTULO 3..... 23

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE POLPAS DE GOIABA IN NATURA

Gustavo Campos de Lima

Lazaro de Lima Pantoja Neto

Fábio Roberto de Sales Rodrigues Maia Filho

Lucas dos Santos Nunes

João Pedro dos Reis Lima

Ronaldo Magno Rocha

Samantha Siqueira Pantoja

Ewerton Carvalho de Souza

Antonio dos Santos Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6712227053>

CAPÍTULO 4..... 29

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE POLPAS DE GOIABA INDUSTRIALIZADAS NO PARA

Lazaro de Lima Pantoja Neto

Gustavo Campos de Lima

Maria Fernanda Lopes Pereira

João Pedro dos Reis Lima

Mônia Maria Carvalho da Silva

Kelson do Carmo Freitas Faial

Neuton Trindade Vasconcelos Júnior

Samantha Siqueira Pantoja

Ewerton Carvalho de Souza
Antonio dos Santos Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6712227054>

CAPÍTULO 5..... 35

VITAMINA C EM POLPAS DE TAMARINDO INDUSTRIALIZADAS E IN NATURA

Lazaro de Lima Pantoja Neto
Gustavo Campos de Lima
Maria Fernanda Lopes Pereira
Fábio Roberto de Sales Rodrigues Maia Filho
Lucas dos Santos Nunes
João Pedro dos Reis Lima
Ronaldo Magno Rocha
Samantha Siqueira Pantoja
Ewerton Carvalho de Souza
Antonio dos Santos Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6712227055>

CAPÍTULO 6..... 42

CHEMICAL COMPOSITION OF THE FRUIT SMELL OF TWO UNEXPLORED VARIETIES OF ANTOCARYON AMAZONICUM OCCURRING IN CURUÇÁ, PARÁ

Luciana dos Santos Saldanha
Pablo Luis Baia Figueiredo
Raphael de Oliveira Figueiredo
Alcy Favacho Ribeiro

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6712227056>

CAPÍTULO 7..... 47

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MACARRÃO COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA FARINHA DE TRIGO POR FARINHA DE POLPA DE BARU

Gabriella Gonçalves Borges Antunes
Thairyne Naruan Alves Pereira
Joema Rodrigues Cardoso Santos
Marcos dos Reis Vargas

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6712227057>

CAPÍTULO 8..... 61

MICRO-ORGANISMOS FERMENTADORES DE PENTOSSES: PRODUÇÃO DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO

Myrlene de Oliveira Ottone
Lilian de Araújo Pantoja
Alexandre Soares dos Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6712227058>

CAPÍTULO 9..... 90

REVISÃO: MÉTODOS DE SÍNTESE EM NANOMATERIAIS INORGÂNICOS

Lidiane Maria dos Santos

Mariane Silva Lopes
Mateus de Paula Alves Fidélis
Paulo Ricardo Honorio Meneses

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.6712227059>

CAPÍTULO 10..... 99

FATOR DE ENRIQUECIMENTO DE CA, K, MG E NA EM SEDIMENTOS DE FUNDO DE RIOS NA REGIÃO METALOGÊNICA DO SUDESTE DO CRÁTON AMAZÔNICO

Mauricio Willians de Lima
Edinaldo Rodrigues Palheta Junior
Maria Carolina Sarto Fernandes Rodrigues
Jaqueline Silva de Oliveira
Deimid Rodrigues da Silva
Kelson do Carmo Freitas Faial
Maria de Lourdes Souza Santos
João Elias Lopes Fernandes Rodrigues
Flávia Kelly Siqueira de Souza

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.67122270510>

CAPÍTULO 11 109

ASSESSMENT OF BTEX CONCENTRATIONS IN AIR AMBIENT OF GAS STATIONS USING PASSIVE SAMPLING AND THE HEALTH RISKS FOR WORKERS

Lícia Passos Santos Cruz
Lidmary Palma Alves
Akácia Victória Silva dos Santos
Mabel Barbosa Esteves
Ícaro Vinícius Santana Gomes
Luis Sergio Santos Nunes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.67122270511>

CAPÍTULO 12..... 123

IDENTIFICAÇÃO DOS MEDICAMENTOS ANALGÉSICOS MAIS USADOS NO MÉXICO, ATRAVÉS DE REAÇÕES DE IDENTIFICAÇÃO E CROMATOGRAFIA DE CAMADA FINA

Fernando León Cedeño
Patricia Elizalde Galván
José Manuel Méndez Stivalet
Martha Menes Arzate
Gloría Pérez Cendejas

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.67122270512>

CAPÍTULO 13..... 131

AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO E DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE MODELO AZUL DE METILENO EMPREGANDO BIOCÁRVÃO DE MACADÂMIA

Lucas Destefani Paquini
Lília Togneri Marconsini
Lívia Francisca Araújo Dias
Ruan de Oliveira Alves

Gilberto Branquinho Fernandes
Danilo Andrade Santos
Renato Ribeiro Passos
Luciene Paula Roberto Profeti
Demetrius Profeti

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.67122270513>

CAPÍTULO 14..... 145

REMOCIÓN DE CADMIO (II) EN SOLUCIÓN POR LA BIOMASA DEL LIRIO ACUÁTICO

Ismael Acosta Rodríguez
Paola E. Gutiérrez Gómez
Daniel A. Aradillas Andrade
Dalila Contreras Briones
Adriana Rodríguez Pérez
Juan Fernando Cárdenas González
Víctor Manuel Martínez Juárez
Juana Tovar Oviedo

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.67122270514>

CAPÍTULO 15..... 161

PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF OMEPRAZOLE. IDENTIFICATION OF INTERMEDIATE COMPOUNDS AND MECHANISMS

Jaime Cardoso
Saúl Noriega
Edgar Moctezuma
Elisa Leyva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.67122270515>

SOBRE O ORGANIZADOR..... 181

ÍNDICE REMISSIVO..... 182

CAPÍTULO 1

ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOPROTETORA DE EXTRATOS DE CAULE, FLOR, RAIZ E FRUTOS DE CACTO XIQUE-XIQUE (PILOSOCEREUS GOUNELLEI)

Data de aceite: 01/05/2022

Data de submissão: 11/03/2022

Deyse Maria Dantas Moura

Universidade Nove de Julho - Osasco - SP
<http://lattes.cnpq.br/1297181421575900>

Jésu Costa Ferreira Júnior

Instituto Federal de Alagoas - IFAL - Maceió - AL
<http://lattes.cnpq.br/5859354241648167>

RESUMO: Devido à resistência das plantas da Caatinga ao sol intenso, acredita-se no seu potencial fotoprotetor contra a radiação ultravioleta (UV), capaz de degradar moléculas da epiderme humana. Tal condição pode progredir ao fotoenvelhecimento e ao câncer de pele, mais frequente dentre os casos de câncer registrados no Brasil e no mundo, equivalente no país, em média, a 27% dos tumores malignos diagnosticados (BRASIL, 2020). Assim, o desenvolvimento de filtros solares, para prevenir os efeitos dos raios UV, com alto fator de proteção solar (FPS), utilizando menos constituintes químicos sintéticos, é um dos alvos de interesse científico. Dessa forma, este estudo busca avaliar a atividade fotoprotetora dos extratos de flor, fruto, raiz e caule da espécie *Pilosocereus gounellei*, cacto xique-xique, a fim de associá-los a filtros sintéticos em antissolares de baixo custo, além de incentivar o plantio do cacto para a reversão de sua exploração ecologicamente insustentável. Na pesquisa, aplicada, experimental e quantitativa, foram coletadas amostras no

município de Igaci, Delmiro Gouveia e Minador do Negrão, em Alagoas, Brasil e os extratos obtidos por maceração etanólica. Os extratos foram avaliados, *in vitro*, em espectrofotômetro (UV/VIS), determinando comprimento de onda e absorvância máxima. Analisou-se, ainda, o teor de flavonoides totais dos extratos, sob metodologia de Chabariberi *et al.* (2009) em espectrofotômetro, obtendo-se baixos valores frente ao padrão utilizado. Foi analisado, então, o FPS dos extratos, segundo Mansur *et al.* (1986). Os resultados constataram que, com base no Regulamento Técnico Mercosul sobre Protetores Solares em Cosméticos (ANVISA, 2012), os extratos de fruto maduro, flor e raiz de Igaci e de Delmiro Gouveia apresentam alta atividade fotoprotetora. Ademais, a variação dos resultados quanto ao local do plantio foi diminuta, garantindo a reprodutibilidade dos metabólitos do cacto.

PALAVRAS-CHAVES: Produto natural; Fotoproteção; *Pilosocereus gounellei*; Cacto Xique-Xique; Sustentabilidade.

PHOTOPROTECTIVE ACTIVITY OF EXTRACTS FROM STEM, FLOWER, ROOT AND FRUITS OF THE XIQUE-XIQUE CACTUS (PILOSOCEREUS GOUNELLEI)

ABSTRACT: Due to the resistance of caatinga plants to intense sun, its photoprotective potential against UV, which is capable of degrading molecules of the human epidermis, has been drawing attention. This condition can progress into photoaging and skin cancer, more frequent among the cancer cases registered in Brazil and

in the world, equivalent in this country, on average, to 27% of the malignant tumors diagnosed (BRASIL, 2020). Thus, the development of solar filters, to prevent the effects of UV rays, having a high solar protection factor (SPF), using fewer synthetic chemical contents, is one of the targets of scientific interest. Hence, this study seek to evaluate flower extracts' photoprotective activity of flower, fruit, root and coil extracts pertaining to the species *Pilosocereus gounellei*, xique-xique cactus, in order to associate these synthetic filters in antisolares of low cost, besides stimulating the cactus planting to revert its ecologically unsustainable exploration. During this research, applied, experimental and quantitative, samples were collected in the cities of Igaci, Delmiro Gouveia and Minador do Negrão and the extracts were obtained by ethanolic maceration. The extracts were evaluated, *in vitro*, in a spectrophotometer (UV/VIS), determining wavelengths and maximum absorbance. Also, the percentage of total flavonoids in the extracts was analyzed using a spectrophotometer, methodology previously reported by Chabariberi et al. (2009), obtaining low values in comparison with the pattern used. Thus, it was analyzed the SPF of the extracts, following the methodology reported by Mansur et al. (1986). The results verified that, based on the Mercosul Technical regulation on solar protection in cosmetics (ANVISA, 2012), the extracts of mature fruit, flower and roots from Igaci and Delmiro Gouveia presented high photoprotective activity. Moreover, results divergences considering different planting sites were detrimental, ensuring the production of cactus metabolites.

KEYWORDS: Natural product, photoprotection; *Pilosocereus gounellei*, Xique-Xique cactus, sustainability.

1 | INTRODUÇÃO

Considerando-se que o clima tropical semiárido é predominante no Nordeste brasileiro e que a Caatinga abrange enormes extensões da região, é possível entender a presença marcante do *Pilosocereus gounellei*, cacto xique-xique, na mesma. Dentre os biomas brasileiros, a Caatinga é o menos conhecido cientificamente e vem sendo tratado com baixa prioridade, não obstante ser um dos mais ameaçados, devido ao uso inadequado e insustentável dos seus solos e recursos naturais, e por ter apenas cerca 1% de remanescentes protegidos por unidades de conservação (PROBIO, 2007). A Caatinga, devastada há muitos séculos pela ação antrópica, conforma-se numa situação única, frente às demais regiões semiáridas do planeta. Dentre essas, é a mais biodiversa e concomitantemente a mais densamente povoada. No entanto, o desmatamento está avançando sobre as áreas remanescentes desse bioma, de modo pulverizado. Tal dinâmica, mostra a necessidade de implementar ações efetivas para coibir o desmatamento ilegal e para fomentar a conservação. Desse modo, faz-se imprescindível, como ressaltado pelo 15º Objetivo de Desenvolvimento Sustentável da ONU¹, busca pelo uso sustentável do Bioma, considerando suas fragilidades e suas potencialidades (Ministério do Meio Ambiente, 2011).

Paralelamente, a degradação da camada de ozônio estratosférico, que atua como

¹ Objetivo 15. Proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, deter e reverter a degradação da terra e deter a perda de biodiversidade (PNUD, 2019).

protetor da Terra de radiações solares, como consequência do aquecimento global, permite a passagem de maior quantidade de raios UV, repercussão direta na incidência de cataratas e de câncer de pele (melanoma), dentre outras doenças (MENDONÇA, 2015). Uma redução de 1% do ozônio estratosférico aumenta cerca de 25% a densidade do fluxo ultravioleta B que chega à superfície do planeta (Besancenot, 2001, p. 119).

Esses malefícios causados à saúde humana são em sua maioria cumulativos e irreversíveis, capazes de produzir alterações normalmente imperceptíveis em curto prazo. Essas alterações são resultantes da ação da redução das espécies reativas de oxigênio (EROs) que são extremamente danosas aos tecidos, tais espécies desencadeiam redução brusca da quantidade dos antioxidantes endógenos causando a oxidação e alteração dos lipídios de membranas celulares, proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos (DA ROSA, *et al.* 2008).

Porém, os raios UV são também responsáveis por alguns efeitos benéficos como: a síntese de vitamina D3 (colecalciferol) que é responsável pela fixação de cálcio nos ossos, ação fungicida e bactericida, além da sensação de bem-estar. Diferentemente dos seus efeitos nocivos aos indivíduos, a curto e médio prazos, em que encontra-se: a perda de água e o ressecamento da pele, provocando aspecto opaco, perda da elasticidade, eritema (vermelhidão), edema, descamação e manchas. Podem ocorrer ainda queimaduras solares de diferentes graus. A exposição solar crônica da pele à radiação UV leva à uma variedade de efeitos adversos, incluindo o fotoenvelhecimento (enrugamento, elastose e irregularidade da pigmentação), a fotocarcinogênese (carcinoma de células basais e escamosas e melanoma maligno) e a diminuição da imunidade do indivíduo (RAMOS *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

As radiações UV-A e UV-B agem sobre os sistemas vivos provocando alterações fisiológicas nos tecidos, como a indução da atividade de algumas enzimas, secreção de citocinas e reparo ou recombinação de estruturas. Esses danos são considerados pontos chave nos processos de envelhecimento e da carcinogênese. A busca pela proteção solar se intensificou nas últimas décadas, quando os efeitos nocivos do sol tornaram-se mais conhecidos e divulgados. A cada ano, são mais de 135 mil novos casos dessa doença registrados no Brasil (INCA, 2014). Paralelamente, aumentou a busca por novos produtos que possam satisfazer o mercado, trazendo a proteção ideal (DE SOUZA; CAMPOS; PACKER, 2013).

Os filtros solares podem ser classificados em dois grupos: químicos e físicos. Os filtros solares químicos ou orgânicos são, geralmente, compostos aromáticos em um sistema conjugado que absorvem a luz no comprimento de onda na região UV, com sua eficácia determinada pelo Fator de Proteção Solar, relação entre o tempo para formar um eritema com proteção e sem proteção do filtro solar químico (WOLF *et al.*, 2011). Na prática, significa quantas vezes mais uma pessoa pode se expor ao sol com o filtro, sem que seja atingida danosamente pelos raios UV, em relação ao tempo que passaria para ser atingida,

de forma prejudicial, por esses raios, sem filtro (MILESI; GUTERRES, 2002). Já os filtros solares físicos ou inorgânicos, geralmente são produtos de origem mineral que atuam como uma barreira física e promovendo a reflexão, dispersão em outras direções ou absorção da radiação ultravioleta (VIOLANTE *et al.*, 2009).

Diversos extratos e óleos de plantas têm sido utilizados em produtos cosméticos como filtros solares, devido à ação fotoprotetora. Entretanto, a absorção máxima destes produtos não é muito bem definida porque são misturas de diferentes moléculas com concentrações variadas. Porém, podem ser utilizados como potencializadores da atividade fotoprotetora, aumentando o fator de proteção solar (NASCIMENTO, 2014).

Uma das tendências do mercado e da indústria cosmética é o desenvolvimento de produtos com maior número de componentes de origem natural, especialmente os de origem vegetal, explorando de forma racional a biodiversidade brasileira. Sendo o bioma Caatinga detentor de parte da biodiversidade brasileira, numa situação única frente às demais regiões semiáridas do planeta por ser a mais biodiversa e concomitantemente a mais densamente povoada, numa área em que se confunde com o semiárido brasileiro (Ministério do Meio Ambiente, 2011).

Cabe ressaltar que mais de 50% da população brasileira, por falta de recursos, não têm acesso a produtos essenciais para o tratamento ou prevenção de doenças, tais como as causadas pela exposição aos raios UV (BASSANI, 2005). De forma análoga, Gatrel (2002, p. 11-12) destaca que os efeitos decorrentes de episódios climáticos, resultantes do aquecimento global e das imperfeições antrópicas ligadas à camada de ozônio, possuem uma interação direta com as condições socioeconômicas-tecnológicas das diversas sociedades humanas; aquelas menos aquinhoadas encontram-se mais expostas aos riscos e são portanto mais vulneráveis que aquelas dos países ricos e desenvolvidos (MENDONÇA, 2015).

Desse modo, os protetores solares são, em muitos casos, inacessíveis à população de baixa renda. Esse aspecto torna notória a utilidade da presente pesquisa, sob objeto: o extrato do *Pilosocereus gounellei* para análise de seu potencial fotoprotetor.

Sabendo-se que poucos são os estudos etnobotânicos desenvolvidos no Brasil envolvendo as cactáceas da Caatinga e associando a intensa radiação solar à qual o *P. gounellei* é submetido, compreende-se a necessidade e viabilidade de pesquisas ligadas à temática (ANDRADE *et al.*, 2006a; 2006b; LUCENA, 2012), tendo em vista a possibilidade reversão do estado de degradação da espécie ocasionada pela utilização de extratos de *P. gounellei* na formulação de fotoprotetores de baixo custo.

Reforçando, assim, a necessidade da descoberta de novos antissolares a partir dos dados expostos. Desenvolveu-se, portanto, a hipótese de que o *Pilosocereus gounellei* possui atividade anti-solar. Sendo o objetivo geral do projeto, avaliar a atividade fotoprotetora da espécie *Pilosocereus gounellei* (cacto xique-xique); e os objetivos específicos: coletar amostras de *Pilosocereus gounellei* em Delmiro Gouveia, Igaci e Minador do Negrão,

Alagoas; produzir extratos brutos em etanol por maceração; avaliar a atividade fotoprotetora dos extratos.

2 | OBJETIVO

Avaliar a atividade fotoprotetora dos extratos de flor, fruto, raiz e caule da espécie *Pilosocereus gounellei* (cacto xique-xique).

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais vegetais foram identificados conforme caracterização botânica de Lima (1996) e Correia (1984) e posteriormente coletados durante o período de estiagem. Para análise laboratorial das amostras, foram removidos os espinhos, raiz, frutos e flores do cactos, fracionados, pesados e armazenados separadamente. Após a secagem das coletas de caule, fruto e flor em estufa com ventilação forçada a no máximo 60°C, os materiais vegetais secos e demais amostras foram armazenadas para extração. Os extratos foram obtidos por maceração em etanol 99% e posteriormente concentrados em evaporador rotatório. Cada extrato foi submetido à avaliação do comprimento de onda máximo.

Para determinação do comprimento de onda máximo (λ max.) e da absorbância máxima (A máx.), os extratos secos foram diluídos em álcool etílico grau espectroscópico (50,0 mg/L e/ou 100mg/L p/v) e realizada varredura entre os comprimentos de onda de 260 a 400 nm em espectrofotômetro, em cubeta de quartzo, para verificar a absorção nas regiões ultravioleta (UVA e UVB).

Na determinação do teor de flavonoides totais os extratos foram submetidos a metodologia descrita por Chabariberi et al. (2009) em espectrofotômetro, para tanto 0,3 g do material vegetal foi extraído com etanol/água e diluída com metanol para obtenção da concentração desejada. As absorbâncias a 413 nm destas soluções foram comparadas após complexação com cloreto de alumínio.

O fator de proteção solar (FPS) foi determinado segundo a metodologia de Mansur et al. (1986) com algumas modificações. Para tanto, os extratos secos foram diluídos em álcool etílico grau espectroscópico e as leituras espectrofotométricas foram realizadas no espectrofotômetro UV/VIS em cubeta de quartzo de 1,0 cm caminho óptico, na faixa de 290 a 320 nm com intervalos de 5 nm. As absorbâncias obtidas foram adicionadas na equação descrita por Mansur, (1986) para obtenção do FPS espectrofotométrico. Os extratos com melhores resultados foram incorporados a formulações antissolar para avaliação da associação do filtro solar sintético com o natural.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação do comprimento de onda máximo (λ max.)

Segundo Bobin et al. (1994), dentre os determinantes da eficácia dos fotoprotetores naturais, destaca-se a composição química e a absorção do espectro ultravioleta, além do coeficiente de absorvidade molar e da solubilidade. Sabendo disso, os extratos foram analisados em espectrofotômetro UV/VIS, diluídos em álcool etílico grau espectroscópico (50,0 mg/L e/ou 100mg/L p/v) para a varredura das soluções entre os comprimentos de onda de 260 a 400 nm, baseados no espectro UVA e UVB.

Observou-se, então, que os extratos das amostras da raiz (Figura 1), sementes de frutos maduros (Figura 2 e Figura 5), cascas de frutos maduros (Figura 3) e cascas de frutos verdes à 50 e à 100 ppm, bem como de sementes de frutos verdes (Figura 4) à 100 ppm coletados em Delmiro Gouveia apresentaram altos valores de absorbância na faixa de 290 a 320 nm.

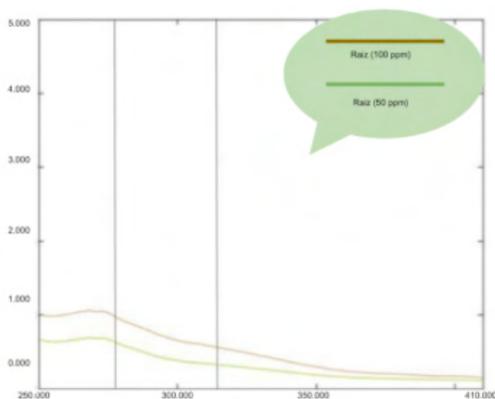


Figura 1. Comprimento de onda máx. de raiz de Delmiro Gouveia.

Fonte: Autor, 2019.

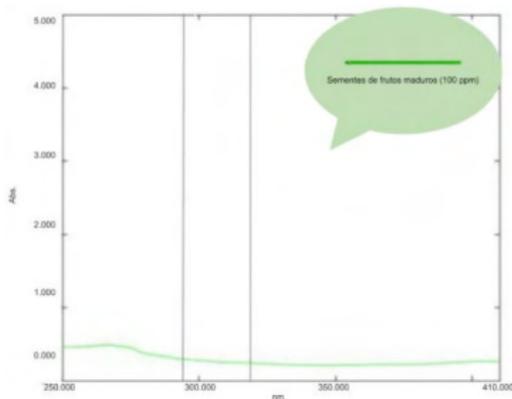


Figura 2. Comprimento de onda máx. de sementes dos frutos maduros de Delmiro Gouveia à 100 ppm.

Fonte: Autor, 2019.

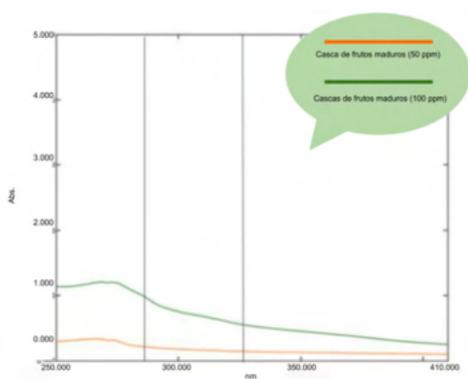


Figura 3. Comprimento de onda máx. de cascas de frutos maduros de Delmiro Gouveia.

Fonte: Autor, 2019.

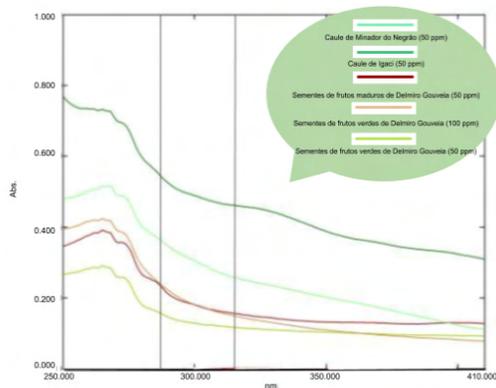


Figura 4. Comprimento de onda máx. de caule de Minador do Negrão (100 ppm), de Igaci (100 ppm), sementes de frutos maduros (50 ppm) e sementes de frutos verdes (50 e 100 ppm) de Delmiro Gouveia.

Fonte: Autor, 2019.

Os extratos à 50 e 100 ppm de caule (Figuras 5), frutos maduros (Figura 6) e flores (Figura 7) coletadas em Igaci, assim como os extratos de raízes (Figura 8) à 100 ppm, apresentaram alto grau de absorção entre 320 e 290 nm.

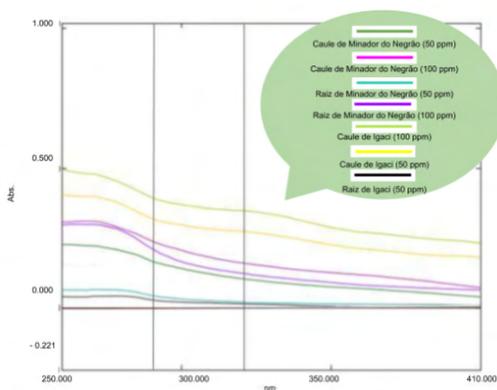


Figura 5. Comprimento de onda máx. de caule (50 e 100 ppm) e raiz (50 ppm) de frutos verdes de Igaci, caule (50 e 100 ppm) e raiz (50 e 100 ppm) de Minador do Negrão.

Fonte: Autor, 2019.

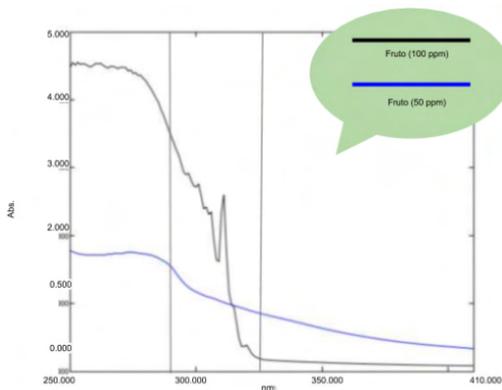


Figura 6. Máx. comprimento de onda de frutos maduros de Igaci.

Fonte: Autor, 2019.

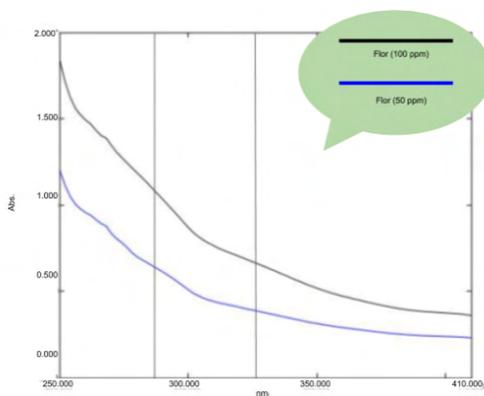


Figura 7. Comprimento de onda máx. de flores de Igaci à 50 e 100 ppm.

Fonte: Autor, 2019.

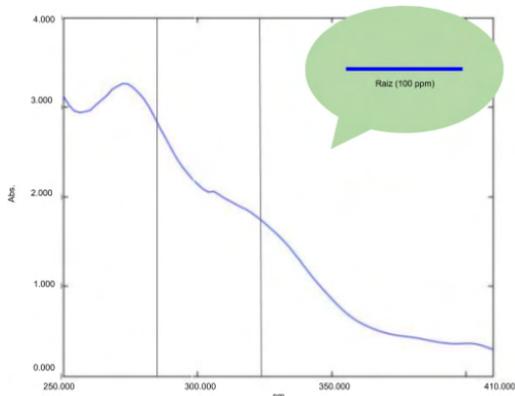


Figura 8. Comprimento de onda máx. de raízes de Igaci à 100 ppm.

Fonte: Autor, 2019.

Assim, as plantas que absorvem na região UV, apresentam em sua composição, moléculas ativas semelhantes aos filtros químicos sintéticos (Bobin et al., 1994; Rancan et al. 2002).

4.2 Determinação do Fator de Proteção Solar (FPS)

A ação fotoprotetora de um filtro solar é medida universalmente através do fator de proteção solar (FPS), sendo o FPS é aplicado exclusivamente à radiação UVB, pois estas são as causadoras de eritemas e apresentam maior incidência na superfície terrestre (Tabela 2). Dessa forma, o FPS é calculado pela razão entre a energia UVB suficiente para a ocorrência da dose mínima eritematosa (DME) na pele fotoprottegida e a pele sem filtro solar (Equação 1).

$$FPS = \frac{DME \text{ (na pele fotoprottegida)}}{DME \text{ (na pele fotodesprotegida)}}$$

Equação 1. Determinação do FPS.

Fonte: <<http://abihpec.org.br/2012/04/panorama-do-setor-2011/>>.

Acesso em: 30 agosto, 2020.

O FPS é calculado como a razão entre a energia UVB suficiente para a ocorrência da dose mínima eritematosa (DME) na pele fotoprottegida e a pele sem filtro solar (Equação 1). A DME é a dose de energia capaz de iniciar a produção de eritemas nítidos observados entre 16 e 24 horas após a exposição à radiação UVB (Resolução RDC, 2012). A forma mais precisa para a avaliação dos valores de FPS se dá em seres humanos. No entanto, essa avaliação in vivo requer voluntários, alto custo, além do acompanhamento de técnicos

especializados e de médicos (VELASCO et al., 2011) para um teste estatisticamente satisfatório. Por isso, configura-se como o último estágio em uma bateria de testes de fotoproteção, ainda não realizado na presente pesquisa. Dentre os métodos para determinação do FPS in vitro, o descrito por Mansur (1986) se destaca pela acessibilidade e correlação com os testes in vivo (DO NASCIMENTO et al., 2014). Com esse, através da Equação 1, obteve-se para cada extrato, valores que variam em comprimento de onda no espectrofotômetro UV/VIS, como os descritos na Tabela 3.

Cálculo FPS		
Abs	EE x I	Caule de MN 50ppm
320	0,0180	0.218
315	0,0839	0.228
310	0,1864	0.24
305	0,3278	0.256
300	0,0180	0.274
295	0,0839	0.291
290	0,1864	0.316
FPS		2.604285714

Tabela 3. Esquema de obtenção de resultados para cálculo de FPS.

Fonte: Autor, 2019.

Após a aplicação dos cálculos, observou-se que os extratos de flores e frutos maduros, coletados apenas em Igaci, em razão da dificuldade de acesso às amostras - cedidas, voluntariamente, por fazendeiros dos municípios estudados -, apresentaram nas concentrações de 100 e 50 ppm os resultados mais promissores. Em sequência, destacaram-se, respectivamente, os extratos de raiz de Igaci (100 ppm), de Delmiro Gouveia (100 ppm) apresentaram fatores de proteção significativos, seguidos dos extratos de cascas de frutos verdes à 100 e 50 ppm e cascas de frutos maduros à 100 ppm, coletados de Delmiro Gouveia.

Cálculo FPS			
Local de coleta	Fração da planta	FPS	
		50 ppm	100 ppm
Igaci	Caule	2,435 ± 0,01	4,871 ± 0,03
Igaci	Fruto maduro	12,00 ± 0,15	24,02 ± 0,31
Igaci	Raiz	8,2759 ± 0,14	20.702 ± 0,17
Igaci	Flor	4,851 ± 0,07	8,345 ± 0,12
Delmiro Gouveia	Cascas de frutos verdes	4.27 ± 0,02	5.991 ± 0,05
Delmiro Gouveia	Raiz	3.811 ± 0,05	7.695 ± 0,11
Delmiro Gouveia	Caule	2.305 ± 0,01	3.045 ± 0,03
Delmiro Gouveia	Cascas de frutos maduros	2,128 ± 0,02	5,711 ± 0,05
Delmiro Gouveia	Sementes de frutos verdes	-	2.068 ± 0,03
Delmiro Gouveia	Sementes de frutos maduros	1.864 ± 0,01	3.071 ± 0,03
Minador do Negrão	Caule	2,604 ± 0,03	3,912 ± 0,05
Minador do Negrão	Raiz	-	2.705 ± 0,04

Tabela 4. Resultados dos extratos com FPS promissores.

*Resultados mais promissores em negrito e não obtido com os extratos de raiz e sementes verdes à 50 ppm, respectivamente de Minador do Negrão e Delmiro Gouveia.

Fonte: Autor, 2019.

Dessa forma, observou-se dentre os resultado que os frutos em maior estado de maturação apresentaram maior atividade fotoprotetora, sendo associados à maior produção de constituintes fitoquímico que apresentam alto teor de absorção de raios ultravioletas. Por fim, os extratos produzidos a partir de amostras coletados nos municípios de Igaci e Delmiro Gouveia apresentaram melhor atividade, em comparação com os coletados em Minador do Negrão. Ainda assim, não houve variação acentuada nos resultados quando comparados de acordo com o local do plantio, garantindo a reprodutibilidade dos metabólitos da planta estudada. Sabendo que a resolução atual da ANVISA (2012), descrita no Regulamento Técnico Mercosul sobre Protetores Solares em Cosméticos, sobre protetores solares exige um FPS de no mínimo 6 para formulações comerciais, foi possível constatar a acentuada atividade fotoprotetora de fruto maduro, flor e raiz do cacto, coletados em Igaci e Delmiro Gouveia. Paralelamente, Melo (2015) destaca que há substâncias químicas que funcionam como filtros que apresentam FPS próximo a 3, tendo como base o FPS de filtros disponíveis no mercado. Dessa forma, o critério utilizado para decidir se uma fração ou extrato pode ser utilizado para fotoproteção expande-se a apresentar FPS > 3. Portanto, os extratos de

caule, sementes de frutos maduros, cascas de frutos maduros e cascas de frutos verdes coletados em Igaci, Delmiro Gouveia e Minador do Negrão também apresentam FPS adequado para a formulação de fotoprotetores.

4.3 Determinação do teor de flavonoides totais

Os flavonoides, de acordo com dados presentes na literatura, são considerados constituintes da espécie *P. gounellei*. Devido ao poder de absorção desse metabólito, analisou-se sua presença nos extratos promissores.

Através da curva analítica, usando como padrão soluções de rutina em etanol: água 60% v/v nas concentrações de 37,5; 75; 112,5; 150; 187 e 225 mg/L, obteve-se o Teor de Flavonoides Totais (TFT) em rutina (mg de flavonoide/g de planta seca). De acordo com a absorbância dos extratos à 413 nm, detectou-se baixos valores de TFT, frente ao padrão utilizado (Figuras 17 e 18), podendo ser associado a uma possível degradação dos flavonoides dos extratos por fungos e bactérias no período de armazenamento até a realização do presente teste. Os extratos com maior teor de flavonoides totais foram os de cascas de fruto maduro de Delmiro Gouveia (100 ppm), fruto maduro de Igaci (100 ppm) e caule de Igaci (100 ppm). Paralelamente, o alto FPS dos extratos do cacto se dá por sua constituição fitoquímica que, tendo em vista os resultados obtidos, está possivelmente ligada aos demais metabólitos secundários desse.

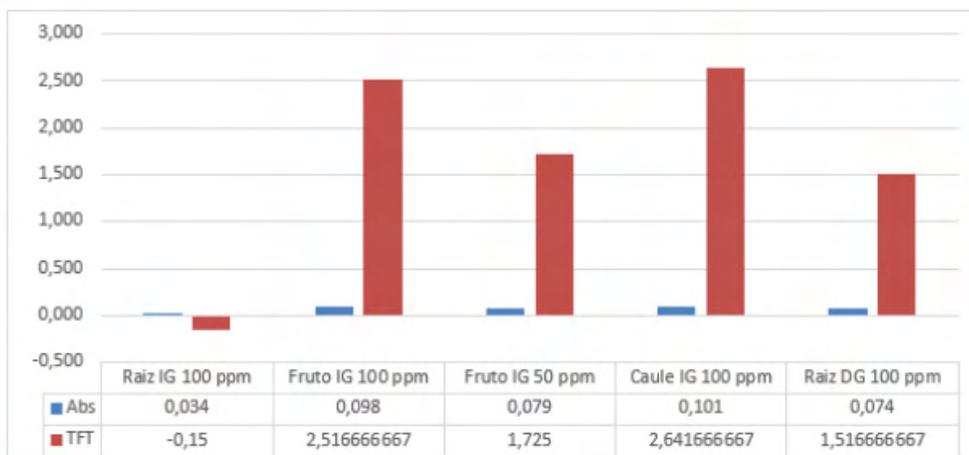


Figura 17. TFT de caule, fruto e raiz.

*IG - Igaci

**DG - Delmiro Gouveia

Fonte: Autor, 2019.

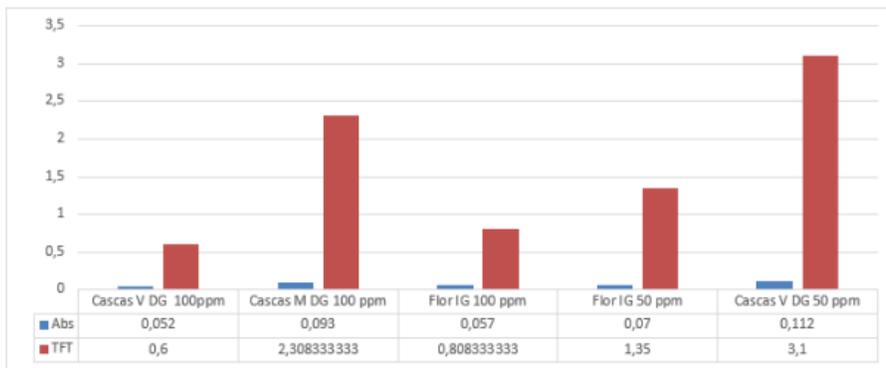


Figura 18. TFF de casca de fruto verde de Delmiro Gouveia (50 e 100 ppm), casca de fruto maduro de Delmiro Gouveia (100 ppm) e flor de Igaci (50 e 100 ppm).

*V DG - Verdes de Delmiro Gouveia

** M DG - Maduras de Delmiro Gouveia

*** IG - Igaci

Fonte: Autor, 2019.

5 | CONCLUSÃO

Com base nestes resultados e considerando o metabólitos constituintes, tais como flavonoides, da planta que embasam o seu potencial fotoprotetor, conclui-se que os extratos de frutos maduros e flores coletados em Igaci, bem como de raízes coletadas em Igaci e Delmiro Gouveia, de *P. gounellei*, possuem capacidade de fotoproteção. De modo que o melhores resultados foram associados à cidade de Igaci e Delmiro Gouveia, possivelmente em razão do teor levemente mais úmido do solo desses municípios frente à Minador do Negrão e que houve pouca variação nos resultados de uma cidade de coleta para outra, o que assegura a reprodutibilidade de substâncias fitoquímicas da planta, independente do município de plantio. Cabe salientar, ainda, que os frutos fracionados não apresentaram atividade tão significativa, em comparação com o fruto por inteiro e em maior estado de maturação. Sendo assim, com a realização, futuramente, de outros testes, tais como de toxicidade dos extratos, esses poderão inserir-se no mercado para produção de fotoprotetores naturais. Assim, incentivando, através do plantio do cacto, sua permanência, em território nacional, além de contribuir para atenuação de problemáticas como a desertificação. Ademais, a utilização do cacto, expandirá o uso de fotoprotetores químicos à população em estado de maior vulnerabilidade financeira e exposição ao sol, residente da Caatinga, diminuindo casos de doenças vinculadas aos raios ultravioleta.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, C. T. S., MARQUES J. G. W., ZAPPI D. C. Utilização de cactáceas por sertanejos baianos. Tipos conexivos para definir categorias utilitárias. *Sitientibus*, v. 6, p. 3-12, 2006a.

- ANDRADE, C. T. S., MARQUES J. G. W., ZAPPI D. C. Utilização de cactáceas por sertanejos baianos. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 8, p. 36-42, 2006b.
- BASSANI, V. L.; GONZALES, O. G.; PETROVICK, P. R. Desenvolvimento Tecnológico de Fitoterápicos. *Revista Fitos*, v. 1, p. 14-17, 2005.
- BESANCENOT, J-P. *Climat et santé*. Paris: PUF, 2001. (Medicine et société).
- Bobin MF, Raymond M, Martini MC 1994. *UVA/UVB absorption properties of natural products*. *Cosmet Toiletries* 109: 63-78.
- BESANCENOT, J-P. *Climat et santé*. Paris: PUF, 2001. (Medicine et société). Bobin MF, Raymond M, Martini MC 1994. *UVA/UVB absorption properties of natural products*. *Cosmet Toiletries* 109: 63-78.
- BRASIL – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA – Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos – Resolução RE no 899 de 29 de maio de 2003. Disponível em Acesso em 21 de setembro de 2014.
- BRASIL – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos, 2003. Disponível em: . Acesso em 17 de dezembro de 2006.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de estabilidade de produtos cosméticos. Diário oficial da República federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, p.52, 2004.
- BRASIL. Resolução – RDC No 30 de 1o de junho de 2012. Aprova o Regulamento Técnico Mercosul sobre Protetores Solares em Cosméticos e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 4 jun. 2012.
- CHABARIBERI, R. A. O.; POZZI, A. C. S.; ZERAIK M. L.; YARIWAKE, J. H. Determinação espectrométrica dos flavonoides das folhas de Maytenus (Celastraceae) e de Passiflora (Passifloraceae) e comparação com método CLAE-UV. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, v. 19, p. 860-864, 2009.
- CORREA, M.P. 1984. Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas. M. da Agricultura, Rio de Janeiro, vol. 2. 707 pp., vol. 3,646 pp.
- DA ROSA, et al., Estudo espectrofotométrico da atividade fotoprotetora de extratos aquosos de *Achillea millefolium*, *Brassica oleracea* var. *capitata*, *Cyperus rotundus*, *Plectranthus barbatus*, *Porophyllum ruderale* (JACQ.) Cass e *Sonchus Oleraceus*. *Rev. Eletron. De Farmácia*, v. 1, p. 101-110, 2008.
- DE SOUZA, F. P.; CAMPOS, G. R.; PACKER, J. F. Determinação da atividade fotoprotetora e antioxidante em emulsões contendo extrato de *Malpighia glabra* L. *Acerola*. *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.*, V. 4, p. 69-77, 2013.
- DO NASCIMENTO, Luciano F.; DOS SANTOS, Elisabete P.; DE AGUIAR, Alcino P. Fotoprotetores orgânicos: Pesquisa, inovação e a importância da síntese orgânica. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 2, p. 190-223, 2014.
- ESTIMATIVA, I. N. C. A. *Incidência de Câncer no Brasil*. 2014. Rio de Janeiro: INCA, 124p, 2014.
- GATREL, A. C. *Geographies of health: an introduction*. Oxford: Blackwell Publishers Ltd., 2002.
- LIMA, J.L.S. de. **Plantas forrageiras das caatingas: usos e potencialidades**. Petrolina: Embrapa-CPATSA: PNE: RBG-KEW, 1996. 44p.
- LUCENA, Camilla M., COSTA, Gabriela M., SOUZA, Rodrigo F., CARVALHO, Thamires K. N., MARREIROS, Nayze A., ALVES, Carlos A. B., PEREIRA, Daniel D. e LUCENA, Reinaldo F. P. Conhecimento local sobre cactáceas em comunidades rurais na mesorregião do sertão da Paraíba.

MANSUR, J.S.; BREDER, MVR; MANSUR, MC; AZULAY, RD. *Correlação entre a determinação do fator de proteção solar em seres humanos e por espectrofotometria*. An Bras Dermatol 61: 167-172, 1986.

MENDONÇA, Francisco. Aquecimento global e saúde: uma perspectiva geográfica–notas introdutórias. **Terra Livre**, v. 1, n. 20, p. 205-221, 2015.

MILESI, Sabrine da S.; GUTERRES, Silvia Stanisçuaski. Fatores determinantes da eficácia de fotoprotetores. Caderno de farmácia. Porto Alegre, RS. Vol. 18, n. 2 (jul./dez. 2002), p. 81-87, 2002.

NASCIMENTO, M. S. S. T, Desenvolvimento tecnológico de formulação fotoprotetora a base de produtos naturais. 2014. 63 f. Dissertação (Mestrado) – Campo Grande, 63f. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – MS, 2014.

OLIVEIRA, Linderfrance J. Bioensaios de *Pilosocereus gounellei* (Weber) Byles & Rowley (Parâmetros fitoquímicos, toxicológicos, microbiológicos, hematológicos e bioquímicos) – Recife: O Autor. p. 89, 2011. UFPE. CCS. Ciências Farmacêuticas.

OLIVEIRA, F. M.; FONSECA, Y. M.; FONSECA, M. J. V.; Desenvolvimento de formulações tópicas antioxidantes. Revista de Cosméticos e Tecnologia Cosmetics & Toiletries - Brasil, v. 20 (4), p. 64-68, 2008.

Panorama do Setor 2011. Disponível em: <<http://abihpec.org.br/2012/04/panorama-do-setor-2011/>>. Acesso em: 31 de agosto de 2019.

PNUD. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento: os objetivos do desenvolvimento sustentável. dos ODM aos ODS. Disponível em: . Acesso em: 31 agosto 2019.

PROJETO DE CONSERVAÇÃO E UTILIZAÇÃO SUSTENTÁVEL DA DIVERSIDADE BIOLÓGICA BRASILEIRA (PROBIO). **Subprojeto – Levantamento da Cobertura Vegetal e do Uso do solo do Bioma Caatinga**. 2007.

RAMOS, M. F. S.; SANTOS, E. P.; ORTIZ, G. M. D.; *Photoprotective activity and preliminary studies on photodegradation of Aloe spp. and Hamamelis virginiana extracts*. Revista de Ciências Farmacêuticas, Araraquara, v. 24 (2), p.179-187, 2003.

Rancan F, Rosan S, Boehm K, Fernandez E, Hidalgo ME, Quihot W, Rubio C, Boehm F, Piazena H, Oltmanns U 2002. *Protection against UVB irradiation by natural filters extracted from lichens*. J Photochem Photobiol B 68: 133-139

Resolução RDC no 30, de 01 de junho de 2012. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0030_01_06_2012.pdf>. Acesso em: 31 agosto 2012.

SILVA, J. G. M.; SILVA, D. S.; FERREIRA, M. A.; LIMA, G. F. C.; MELO, A. A. S.; DINIZ, M. C. N. M. Xiquexique (*Pilosocereus gounellei*) em substituição à silagem de sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) na alimentação de vacas leiteiras. Revista Brasileira de Zootecnia., v.34, n.4, p.1408-1417, 2005.

Subsídios para a elaboração do plano de ação para a prevenção e controle do desmatamento na Caatinga / Ministério do Meio Ambiente. - Brasília, 2011. 128 p.: il. color.

VELASCO, Maria Valéria Robles et al. Novas metodologias analíticas para avaliação da eficácia fotoprotetora (in vitro)–revisão. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 32, n. 1, p. 27-34, 2011.

VIOLANTE, I. M. P.; CLÁUDIO, L. V.; RAMALHO, A. F. S.; SANTOS, R. A. N. S.; FERRARI, M. Avaliação in vitro da atividade fotoprotetora de extratos vegetais do cerrado de Mato Grosso. Rev. Bras. Farmacogn., v. 19, p. 452-457, 2009.

CAPÍTULO 2

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE POLPA DE CARAMBOLA IN NATURA

Data de aceite: 01/05/2022

Gustavo Campos de Lima

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Lazaro de Lima Pantoja Neto

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Leonildo Pinheiro de Sousa Junior

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

João Pedro dos Reis Lima

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Mônia Maria Carvalho da Silva

Instituto Evandro Chagas, Sessão de Meio Ambiente

Kelson do Carmo Freitas Faial

Instituto Evandro Chagas, Sessão de Meio Ambiente

Neuton Trindade Vasconcelos Júnior

Instituto Evandro Chagas, Sessão de Meio Ambiente

Samantha Siqueira Pantoja

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Ewerton Carvalho de Souza

Universidade Federal Rural da Amazônia, Centro de Tecnologia Agropecuária

Antonio dos Santos Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

RESUMO: A carambola (*Averrhoa carambola* L.) pertencente à família Oxalidaceae e é originária da Ásia tropical, sendo sua polpa, em geral, de consistência rígida, e consumida em sucos, doces e de forma in natura. O objetivo deste trabalho foi realizar análises de cinco variáveis físico-químicas de polpa de carambola in natura, produzidas e comercializadas em Belém do Pará. O pH encontrado teve uma média de 2,7. O valor médio da condutividade elétrica foi de 1,80 mS/cm. Os Sólidos Solúveis Totais (SST) médio foi de 6,00° Brix. A umidade média foi de 87,52 %. Já a densidade média foi de 0,99 g/mL. Os resultados encontrados estão em conformidade com relatos da literatura, indicando serem as polpas de boa qualidade, ou trazem novos dados ao estudo de polpas de frutas (carambola).

PALAVRAS CHAVES: Amazônia; frutas; controle de qualidade.

ABSTRACT: Star fruit (*Averrhoa carambola* L.) belongs to the Oxalidaceae family and is originally from tropical Asia. Its pulp is generally rigid and consumed in juices, sweets and in natura. The objective of this work was to carry out analyzes of five physicochemical variables of fresh star fruit pulp, produced and marketed in Belém do Pará. The pH found had an average of 2.7. The mean value of electrical conductivity was 1.80 mS/cm. The average Total Soluble Solids (SST) was 6.00° Brix. The average humidity was 87.52%.

The average density was 0.99 g/mL. The results found are in accordance with reports in the literature, indicating that the pulps of good quality, or bring new data to the study of fruit pulp (star fruit).

KEYWORDS: Amazon; fruits; quality control.

1 | INTRODUÇÃO

A carambola (*Averrhoa carambola* L.), Figuras 1, pertencente à família Oxalidaceae e é originária da Ásia tropical, mais provavelmente da Índia, e parece ter sido introduzida, no Brasil, por volta de 1817, no Nordeste, espalhando-se, a partir dessa região, por todo o litoral brasileiro (VENTUROSOS et al., 2002). Ela pode atingir até 10 m de altura e apresenta folhas compostas de cinco folíolos, imparipinadas de coloração verde brilhante. As flores são pequenas de cor róseo-lilás (CRUZ, 2020).



Figura 1. Árvore de caramboleira (*Averrhoa carambola* L.), à esquerda, e detalhes das folhas e flores, à direita.

As formas dos frutos da caramboleira, Figura 2, variam de oblongo a elipsóide, com 6 a 15 cm de comprimento e com 4 a 5 recortes longitudinais, que correspondem aos carpelos (CAMPBELL; KOCH, 1989). A casca é translúcida, lisa e brilhante, e a cor varia do esbranquiçado ao amarelo ouro intenso (WILSON, 1990), com sabor agridoce (GOMES, 1980) e a polpa é, em geral, de consistência rígida.



Figura 2. Frutos da caramboleira (*Averrhoa carambola* L.).

As formas de consumo da carambola são: fruta fresca ou sucos, geleias, compotas, doces caseiros e saladas, e o sumo das sementes é utilizado para remover manchas diversas, enquanto que as flores são consumidas em saladas e pratos exóticos, e as folhas fazem parte da farmacopeia indiana. Já seu suco, além de um refrigerante saudável, também pode ser utilizado como febrífugo, antiescorbútico e antidisentérico (BASTOS, 2004).

Os benefícios atribuídos a estes frutos são devido suas vitaminas, rico em Ca, que pode prevenir a osteoporose, cansaço mental, anemia, resfriado etc. Suas folhas maceradas e aplicadas no local, sendo utilizado em picadas venenosas (CRUZ, 2020). Além disso, tanta a casca quanto a polpa, é rica em fibras dietéticas solúveis, o que contribui para a melhora da digestão e impede a absorção do colesterol ruim (LDL) pelo intestino (CORRÊA, 1962).

O extrato de forma aquosa da carambola pode apresentar atividade antiglicêmica, sendo utilizada na manutenção dos níveis de glicose em diabéticos (PROVASI et al., 2001; SHAHEREEN et al., 2012), e pode ser também antioxidante (SILVA; SIRASA, 2018).

Com o avanço das pesquisas sobre os efeitos tóxicos provocados pela fruta pela Universidade de São Paulo (USP), ocorreu a descoberta de uma toxina que seria a responsável pelos efeitos neurotóxicos, provocados pela carambola. Nesse estudo, a neurotoxina presente na fruta foi isolada e observou-se que ela atua especificamente desativando o sistema GABAérgico. Os pesquisadores notaram que essa molécula difere do oxalato, e a denominaram por caramboxina (OLIVEIRA; AGUIAR, 2015).

Além da sintomatologia neurológica, é identificado, por método observacional, em humano-insuficiência renal aguda por dano tubular devido à deposição difusa de

oxalato (substância abundante na fruta), diminuindo a taxa de filtração glomerular e morte programada das células epiteliais renais (FANG et al., 2008; FERREIRA et al., 2008; ABEYSEKERA et al., 2015). Os sinais clínicos encontrados em humanos intoxicados se resumem a alterações gastrointestinais (vômito, diarreia, anorexia, dor abdominal), sendo soluções o mais relatado (NETO et al., 2003; OLIVEIRA e AGUIAR, 2015). Alteração neurológica como midríase, tremores, paresia, insônia, fraqueza muscular, convulsão e alterações de consciência também foram observados em humanos (TSAI et al., 2005).

2 | OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi caracterizar polpas in natura de carambola comercializadas em Belém do Pará, através da determinação de cinco variáveis físico-químicas (pH, condutividade elétrica, umidade, densidade e sólido solúveis totais, empregando-se metodologias oficiais e bem estabelecidas na literatura, de forma a contribuir com seu controle de qualidade.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

Para a realização das análises, foram adquiridas seis amostras de carambolas maduras, produzidas e comercializadas no município de Belém do Pará, no estado do Estado, que foram levadas ao Laboratório de Física Aplicada à Farmácia (LAFFA), da Faculdade de Farmácia, da Universidade Federal do Pará (UFPA), onde foram devidamente higienizadas com solução de hipoclorito de sódio a 1 %, seguida de lavagem abundante com água destilada, e secagem dos frutos. Após secos, os frutos foram despulpados e as amostras, com massa entre 20 g e 40 g, foram armazenadas individualmente em recipientes escuros e sob refrigeração (4° C), até o momento das análises, recebendo as denominações de C1 a C6.

3.2 Análises físico-químicas

Foram investigadas as seguintes variáveis físico-químicas: pH; condutividade elétrica (CE); densidade; sólidos solúveis totais (SST); e teor de umidade.

Para as determinações de pH e de CE, primeiro foi preparado uma solução e, para isso, cerca de 5 g de polpa de carambola foram pesadas em erlenmeyer de 125 mL, com o emprego de uma balança analítica. À massa pesada de polpa, foram acrescentados exatamente 75 mL de água destilada, e, então, o sistema foi agitado constantemente por 30 min, obtendo-se, no final, uma solução aquosa homogênea.

O pH da polpa foi determinado através do emprego de um pHmetro (PHTEK), previamente calibrado com solução tampão pH 4 e 7 (AOAC, 1992; ADOLFO LUTZ, 2008), e o valor do pH do meio (solução da polpa de carambola preparada previamente) foi lido

diretamente no visor do aparelho.

A CE foi medida na mesma solução preparada, porém foi utilizado um condutivímetro portátil, previamente calibrado com solução padrão 143,5 mS/cm e o eletrodo do instrumento introduzido na solução, se tomando a leitura dos valores diretamente no visor do equipamento.

As determinações de densidade, umidade e de sólidos solúveis totais (SST), foram executadas conjuntamente, pelo método refratométrico, tendo sido utilizado um refratômetro portátil (Instrutherm, modelo ATAGO 090), calibrado previamente, e se transferindo uma ou duas gotas da amostra para o prisma do instrumento, sendo anotado o valor lido na escala correspondente (° Baumé, % de água e ° Brix). Umidade e SST verificados diretamente nas escalas internas do aparelho, ao passo que a densidade foi obtida através da equação abaixo, que transforma os graus Baumé (° Be) para a densidade d.

$$d = \frac{145}{145 - {}^{\circ}Be}$$

Todas as determinações foram realizadas em triplicatas, sendo que os resultados dos parâmetros obtidos foram apresentados como média e desvio padrão, determinados em planilhas eletrônicas produzidas no Excel 2010.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos para as cinco variáveis físico-químicas realizadas.

Amostra	pH	CE (mS/cm)	SST (° Brix)	Densidade (g/mL)	Umidade (%)
C1	2,68 ± 0,04	1,80 ± 0,17	6,15 ± 0,21	0,97 ± 0,00	87,28 ± 1,51
C2	2,45 ± 0,18	1,76 ± 0,13	5,95 ± 0,07	0,98 ± 0,03	88,97 ± 0,25
C3	2,65 ± 0,07	1,91 ± 0,05	5,40 ± 0,42	1,01 ± 0,02	86,31 ± 1,57
C4	2,73 ± 0,04	1,77 ± 0,05	6,00 ± 0,42	0,98 ± 0,03	86,02 ± 2,69
C5	2,73 ± 0,11	1,84 ± 0,05	6,85 ± 0,21	1,02 ± 0,01	87,77 ± 0,83
C6	2,73 ± 0,11	1,86 ± 0,04	6,00 ± 0,42	0,99 ± 0,00	89,53 ± 0,08
Geral	2,7 ± 0,09	1,80 ± 0,06	6,00 ± 0,32	0,99 ± 0,01	87,52 ± 1,17

Tabela 1. Valores experimentais encontrados para as cinco variáveis físico-químicas estudadas, expressos em termos de médias e desvios-padrões de três replicatas.

O pH médio foi de 2,7, indicando frutos dentro da faixa estudada por Araújo e Minami (2001), com média de pH, dependendo da caramboleira, variando entre 1,6 e 3,3, e menos ácidos que *Averrhoa bilimbi* que apresentou valor de pH variando entre 1,1 e 1,6 de acordo

com o estágio de maturação (ARAÚJO et al., 2009). Todavia, as polpas investigadas apresentaram uma acidez maior (menor pH) do que as polpas frescas estudadas por Rigo et al. (2021), que tiveram uma média igual a 3,66. Na legislação nacional o valor de pH ideal para a para essa polpa é de 3,3 (BRASIL, 2018), indicando que as polpas estão mais ácidas do que sugerido. Como o pH da polpa de carambola foi baixo, por mais que esteja discrepante com a legislação, ele ainda pode ser considerado um fator que garante a qualidade das polpas, pois, conforme Júnior et al. (2005), ele, ao ser baixo, favorece a conservação da polpa, pois evita o desenvolvimento de leveduras que deterioram o produto.

A condutividade elétrica (CE) média foi de 1,80 mS/cm. Não existe valor estipulado legalmente para CE na legislação nacional, para polpas de frutas, nem valor registrado na literatura consultada para polpa de carambola.

Os Sólidos Solúveis Totais (SST) teve média de 6,00° Brix, possuindo um menor valor em relação à Teixeira et al. (2001), que observaram uma variação de 7,9 a 10,3° Brix para frutos maduros de 6 cultivares de carambola, mas dentro da faixa estimada por Araújo e Minami (2001), que mencionaram variação na média do teor de SST entre 4,9 e 6,6° Brix em 270 frutos dos tipos doce e ácido, coletados de 15 caramboleiras. Também o valor médio encontrado é inferior ao valor de 7,5° Brix descrito na literatura (BRASIL, 2018). Nos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ) estabelecidos na legislação, a polpa de carambola apresenta um SST de 7,5° Brix (BRASIL, 2018), o que é superior ao obtido no presente trabalho, mas, conforme Junior et al. (2005), os SST, por ser uma medida indireta do teor de açúcar e associado ao tipo de fruto, pode apresentar variações de acordo com as condições climáticas, dentre outros possíveis.

A umidade média obtida foi de 87,52 %, indicando existir um grande teor de água na fruta, porém, está inferior aos valores obtidos por outros trabalhos, tais como: Oliveira et al. (1989), que variaram no intervalo de 89,9 % a 91,7 %; Rigo et al. (2021), com um valor média de 92,32 %; e Araújo et al. (2018), com um resultado médio de 94,42 %. Mesmo sendo um valor inferior aos encontrados na literatura, as polpas ainda apresentam uma porcentagem adequada (JÚNIOR et al., 2005).

O valor médio da densidade foi de 0,99 g/mL, estando na faixa dos valores encontrados por Alvarado e Romero (1989), que foram entre de 1,00 e 0,98 g/mL. Também o PIQ para essa fruta não apresenta tal parâmetro (BRASIL, 2018).

5 | CONCLUSÃO

A maioria das características físico-químicas estudadas está de acordo com estudos anteriormente realizados com polpas de carambola, de outras localidades. Apenas pH e SST estão presentes no PIQ de polpa de carambola, e, para esses parâmetros, os resultados encontrados foram inferiores aos do PIQ, mas um pH menos indica uma maior proteção do produto frente a ação de microrganismos deterioradores, o que eleva o grau de qualidade

do produto, as variações de SST são esperadas pelas associações dessa variável com outros fatores, como o clima, sendo este bem peculiar na região de origem das polpas.

As demais variáveis não foram relatadas na literatura, para polpa de carambola, e, desta forma, os presentes resultados evidenciam a importância do estudo da polpa de carambola in natura, enfatizando a necessidade da análise físico-química na elaboração de novas formulações pela indústria de alimentos, e o permanente controle de qualidade das polpas de frutas.

REFERÊNCIAS

ABEYSEKERA, R. A.; WIJETUNGE, S.; NANAYAKKARA, N.; WAZIL, A.W.M.; RATNATUNGA, N. V. I.; JAYALATH, T.; MEDAGAMA, A. Star fruit toxicity: a cause of both acute kidney injury and chronic kidney disease: a report of two cases. **BMC Research Notes**, v. 8, p. 796, 2015.

ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 4. Ed. São Paulo, 2008 v.1.

ALVARADO, J. D; ROMERO, C. H. Physical properties of fruits I-II. Density and viscosity of juices as functions of soluble solids content and temperature. *Latin American Applied Research*, v19, p. 15-21, 1989.

ARAÚJO, A. C.; SILVA, F., L. H.; GOMES, J. P.; SILVA, F. B. Caracterização da qualidade de nectar misto de carambola e hortelã. *Revista Agropecuária Técnica, Areia-PB*, v. 39, n. 1, p. 68 – 72, 2018.

ARAÚJO, E. R.; ALVES, L. I. F.; RÉGO, E. R.; RÉGO, M. M.; CASTRO, J. P.; SAPUCAY, M. J. L. C. Caracterização físico-química de frutos de biri-biri (*Averrhoa bilimbi* L.). **Revista Biotemas**, v.22, n.4, p.225-230. 2009.

ARAÚJO, P. S. R. DE; MINAMI, K. Seleção de caramboleiras pelas características biométricas e físico-químicas dos frutos. *Scientia Agricola*, v.58, n.1, p.91-99, jan./mar. 2001.

AOAC. Association of Official Analytical Chemistry. Official Methods of Analysis of AOAC International, 11 ed. Washington: AOAC, 1992.

BASTOS, D. C. A cultura da carambola. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [s.l.], v. 26, n. 2, p. 193-384, 2004.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 37**: Parâmetros Analíticos e Quesitos Complementares aos Padrões de Identificação e Qualidade de Polpas de Frutas, ed. 194, seção 1, pag. 28, 2018.

CAMPBELL, C. A.; KOCH, K. E. Sugar/acid composition and development of sweet and tart carambola fruit. **Journal of American Society for Horticultural Science**, Alexandria, v.114, n.3, p. 455-457, 1989.

CORRÊA, M. P. **Dicionário das Plantas Úteis do Brasil**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, v. 6. 1962.

CRUZ, R. R., et al. Fruit, seed and sugar biometry of *Averrhoa carambola* L. (Oxalidaceae). **Scientific Electronic Archives**, v. 13, n. 8, p. 31-34, 2020.

FANG, H. C.; LEE, P. T.; LU, P. J.; CHEN, C. L.; CHANG, T. Y.; HSU, C. Y.; CHUNG, H. M.; CHOU, K. J. Mechanisms of star fruit-induced acute renal failure. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 1744-1752, 2008.

FERREIRA, B.E.; FERNANDES, L. C.; GALENDE, S. B.; CORTEZ, D. A. G.; BAZOTTE, R. B. Hypoglycemic effect of the hydroalcoholic extract of leaves of *Averrhoa carambola* L. (Oxalidaceae). **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 18, n. 3, p. 339-343, 2008.

GOMES, R.P. **Fruticultura brasileira**. 6.ed. São Paulo: Nobel, 1980.

JÚNIOR, J. S. L.; MUSSER, R. S.; MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LEDERMAN, L. E.; SANTOS, V. F. Caracterização física e físico-química de frutos de cajá-umbu (*Spondias spp.*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, n.4, p.757-761, 2005).

NETO, M. M.; COSTA, J. A. C.; GARCIA-CAIRASCO, N.; NETTO, J. C.; NAKAGAWA, B.; DANTAS, M. Intoxication by star fruit (*Averrhoa carambola*) in 32 uraemic patients: treatment and outcome. **Nephrology Dialysis Transplantation**, v. 18, p. 120-125, 2003.

OLIVEIRA, E. S. M.; AGUIAR, A. S. Why eating star fruit is prohibited for patients with chronic kidney disease? **Jornal Brasileiro de Nefrologia**, v. 37, n. 2, p. 241-247, 2015.

OLIVEIRA, M. N.; MAIA, G. A.; GUEDES, Z. B. L.; GUIMARÃES, A. C. L.; FIGUEIREDO, R. W. de. Características químicas e físico-químicas da carambola (*Averrhoa carambola L.*). **Ciência Agrônômica**, v.20, p.129-133, 1989.

PROVASI, M.; OLIVEIRA, C. E.; MARTINO, M. V.; PESSINI, L. G.; BAZOTTE, R. B.; CORTEZ, D. A. G. Avaliação da toxicidade e do potencial antihiperlipemizante da *Averrhoa carambola L.* (Oxilaceae). **Acta Scientiarum**. v. 23, n. 3, p. 665-669, 2001.

RIGO, L.; SILVA, E. G.; LEAL, A. K.; GERALDI, C.A.Q.; GUEDES, S. F. Caracterização da polpa de carambola fresca e após a secagem em camada de espuma. In: Congresso Internacional da Agroindústria, 2021.

SHAHREEN, S.; BANIK, J.; HAFIZ, A.; RAHMAN, S.; ZAMAN, A. T.; SHOYEB, M. A.; CHOWDHURY, M. H.; RAHMATULLAH, M. Antihyperglycemic activities of leaves of three edible fruit plants (*Averrhoa carambola*, *Ficus hispida* and *Syzygium samarangense*) of Bangladesh. **Afr J Tradit Complement Altern Med**. v. 9, n. 2, p. 287-291, 2012.

SILVA, K. D. R. R.; SIRASA, M. S. F. Antioxidant properties of selected fruit cultivars grown in Sri Lanka. **Food Chem**. V. 238, p. 203-2018, 2018.

TEIXEIRA, G. H. A.; DURIGAN, J. F.; DONADIO, L. C.; SILVA, J. A. A. Caracterização pós-colheita de seis genótipos de carambola (*Averrhoa carambola L.*). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.24, n.1, p.546-550, 2001.

TSAI, M. H.; CHANG, W. N.; LUI, C. C.; CHUNG, K. J.; HSU, K. T.; HUANG, C. R.; LU, C. H.; CHUANG, Y. C. Status epilepticus induced by star fruit intoxication in patients with chronic renal disease. *Seizure*. v.14, n. 7, p. 521-525, 2005.

VENTUROSOS, J. R. A.; RUEDA, W. C.; SAMPAIO, R. M.; MARCOS, S. K. Estudo da secagem de carambola (*Averrhoa carambola L.*). In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2002, Porto Alegre, Anais... Porto Alegre: SBCTA, 2002. CD Rom.

WILSON, C. W. Carambola and bilimbi. In: Nagy, S.; Shaw, P.E.; Wardowsky, F.S. Fruits of tropical and subtropical origin: composition, properties and uses. Lake Alfredo, Florida: Florida Science Source, p. 277-301, 1990.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE POLPAS DE GOIABA IN NATURA

Data de aceite: 01/05/2022

Gustavo Campos de Lima

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA).

Lazaro de Lima Pantoja Neto

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA).

Fábio Roberto de Sales Rodrigues Maia Filho

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA).

Lucas dos Santos Nunes

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA).

João Pedro dos Reis Lima

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA).

Ronaldo Magno Rocha

Laboratório Central do Pará,
LACEN-PA

Samantha Siqueira Pantoja

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA).

Ewerton Carvalho de Souza

Universidade Federal Rural da
Amazônia, Centro de Tecnologia Agropecuária.

Antonio dos Santos Silva

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA).

RESUMO: A goiabeira (*Psidium guajava* L.) pertence à família Myrtaceae. A polpa é, em

geral, de consistência rígida, sendo consumida em sucos, doces e in natura. O objetivo deste trabalho é realizar a análise físico-química da polpa de goiaba in natura produzidas e comercializadas em Belém do Pará. O pH médio encontrado foi de 3,62. O valor médio da condutividade elétrica foi de 0,59 mS/cm. Os sólidos solúveis totais foram, em média, de 9,65 °Brix. A umidade média foi de 82,30 %. Já a densidade média foi de 1,028 g/m³, sendo tais resultados conformes com a legislação vigente e/ou a literatura sobre polpas de goiaba, quando existentes, ou fornecem informações ainda não muito exploradas.

PALAVRAS CHAVES: Amazônia; frutas; controle de qualidade.

ABSTRACT: The guava tree (*Psidium guajava* L.) belongs to the Myrtaceae family. The pulp is, in general, of rigid consistency, being consumed in juices, sweets and in natura. The objective of this work is to carry out a physical-chemical analysis of fresh guava pulp produced and sold in Belém do Pará. The average pH found was 3.62. The mean value of electrical conductivity was 0.59 mS/cm. Total soluble solids averaged 9.65 °Brix. The average humidity was 82.30%. The average density was 1.028 g/m³, and these results are in accordance with current legislation and/or the literature on guava pulp, when available, or provide information that has not yet been explored.

KEYWORDS: Amazon; fruits; quality control.

1 | INTRODUÇÃO

Com origem nas regiões tropicais americanas, a goiabeira (*Psidium guajava* L.) pertence à família Myrtaceae, sendo amplamente cultivada nas regiões tropicais e subtropicais do mundo (SOUZA et al., 2009). Dentre os países produtores, o Brasil é um dos maiores, com volume de produção de 424,31 mil toneladas, em uma área plantada de 17,60 mil hectares, em 2016 (KIST et al., 2018).

A maioria dos pomares comerciais de goiabeiras é originado por propagação vegetativa, também são encontrados pomares estabelecidos por propagação seminal. A forma reprodutiva mais frequente na produção de frutos em *P. guajava* é a polinização cruzada, sendo esta classificada como uma espécie alógama (ALVES; FREITAS, 2007). Este fato, aliado ao modo reprodutivo da espécie, resulta em heterogeneidade das goiabeiras no pomar, nas características dos frutos e das plantas, possibilitando a seleção de genótipos para o melhoramento da cultura (LOZANO et al., 2009; NIMISHA et al., 2013).

A importância econômica desta frutífera é ocasionada devido aos inúmeros métodos de aproveitamento do seu fruto, podendo ser utilizada na indústria, como polpa, suco, doces, entre outros, também é consumida como fruta in natura. A fruta apresenta alto valor nutritivo, possuindo elevados teores de vitamina C (ácido ascórbico), vitamina A, cálcio, tiamina, niacina, fósforo e ferro (NETO et al., 2001).

O conhecimento das propriedades químicas e físicas da goiaba é um fator altamente relevante, uma vez que eles são utilizados como referência para a aceitabilidade das mesmas no mercado nacional e internacional. Dentre as características químicas, pode-se destacar: o pH, a acidez titulável, o ° Brix e os teores de proteína e, dentre as características físicas, pode-se destacar: peso do fruto, o diâmetro longitudinal e transversal, e a resistência da polpa.

2 | OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo caracterizar polpas in natura de goiaba (*Psidium guajava* L.), comercializadas em feiras e supermercados de Belém do Pará, no período de maio a junho de 2020, através da determinação de cinco variáveis físico-químicas (pH, condutividade elétrica, umidade, densidade e sólido solúveis totais), empregando-se metodologias oficiais e bem estabelecidas na literatura, de forma a contribuir com seu controle de qualidade.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

Foram adquiridas dez amostras de goiabas (*Psidium guajava* L.) maduras, produzidas

e comercializadas no município de Belém do Pará, em feiras livres e supermercados, entre os meses de maio e junho de 2020. As dez amostras foram denominadas de G 1 a G10, conforme sua ordem de aquisição, e foram levadas ao Laboratório de Física Aplicada à Farmácia (LAFFA), da Faculdade de Farmácia, da Universidade Federal do Pará (UFPA), onde foram devidamente higienizadas com solução de hipoclorito de sódio a 1 %, seguida de lavagem abundante com água destilada, e secagem dos frutos. Após secos, os frutos foram despulpados e as amostras, com massa entre 20 g e 40 g, foram armazenadas individualmente em recipientes escuros e sob refrigeração (4° C), até o momento das análises, que foram realizadas em um prazo máximo de 48 h após aquisição.

3.2 Análises físico-químicas

Em laboratório, as seguintes variáveis físico-químicas foram avaliadas: pH; condutividade elétrica (CE); densidade; sólidos solúveis totais (SST); e umidade.

As determinações de pH e CE foram realizadas em soluções aquosas das polpas, que foram preparadas se pesando, em balança analítica, cerca de 5 g de polpa de goiaba em erlenmeyer de 125 mL, e posterior acréscimo de 75 mL de água destilada. Então, o sistema foi agitado, constantemente por 30 min, ou até se obter, no final, uma solução aquosa homogênea (AOAC, 1992; ADOLFO LUTZ, 2008).

Para a leitura de pH, se introduziu o eletrodo de um pHmetro (PHTEK), previamente calibrado com solução tampão pH 4 e 7 (AOAC, 1992; ADOLFO LUTZ, 2008), e o valor do pH do meio (solução da polpa de goiaba previamente) foi registrado diretamente no visor do aparelho. Por outro lado, a CE foi medida através de um condutivímetro portátil, previamente calibrado com solução padrão 143,5 mS/cm e o eletrodo do instrumento introduzido na solução, se tomando a leitura dos valores diretamente no visor do equipamento.

A densidade, a umidade e os sólidos solúveis totais (SST) foram determinados de forma conjunta, através do método refratométrico (ADOLFO LUTZ, 2008), tendo sido utilizado um refratômetro portátil (Instrutherm, modelo ATAGO 090), calibrado previamente, e se transferindo uma ou duas gotas da amostra de polpa para o prisma do instrumento, sendo, então, anotado o valor lido nas três escalas correspondentes (° Baumé, % de água e ° Brix). A umidade e os SST foram verificados diretamente nas escalas internas do aparelho, ao passo que a densidade foi obtida através da conversão dos graus Baumé (° Be) para a densidade d , através da equação abaixo.

$$d = \frac{145}{145 - {}^{\circ}Be}$$

Todas as determinações foram realizadas em triplicatas, sendo que os resultados dos parâmetros obtidos foram apresentados como média e desvio padrão, determinados em planilhas eletrônicas produzidas no Excel 2010.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 1 estão os resultados obtidos para as cinco variáveis estudadas nas amostras da polpa de goiaba in natura de goiaba.

Amostra	pH	CE (mS/cm)	SST (° Brix)	Densidade (g/mL)	Umidade (%)
G1	3,70 ± 0,00	0,69 ± 0,05	9,35 ± 0,13	1,027 ± 0,150	81,71 ± 1,15
G2	3,70 ± 0,06	0,57 ± 0,02	9,80 ± 0,10	1,031 ± 0,004	82,73 ± 1,12
G3	3,70 ± 0,06	0,62 ± 0,02	9,80 ± 0,10	1,011 ± 0,008	83,25 ± 0,35
G4	3,60 ± 0,00	0,60 ± 0,01	9,70 ± 0,10	1,051 ± 0,011	82,31 ± 0,49
G5	3,60 ± 0,00	0,59 ± 0,01	9,80 ± 0,13	1,035 ± 0,009	83,30 ± 0,00
G6	3,60 ± 0,00	0,60 ± 0,01	9,65 ± 0,13	1,052 ± 0,727	83,30 ± 0,42
G7	3,60 ± 0,00	0,59 ± 0,01	9,40 ± 0,26	1,016 ± 0,004	81,70 ± 1,55
G8	3,60 ± 0,00	0,58 ± 0,00	9,60 ± 0,03	1,035 ± 0,003	81,60 ± 0,00
G9	3,60 ± 0,00	0,57 ± 0,01	9,80 ± 0,15	0,993 ± 0,014	84,25 ± 1,83
G10	3,60 ± 0,00	0,58 ± 0,00	9,75 ± 0,20	1,033 ± 0,017	82,71 ± 0,00
Geral	3,62 ± 0,05	0,59 ± 0,02	9,65 ± 0,19	1,028 ± 0,234	82,69 ± 1,33

Tabela 1. Resultados obtidos para as dez amostras de goiaba in natura.

O pH médio foi de 3,62, o que se encontra dentro da faixa adotada no Protocolo de Identificação e Qualidade (PIQ) para polpas de goiaba, que oscila entre 3,50 e 4,20 (BRASIL, 2000; BRASIL, 2018), sendo assim, as polpas estudadas estão dentro da norma brasileira vigente. A média encontrada também está próxima ao valor de 3,64, apresentado por Barbosa et al. (2021), em seus trabalhos com polpas congeladas de goiaba de João Pessoa, e também está dentro da faixa de 3,31 e 3,64, encontrada por Torres et al. (2020), em seus estudos com polpas de goiaba de Carajás, no Pará.

A condutividade elétrica média da polpa foi de 0,59 mS/cm. Este parâmetro não tem nenhuma regulamentação oficial, no Brasil. Representa, de forma indireta, uma medida de íons dissolvidos na solução da polpa investigadas, e, de certa, a concentração de sais totais existentes em solução.

O valor médio da densidade da polpa de goiaba foi de 1,028 g/mL, sendo que também esse parâmetro não contém valores de referências na legislação nacional, e são raros os dados sobre ela na literatura sobre polpa de goiaba.

Os SST teve média de 9,65° Brix, estando de acordo com a norma proposta pela legislação brasileira que preconiza um mínimo de 7,00° Brix, sem apresentar um valor máximo (BRASIL, 2000; BRASIL, 2018). É também superior ao intervalo entre 4,50° Brix a 6,17° Brix encontrada por Torres et al. (2020), em seus estudos com polpas de goiaba de Carajás, no Pará.

A umidade média obtida foi de 82,69 %, sendo que o resultado médio da polpa estudada é superior ao encontrado na tabela brasileira de composição de alimentos (TBCA,

2019) que propõe um valor de 80,72 % para umidade, ou seja, não estando de acordo com a norma proposta.

5 | CONCLUSÃO

O pH foi ácido para todas as amostras, e seu valor médio se encontra dentro da faixa prevista para o PIQ do produto, além de concordar com resultados existentes na literatura, logo essas polpas podem ser consideradas de boa qualidade, considerando-se essa variável.

Em termos de densidade e de condutividade elétrica, os resultados obtidos podem contribuir para o preenchimento das lacunas existentes na literatura sobre polpas de goiaba, onde não se verifica amplamente esses parâmetros.

Apesar de os SST estarem acima do mínimo exigido pela legislação, esta não estabelece um máximo permitido, logo, pode se dizer que as polpas investigadas estão dentro da norma, além de concordante com a literatura.

REFERÊNCIAS

ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 4. Ed. v.1. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008

ALVES, J. E.; FREITAS, B. M. Requerimentos de polinização da goiabeira. **Ciência Rural**, v. 37, p.1281-1286, 2007.

AOAC. Association of Official Analytical Chemistry. Official Methods of Analysis of AOAC International, 11 ed. Washington: AOAC, 1992.

BARBOSA, H. P.; de LIMA, C. U. G. B.; COSTA, A. J.; BARBOSA, E. U. G.; SOUSA, L. C. F.; FÉLIX, M. C. C.; SANTOS, K. M. Avaliação do pH de polpas de frutas comercializadas no Município de João Pessoa, Paraíba, Brasil. **Rev. Bras. Gest. Amb. Sustent.**, vol.18, n.18, p.319-326, 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Instrução Normativa no 01, de 7 de Janeiro de 2000. Aprova o Regulamento Técnico Geral para fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Polpa de Fruta. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 10 jan. 2000, seção 1.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 37**: Parâmetros Analíticos e Quesitos Complementares aos Padrões de Identificação e Qualidade de Polpas de Frutas, ed. 194, seção 1, pag. 28, 2018.

KIST, B. B., et al. **Anuário brasileiro da fruticultura**. Santa Cruz: Editora Gazeta Santa Cruz, 2018.

LEÃO, D.; PEIXOTO, J.; VIEIRA, J. Teor de licopeno e de sólidos solúveis totais em oito cultivadores de melancia. **BIOSCIENCE**, p.7-15, 2006.

LOZANO, L. J.; PINZÓN, M. I. A.; FLÓREZ, J. E. M. Caracterización morfológica de accessiones silvestres de guayaba. **Acta Agronómica**, Palmira, v.58, p. 69-73, 2009.

NIMISHA, S; KHERWAR, D.; AJAX, K. M.; SINGH, B.; USHA, K. Molecular breeding to improve guava (*Psidium guajava* L.): Current status and future prospective. **Scientia Horticulturae**. v.164. p.578-588, 2013.

SOUZA, H. A.; AMORIM, D. A. (Org.). **Cultura da Goiaba: do Plantio à Comercialização**. 1ed. São Paulo, v. 1, p. 281-284, 2009. [\[Link\]](#)

TBACA. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. Universidade de São Paulo (USP). Food Research Center (FoRC). Versão 7.0. São Paulo. 2019.

TORRES, L. C. P.; MOURA, R. C.; AGUIAR, R. O.; SANTOS, D. B.; dos SANTOS, M. C. S.; MARTINS, L. H. S.; BERNARDINO, P. D. L. S.; SILVA, P. A. Avaliação da qualidade de polpas de frutas congeladas comercializadas na Região d Carajás-PA. *Research, Society and Development*, v.9, n.10, 2020. [\[Link\]](#)

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE POLPAS DE GOIABA INDUSTRIALIZADAS NO PARÁ

Data de aceite: 01/05/2022

Faculdade de Farmácia (UFPA).

Lazaro de Lima Pantoja Neto

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA).

Gustavo Campos de Lima

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA)

Maria Fernanda Lopes Pereira

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA)

João Pedro dos Reis Lima

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA).

Mônia Maria Carvalho da Silva

Instituto Evandro Chagas, Sessão
de Meio Ambiente

Kelson do Carmo Freitas Faial

Instituto Evandro Chagas, Sessão
de Meio Ambiente

Neuton Trindade Vasconcelos Júnior

Instituto Evandro Chagas, Sessão
de Meio Ambiente

Samantha Siqueira Pantoja

Universidade Federal do Pará,
Faculdade de Farmácia (UFPA)

Ewerton Carvalho de Souza

Universidade Federal Rural da
Amazônia, Centro de Tecnologia Agropecuária

Antonio dos Santos Silva

Universidade Federal do Pará,

RESUMO: O Brasil é um dos maiores produtores de goiaba do mundo. Segundo o diário comercial da indústria e serviços (DCI), somente no ano de 2018, e apenas no Estado de São Paulo, foram colhidas 150 mil toneladas da fruta, totalizando metade da produção nacional, que foi 300 mil toneladas naquele ano. O consumo é voltado para a fruta *in natura* ou para a industrialização. Esse trabalho analisou algumas variáveis físico-químicas (pH, condutividade elétrica, umidade, densidade e sólidos solúveis totais) relativas à polpa de goiaba industrializadas, que foram adquiridas no comércio de Belém do Pará. Essas polpas foram submetidas às análises no Laboratório de Física Aplicada à Farmácia (LAFPA) da UFPA, seguindo metodologias oficiais. Os resultados foram analisados, tabelados e comparados a outros trabalhos e a legislação pertinente, quando possível. O pH médio encontrado foi de 3,84, a condutividade elétrica média foi de 0,56 mS/cm, a densidade média foi de 1,103 g/mL, a umidade média foi de 89,31 % e o valor médio dos sólidos solúveis totais foram de 8,83° Brix, estando esses valores em conformidade aos parâmetros padrões para a qualidade da polpa.

PALAVRAS CHAVES: Amazônia controle de qualidade frutas

ABSTRACT: Brazil is one of the largest guava producers in the world. According to the trade journal for industry and services (DCI), in 2018 alone, and in the state of São Paulo alone,

150,000 tons of the fruit were harvested, totaling half of the national production, which was 300,000 tons that year. Consumption is geared towards fresh fruit or industrialization. This work analyzed some physicochemical variables (pH, electrical conductivity, humidity, density and total soluble solids) related to industrialized guava pulp, which were acquired in the market of Belém do Pará. These pulps were submitted to analysis at the Physics Laboratory Applied to the Pharmacy (LAFFA) of UFPA, following official methodologies. The results were analyzed, tabulated and compared to other works and the relevant legislation, when possible. The average pH found was 3.84, the average electrical conductivity was 0.56 mS/cm, the average density was 1.103 g/mL, the average humidity was 89.31% and the average value of total soluble solids were 8.83° Brix, these values being in accordance with the standard parameters for pulp quality.

KEYWORDS : Amazon; fruit; quality control.

1 | INTRODUÇÃO

A goiaba (*Psidium guajava*) é um fruto originário da região tropical das Américas, e o Brasil é um dos maiores produtores da fruta, sendo que o estado de São Paulo é o maior produtor do país. O fruto é um os mais importantes nas regiões tropicais e subtropicais, não só devido ao seu elevado valor nutritivo, mas também pela excelente aceitação para consumo in natura, pela capacidade de desenvolvimento em condições adversas e pela grande aplicação industrial. Nesse sentido, além do seu consumo in natura, ela é utilizada na fabricação de doces, compotas, geleias, frutas em calda, purês, alimentos para crianças, xaropes, fermentados, entre outros produtos. Ao natural, a goiaba contém bastante vitamina C, quantidades razoáveis de pró-vitamina A e vitaminas do complexo B, e sais minerais como Ca, P e Fe (SILVA, 2010).

A goiaba destaca-se pelo seu aroma e sabor característico e alto conteúdo em licopeno, que possui características funcionais anticancerígenas. O aumento do consumo está associado à grande divulgação das qualidades nutricionais da goiaba. A maior parte da produção de goiaba é consumida *in natura* e o restante é processado sob as formas de goiabada, geleia, sucos, polpa, vinho, néctar e bebidas (BRITO; BOLINI, 2009).

No Brasil, a qualidade de polpas de fruta comercializadas é regulamentada pela Instrução Normativa de N° 1 de 07 de janeiro de 2000 que determina os Padrões de Identidade e Qualidade (PQI"s). Esta legislação define polpa de fruta como sendo o produto não fermentado, não concentrado, não diluído, obtida de frutos polposos, através de processo tecnológico adequado, com um teor mínimo de sólidos totais, proveniente da parte comestível do fruto (BRASIL, 2000; BRASIL, 2018).

Dessa forma, a produção de polpa de frutas surge a partir da necessidade de um aproveitamento integral das frutas no período de safra, haja vista que a goiaba é um fruto tropical, climatérico e apresenta altas taxas de transpiração e perda de massa após sua colheita (COSTA DOS SANTOS et al., 2014). Além disso, combater os problemas de

armazenamento e o fornecimento do fruto no mercado consumidor nos períodos entressafra, sendo a polpa congelada uma excelente alternativa para superar esses empecilhos.

Esse trabalho teve como objetivo a realização de uma análise das propriedades físico-química da polpa da goiabada industrializada, comercializada na região da grande Belém, no Estado do Pará, para trazer uma visão geral, da qualidade da polpa, segundo a Legislação presente no país.

2 | MATERIAL E METÓDOS

2.1 Amostras

As dez amostras de polpa de goiaba industrializada, alvo dos estudos do presente trabalho, foram obtidas no comércio em Belém do Pará, no mês de setembro de 2019, sendo pertencentes a uma única empresa. Após a compra, elas foram levadas ao Laboratório de Física Aplicada à Farmácia (LAFFA), da Faculdade de Farmácia, da Universidade Federal do Pará (UFPA), onde foram armazenadas individualmente em recipientes escuros e sob refrigeração (4° C), até o momento das análises, recebendo as denominações de G1 a G10.

2.2 Análises físico-químicas

Foram investigadas as seguintes variáveis físico-químicas: pH; condutividade elétrica (CE); densidade; sólidos solúveis totais (SST); e teor de umidade.

Para as determinações de pH e de CE, primeiro foi preparado uma solução e, para isso, cerca de 5 g de polpa de goiaba foram pesadas em erlenmeyer de 125 mL, com o emprego de uma balança analítica. À massa pesada de polpa, foram acrescentados exatamente 75 mL de água destilada, e, então, o sistema foi agitado constantemente por 30 min, obtendo-se, no final, uma solução aquosa homogênea.

O pH da polpa foi determinado através do emprego de um pHmetro (PHTEK), previamente calibrado com solução tampão pH 4 e 7 (AOAC, 1992; ADOLFO LUTZ, 2008), e o valor do pH do meio (solução da polpa de carambola preparada previamente) foi lido diretamente no visor do aparelho.

A CE foi medida na mesma solução preparada, porém foi utilizado um condutivímetro portátil, previamente calibrado com solução padrão 143,5 mS/cm e o eletrodo do instrumento introduzido na solução, se tomando a leitura dos valores diretamente no visor do equipamento.

A determinação de sólidos solúveis totais (SST) foi executada através do método refratométrico, tendo sido utilizado um refratômetro portátil (Instrutherm, modelo ATAGO 090), calibrado previamente, e se transferindo uma ou duas gotas da amostra (polpa) para o prisma do instrumento, sendo anotado o valor lido na escala correspondente (em ° Brix) (AOAC, 1992).

A determinação de densidade se deu através do método picnométrico, onde se introduziu a polpa de goiaba em um picnômetro de 25 mL, previamente calibrado e de massa conhecida, operando-se a 20° C. A massa de polpa contida no picnômetro foi obtida através de pesagem em balança analítica. O cálculo da densidade foi executado se dividindo a massa de polpa pelo volume do picnômetro (25 mL).

A umidade foi determinada pelo método gravimétrico convencional, onde foram pesados 5 g de polpa em caçarola de porcelana previamente aferida, e sendo o conjunto caçarola mais amostra levado a estufa a 105° C, até secura completa (ADOLFO LUTZ, 2008).

Todas as determinações foram realizadas em triplicatas, sendo que os resultados dos parâmetros obtidos foram apresentados como média e desvio padrão, determinados em planilhas eletrônicas produzidas no Excel 2010.

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão expostos os resultados obtidos para as cinco variáveis físico-químicas investigadas nas amostras de polpa da goiaba industrializada.

Amostra	pH	CE (mS/cm)	SST (° Brix)	Densidade (g/mL)	Umidade (%)
G1	4,10 ± 0,26	0,58 ± 0,04	8,80 ± 0,23	1,312 ± 0,168	88,55 ± 0,79
G2	3,90 ± 0,06	0,58 ± 0,01	8,60 ± 0,12	1,078 ± 0,036	88,67 ± 0,71
G3	3,80 ± 0,00	0,54 ± 0,00	8,90 ± 0,10	1,012 ± 0,017	91,28 ± 2,61
G4	3,80 ± 0,00	0,58 ± 0,00	8,90 ± 0,10	1,120 ± 0,125	89,10 ± 0,88
G5	3,80 ± 0,00	0,54 ± 0,00	9,00 ± 0,12	1,080 ± 0,048	88,66 ± 0,39
G6	3,80 ± 0,00	0,56 ± 0,00	9,00 ± 0,21	1,171 ± 0,099	91,39 ± 3,39
G7	3,80 ± 0,00	0,54 ± 0,00	8,90 ± 0,12	1,049 ± 0,030	89,03 ± 0,20
G8	3,80 ± 0,00	0,54 ± 0,00	8,70 ± 0,06	1,120 ± 0,125	89,28 ± 0,53
G9	3,80 ± 0,00	0,56 ± 0,00	8,80 ± 0,12	1,078 ± 0,156	88,89 ± 0,49
G10	3,80 ± 0,00	0,56 ± 0,00	8,90 ± 0,10	1,041 ± 0,016	88,28 ± 0,65
Geral	3,84 ± 0,12	0,56 ± 0,02	8,83 ± 0,15	1,103 ± 0,116	89,31 ± 1,62

Tabela 1. Resultados das cinco variáveis físico-químicas.

Legenda: CE = condutividade elétrica; SST = sólidos solúveis totais. Médias seguidas de seus desvios padrões, de 3 replicatas.

O pH médio foi de 3,84, o que se mantém dentro da variação de pH entre 3,5 a 4,2 proposto pela instrução normativa nº 01, de 7 de janeiro de 2000 (BRASIL, 2000), e próximos a faixa entre 3,31 e 3,64, obtida por Torres et al. (2020) para polpas de goiaba de quatro fábricas, comercializadas na região de Carajás, no Pará. Conforme Benevides et al. (2008), baixos valores de pH, podem assegurar a conservação da polpa sem a

necessidade de tratamento térmico muito elevado, para que assim não coloque em risco a sua qualidade.

A condutividade elétrica média encontrada foi de 0,56 mS/cm, sendo que tal característica não apresenta nenhum limite na legislação nacional. Trabalhos apresentando valores para CE em alimentos, especialmente em polpas de frutas, são raros na literatura, a pesar de que essa grandeza dê de forma indireta a concentração de sais dissolvidos nas amostras.

Os teores de sólidos solúveis (SST) foram, em média, de 8,83 ° Brix, o que se aproxima dos valores médios de sólidos totais, encontrado por Bueno *et al.* (2002), que foi de 8,7 ° Brix. Tais resultados são superiores ao proposto pela legislação, que é um mínimo de 7° Brix, mas essa mesma regulamentação não impõe um valor máximo, logo, pode-se dizer que as polpas analisadas estão em conformidade com os valores legais (BRASIL, 200). Castro et al. (2015) verificaram valor médio de 10,00° Brix ao realizarem a caracterização físico-química de polpas congeladas. Já Fachi et al. (2018) observaram valor de 5,46° Brix ao avaliar os parâmetros químicos em polpa de goiaba.

O valor médio da densidade foi de 1,103 g/mL, sendo que esse parâmetro não apresenta limites na legislação nacional.

A umidade média encontrada foi de 89,31 %, o que apresenta proximidade no valor estabelecido por Bueno *et al.* (2002), que foi de 89,2 %, e por Santos et al. (2014), que foi de 88,57 %.

4 | CONCLUSÃO

Apartir dos resultados encontrados, percebe-se que houve poucas discordância entre os parâmetros analisados quando comparados a trabalhos sobre polpas industrializadas já existente. Observa-se também qualidade no produto estudado, pois as divergências apontadas não inviabiliza este produto, em termos físico-químicos, apenas o difere das polpas já estudadas.

REFERÊNCIAS

ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 4. Ed. São Paulo, 2008 v.1.

ALMEIDA, E. R. **Avaliação da qualidade físico-química da Polpa congelada da Goiaba (*Psidium Guajava L.*) adquirida no município de Ariquemes/RO.** 2013. Monografia (Licenciada em Química) - Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA, Rondônia.

AOAC. Association of Official Analytical Chemistry. Official Methods of Analysis of AOAC International, 11 ed. Washington: AOAC, 1992.

BENEVIDES, S. D.; RAMOS, A. M.; STRINGHETA, P. C.; CASTRO V. C.. Qualidade da manga e polpa da manga Ubá. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28(3):571-8, 2008. [\[Link\]](#)

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Instrução Normativa Nº 1, de 7 de janeiro de 2000. Regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de frutas. Diário Oficial da União, Nº 6, Brasília, 10 de janeiro de 2000.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 37:** Parâmetros Analíticos e Quesitos Complementares aos Padrões de Identificação e Qualidade de Polpas de Frutas, ed. 194, seção 1, pag. 28, 2018.

BRITO, C. A. K.; BOLINI, H. M. A. Perfil sensorial de edulcorantes em néctar de goiaba. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 20, n. 4, p. 561-572, 2009.

BUENO, S. M. et al. Avaliação da qualidade de Polpas de Frutas Congeladas. **Rev. Inst. Adolfo Lutz.** São Paulo, V. 62, n. 02, p.121-126, 2002.

CASTRO, T. M. N.; ZAMBONI, P. V.; DOVADONI, S.; CUNHA NETO, A.; RODRIGUES, L. J. Parâmetros de qualidade de polpas de frutas congeladas. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, São Paulo-SP, 74(4), 426 – 436, 2015. [[Link](#)]

FACHI, L. R.; GARBUGIO, E. L. S.; FERREIRA, A. F. N.; MACHADO, R. F. C.; KRAUSE, W. Quality and correlation of physical and chemical parameters of goiaba cultivar fruits. *Scientific Electronic Archives*, 11(4), 36-40, 2018. [[Link](#)]

SANTOS, A. A. C.; FLORÊNCIO, A. K. G. D.; ROCHA, E. M. F. F.; da COSTA, J. M. C. Avaliação físico-química e comportamento higroscópico de goiaba em pó obtida por spray-dryer. **Revista Ciência Agronômica**. v. 45, n. 3, p. 508-514, jul-set, 2014. [[Link](#)]

SILVA, D. S. Estabilidade de componentes bioativos do suco tropical de goiaba não adoçado obtido pelos processos de enchimento a quente e asséptico. **Food Science and Technology**. Campinas, Mar. 2010. [[Link](#)]

TORRES, L. C. P.; MOURA, R. C.; AGUIAR, R. O.; dos SANTOS, D. B.; dos SANTOS, M. A. S; MARTINS, L. H. S. **Quality assessment of frozen fruit pulps marketed in the Carajás-PA Region Evaluación de calidad de pulpas de frutas congeladas comercializadas en la Región de Carajás-PA**. Research, Society and Development, v. 9, n. 10, e7149108779, 2020. [[Link](#)]

CAPÍTULO 5

VITAMINA C EM POLPAS DE TAMARINDO INDUSTRIALIZADAS E IN NATURA

Data de aceite: 01/05/2022

Lazaro de Lima Pantoja Neto

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Gustavo Campos de Lima

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Maria Fernanda Lopes Pereira

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Fábio Roberto de Sales Rodrigues Maia Filho

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Lucas dos Santos Nunes

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

João Pedro dos Reis Lima

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Ronaldo Magno Rocha

Laboratório Central do Pará, LACEN-PA

Samantha Siqueira Pantoja

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

Ewerton Carvalho de Souza

Universidade Federal Rural da Amazônia, Centro de Tecnologia Agropecuária

Antonio dos Santos Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Farmácia (UFPA).

RESUMO: O tamarindeiro (*Tamarindus indica* L.) é uma árvore frutífera pertencente à classe *Dicotyledonae*, família *Leguminosae*, originária da África Equatorial, dispersando-se posteriormente para regiões tropicais e subtropicais. O fruto apresenta teor de água baixo (próximo de 38 %), mas possui elevado teor de proteínas, glicídios, elementos minerais como potássio, fósforo, cálcio, magnésio e ferro, e vitaminas. Polpas de frutas são alimentos consumidos por serem ricos em fibras, carboidratos, vitaminas e minerais. Elas podem ser consumidas in natura ou industrializadas, sendo este processo desenvolvido para permitir o consumo em períodos fora da safra. As polpas de tamarindo utilizadas neste trabalho eram provenientes da cidade de Belém/Pará e Imperatriz/Maranhão. Todas as amostras foram diluídas em ácido oxálico 0,4 % e analisadas por espectrofotometria UV- visível com comprimento de onda de 520 nm. As amostras apresentaram valores de vitamina C superiores aos indicados pela legislação brasileira, com variação entre 2,42 mg/100 g e 7,34 mg/100 g da amostra, sendo que as amostras in natura se mostraram de teores superiores as amostras de polpas industrializadas, sendo todas de boa qualidade ao consumo humano.

PALAVRAS-CHAVE: Controle de Qualidade; Polpas de Frutas; Fitoquímicos.

ABSTRACT: The tamarind tree (*Tamarindus*

indica L.) is a fruit tree belonging to the Dicotyledonae class, Leguminosae family, originating in Equatorial Africa, later dispersing to tropical and subtropical regions. The fruit has a low water content (close to 38%), but has a high content of proteins, carbohydrates, mineral elements such as potassium, phosphorus, calcium, magnesium and iron, and vitamins. Fruit pulps are foods consumed because they are rich in fiber, carbohydrates, vitamins and minerals. They can be consumed in natura or industrialized, this process being developed to allow consumption in periods outside the harvest. The tamarind pulps used in this work came from the cities of Belém/Pará and Imperatriz/Maranhão. All samples were diluted in 0.4% oxalic acid and analyzed by UV-visible spectrophotometry with a wavelength of 520 nm. The samples showed vitamin C values higher than those indicated by Brazilian legislation, with a variation between 2.42 mg/100 g and 7.34 mg/100 g of the sample, and the in natura samples showed higher levels than the industrialized pulp samples, all of which are of good quality for human consumption.

KEYWORDS: Quality control; Fruit pulps; Phytochemicals.

1 | INTRODUÇÃO

O tamarindeiro (*Tamarindus indica* L.) é uma árvore frutífera pertencente à classe *Dicotyledonae*, família *Leguminosae*, originária da África Equatorial, dispersando-se posteriormente para regiões tropicais e subtropicais, com traços ornamentais e multiuso, por sua importância no ramo alimentício. Além disso, é uma planta de crescimento lento, podendo alcançar até 30 m de altura, com diâmetro de copa de aproximadamente 12 m e a circunferência de tronco de cerca de 7 m, e, em condições que sejam favoráveis, pode chegar aos 200 anos de vida (SANTOS-SEREJO; BARBOSA; LUNA, 2009).

No Brasil, as plantas se mostram bem adaptadas em vários Estados, sendo encontrada nas Regiões Norte, Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste, em plantações não organizadas e dispersas, devido à pouca ou quase nenhuma atenção dada à cultura. Mesmo não sendo nativo do Nordeste, o tamarindeiro é considerado planta frutífera típica da região, sendo uma cultura ideal para regiões semiáridas pela sua rusticidade e adaptabilidade a diversas condições climáticas (SOUSA et al., 2010; SANTOS-SEREJO; BARBOSA; LUNA, 2009).

Segundo Ferreira et al. (2011), o tamarindo (nome dado ao fruto do tamarindeiro) é uma vagem alongada, com 5 a 15 cm de comprimento, casca pardo-escura, lenhosa e quebradiça, contendo de 1 a 5 sementes lisas, marrom-escuras e achatadas, envolvidas por uma polpa parda, fibrosa e de sabor ácido-adocicado (Figura 1).



Figura 1. Partes do fruto tamarindo (*Tamarindus indica* L.): a) Cascas de tamarindo; b) Tamarindo inteiro descascado; c) Sementes de tamarindo.

Fonte: Ferreira (2018).

Favet, Frikart e Potin (2011) declaram que o peso médio de um tamarindo está entre 10 g e 15 g, consistindo em um rendimento em polpa de 30 %, casca e fibras, 30 %, e sementes, 40 %.

Sua disponibilidade é sazonal, no Brasil ocorre, principalmente, na época seca do ano (julho a outubro), mas pode estar no mercado durante todo o ano na forma de polpa congelada (GARCÍA et al., 2012).

O tamarindo se destaca dentre as frutas tropicais por apresentar excelentes qualidades nutricionais e seu fruto apresenta teor de água baixo (próximo de 38 %), mas possui elevado teor de proteínas, glicídios, elementos minerais como K, P, Ca, Mg e Fe, além de vitaminas C e E, do complexo B e fibras dietéticas. Há também compostos orgânicos que o tornam um poderoso antioxidante e um excelente agente anti-inflamatório. Rico em açúcares, a polpa possui, também, quantidades de ácidos orgânicos dos quais, grande parte se constitui de ácido tartárico, e que conferem a este fruto sabor azedo adocicado, mesmo quando maduro (FAVET; FRIKART; POTIN, 2011; PEREIRA et al., 2011; URSZULA, 2014).

A polpa do fruto pode ser utilizada na fabricação de doces, sorvetes, licores, bebidas fermentadas, sucos concentrados, geleias, condimentos e molhos (GARCÍA et al., 2012; PEREIRA et al., 2011; SANTOS et. al., 2019).

O rendimento em polpa pode parecer baixo, se comparado a outras frutas utilizadas na indústria de alimentos, cujo percentual deve ser, em geral, de no mínimo 70 % para tornar o processo economicamente viável. Deve ser levado em conta, no entanto, que por ser uma fruta naturalmente desidratada, requer adição de água no processo de despulpamento, o que incrementa o volume de polpa e equilibra o balanço de massa final.

É importante destacar também a facilidade de conservação desta matéria-prima, resultante do teor de ácidos orgânicos presentes. A existência do ácido tartárico, cítrico e málico conferem-lhe um pH de 2,6, bem abaixo do pH considerado de segurança para os alimentos industrializados, que é de 4,5 (LEITE et. al., 2019). Com este pH, associado ao baixo teor de água contido na polpa, os frutos do tamarindo podem ser armazenados por

longos períodos em sistema de refrigeração ou mesmo à temperatura ambiente.

A polpa de tamarindo é o produto definido no artigo 19 do Decreto nº6871 de 2009, obtido da parte comestível do tamarindo (*Tamarindus indica* L.), devendo obedecer a alguns parâmetros mínimos tais como: pH de 2,3; acidez total em ácido cítrico (g/100 g) de 1,9 e quantidade mínima de vitamina C de 0,1 mg/100 g de amostra de polpa (BRASIL, 2018).

Neste trabalho realizamos a determinação de vitamina C em polpas de tamarindo industrializadas adquiridas em supermercados e in natura, obtidas a partir das frutas comercializadas nas cidades de Imperatriz do Maranhão e Belém do Pará, com a finalidade de comparar os teores de vitamina C nas duas modalidades de polpa.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras

Para a realização deste trabalho, cinco amostras de polpas de tamarindo industrializadas foram obtidas em supermercados de Belém do Pará, sendo essas amostras denominadas de T11 a T15; e cinco amostras de polpas in natura foram preparadas a partir de frutos obtidos na feira em Imperatriz do Maranhão, sendo denominadas de amostras TN1 a TN5. Para o despulpamento dos frutos, estes foram colocados em contato com água a temperatura ambiente por 24 h, em seguida despolpados e misturados com Mixer por uma hora, originando 300 mL de polpa (equivalente a uma amostra).

Todas as amostras foram mantidas congeladas e sob abrigo de luz, até o momento da realização das análises, que foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada à Farmácia (LAFFA), da Faculdade de Farmácia, da UFPA.

2.2 Determinação de vitamina c

A determinação de vitamina C foi realizada através do emprego de um espectrofotômetro UV-Vis, operando em comprimento de onda de 520 nm e da construção de uma curva de calibração entre concentrações conhecidas de vitamina C e absorvâncias correspondentes lidas. As soluções, num total de seis, utilizadas na construção da curva de calibração, foram obtidas a partir da diluição de solução mãe de ácido ascórbico, que foram misturadas a dicloroindofenol, gerando as seis concentrações obtidas: 0,01 g/100 g; 0,02 g/100 g; 0,03 g/100 g; 0,04 g/100 g; 0,05 g/100 g e 0,06 g/100 g.

A Figura 1 mostra a curva de calibração do ácido ascórbico construída, a 520 nm no espectrofotômetro UV-Visível, com coeficiente de correlação de 0,997 e equação da reta igual a $y = 0,1655 X + 0,0051$, onde Y é a concentração e X a absorvância.

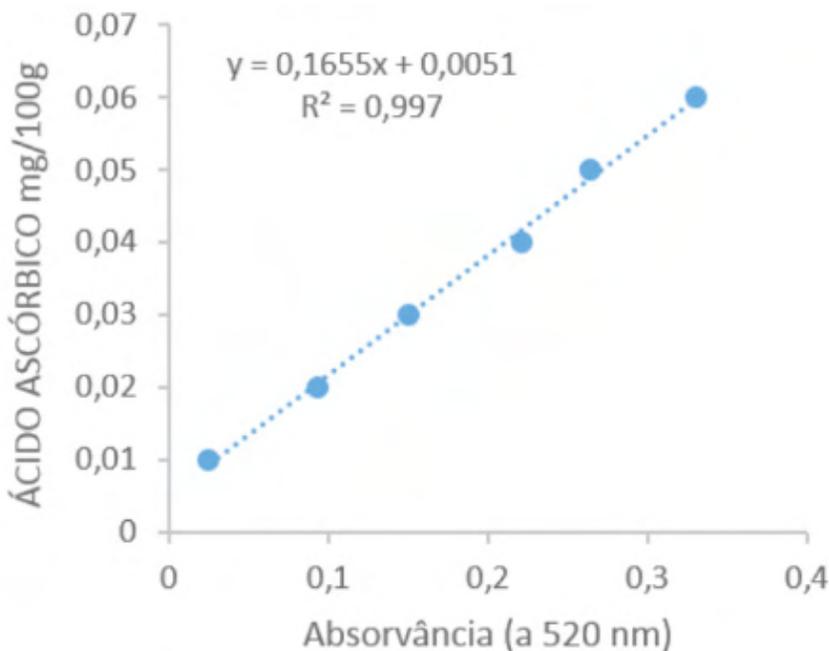


Figura 1. Curva de calibração de ácido ascórbico.

Para a determinação dos teores de vitamina C nas polpas estudadas, foram pesados aproximadamente 5 g de cada uma das polpas, que foram diluídos em 50 mL de solução de ácido oxálico 0,4 % e agitado por 30 min, sendo filtrado em seguida. Da solução obtida se transferiu, 1 mL do extraído para tubos de ensaio, e se acrescentou 9 mL de solução de dicloroindofenol na concentração de 0,03 mg/mL (OLIVEIRA, 2010).

Os resultados obtidos a partir da equação da reta (Figura 1) foram calculados seguindo a seguinte equação:

$$\text{Vitamina C} = \frac{Y.F.V1.100}{1000.m}$$

onde Y é a quantidade de ácido ascórbico calculado através da curva de calibração (Figura 1); F é o fator de diluição da amostra; V1 é o volume do balão volumétrico; 1000 a conversão da massa obtida em mg de ácido ascórbico para grama; m é a massa em g.

Todas as amostras foram analisadas em triplicata e os resultados expressos em termos de suas médias, seguidas de seus desvios padrões.

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os teores de vitamina C nas dez polpas de tamarindo investigadas podem ser observados na Tabela 1, onde são apresentados valores médios de três repetições, seguidas de seus desvios-padrões.

Amostra	Vitamina C (mg/100 g)	Amostra	Vitamina C (mg/100 g)
T11	2,42 ± 0,02	TN1	6,63 ± 0,03
T12	2,80 ± 0,06	TN2	7,34 ± 0,09
T13	3,38 ± 0,03	TN3	7,34 ± 0,21
T14	2,90 ± 0,33	TN4	6,96 ± 0,03
T15	3,38 ± 0,02	TN5	6,79 ± 0,03
Geral	2,90 ± 0,40	Geral	7,01 ± 0,32

Tabela 1. Resultados encontrados para os teores de vitamina C

Legenda: T1's amostras de polpas industrializadas e TN's amostras de polpas in natura.

Todas as amostras analisadas nesse estudo, industrializadas ou não, apresentaram valores de vitamina C superior a 0,1 mg/100 g, que é a quantidade mínima recomendada pela instrução normativa n° 37 de 08 de outubro de 2018 (BRASIL, 2018).

As amostras de polpas industrializadas apresentaram valores menores que as amostras de polpas in natura, variando de 2,42 mg/100 g em T11 a 3,38 mg/100 g em T13 e T15, com um teor médio de 2,90 g/100 g. Ao passo que as amostras de polpas in natura (TN) apresentaram valores entre 6,63 mg/100 g a 7,34 mg/100 g, com um teor médio igual a 7,01 g/100 g, que corresponde a 2,45 vezes mais vitamina C. Esse resultado apresentado vai de encontro com resultados obtidos por Santos et al. (2020), que obtiveram em polpas industrializadas de tamarindo um teor de vitamina C médio igual a 0,26 g/100 g e para as polpas in natura uma média de 0,46 g/100 g, ou seja, descobriram que as polpas in natura apresentavam 1,8 vezes mais vitamina C do que as polpas que sofreram industrialização.

A qualidade da polpa de frutas está relacionada à preservação dos nutrientes e às suas características físicas, químicas, microbiológicas e sensoriais, que devem ser próximas as da fruta in natura, de forma a atender as exigências do consumidor e da legislação vigente. Tais características não podem ser alteradas pelos equipamentos, utensílios, recipientes e embalagens utilizadas durante o seu processamento e comercialização (BATISTA, 2013).

4 | CONCLUSÕES

As polpas in natura em geral apresentaram o dobro da quantidade de vitamina C em relação às polpas industrializadas, fatores decorrentes do preparo tais como extração, diluição, acondicionamento e transporte podem ter causado oxidação do ácido ascórbico nas amostras de polpas industrializadas. Todavia, ambas apresentaram valores superiores ao mínimo exigido, sendo estas de boa qualidade ao consumo humano.

REFERÊNCIAS

BATISTA, A. G. B.; OLIVEIRA, B. D.; OLIVEIRA, M. A.; GUEDES, T. J. G.; SILVA, D. F.; PINTO, N. A. V. D. **Parâmetros de qualidade de polpas de frutas congeladas: uma abordagem para produção do agronegócio familiar no Alto Vale do Jequitinhonha**. Tecnologia & Ciência Agropecuária, vol. 7, n.4, p. 49-54, 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura do Abastecimento. Instrução normativa nº37 de 8 de outubro de 2018. **Estabelece regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília DF, nº37 Seção I, p.28, 08 out. 2018.

FAVET, R.; FRIKART, M.-J.; POTIN, J. **La valorisation du tamarin**. Richesses et potentialités des agroressources dans les PED UE 9 – IAAS 3. Montpellier SupAgro - Institut des Régions Chaudes, Montpellier, 28 p., 2011.

FERREIRA, S. M. R.; FREITAS, R. J. S.; KARKLEI, E. N. L.; QUADROS, D. A.; TULLIO, L. T.; LIMAS, J. J. Quality of tomatoes cultivated in the organic and conventional cropping systems. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 224-230, 2010.

FERREIRA, K. C. **Caracterização integral de frutos tamarindo (*Tamarindus indica* L.) do cerrado de Goiás, Brasil e aplicação em produtos drageados**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2018.

GARCÍA, J. C. V.; RODRÍGUEZ, K. A. F.; LÓPEZ, F. G.; PÉREZ, E. G.; ROSADO, O. L.; ROSAS, F. H. Systems management and marketing of tamarind (*Tamarindus indica* L.) in three municipalities of Veracruz. **Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas**, Estado do México, v. 3, n. 6, p. 1217-1230, 2012.

OLIVEIRA, L. A. **Manual de laboratório, Análises físico-químicas de frutas e mandioca**. Embrapa 2010.

SANTOS, A. L.; SOARES, C. M.; VELLANA, P. O.; MORAIS, R. A.; MOMENTÉ, V. G.; MARTINS, G. A. S.; SOUZA, A. R. M. Propriedades físico-químicas em polpas de frutos do Cerrado in natura e liofilizada. Revista Desafios Suplemento, p.52-58, 2020. [\[Link\]](#)

SANTOS-SEREJO, J. A.; BARBOSA, A. M. M.; LUNA, J. V. U. Tamarindo. In SANTOS SEREJO, J. A.; DANTAS, J. L. L.; SAMPAIO, C. V.; COELHO, Y. S. (Ed). **Fruticultura Tropical: espécies regionais e exóticas**. 1. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. Cap. 20, p. 437-455.

SANTOS, T.; SILVA, I. R.; AZEVEDO, L. C. RAMOS, M. E. C. **Produção e avaliação sensorial de produtos elaborados com o fruto do tamarindo (*Tamarindus indica* L.)**. [\[Link\]](#)

SOUSA, D. M. M.; BRUNO, R. L. A.; DORNELAS, C. S. M.; ALVES, E. U.; ANDRADE, A. P.; NASCIMENTO, L. C. do. Tamarind fruit and seed morphological characterization and post-seminal development Leguminosae: *Caesalpinioideae*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 1009-1015, 2010.

URSZULA, T.; LÓPEZ, J.F.; ÁLVAREZ, J.A.P.; MARTOS, M.V. *Chemical, physicochemical, technological, antibacterial and antioxidant properties of rich-fibre powder extract obtained from tamarind (*Tamarindus indica* L.)*. Industrial Crops and Products, v.55, p.155- 162, 2014.

CHEMICAL COMPOSITION OF THE FRUIT SMELL OF TWO UNEXPLORED VARIETIES OF ANTROCARYON AMAZONICUM OCCURRING IN CURUÇÁ, PARÁ

Data de aceite: 01/05/2022

Luciana dos Santos Saldanha

Faculty of Chemistry, University Campus of Ananindeua Federal University of Pará (UFPA)
Ananindeua, Pará, Brazil

Pablo Luis Baia Figueiredo

Natural Products Chemistry Laboratory,
Laboratory of Morphophysiology, University of State of Pará (UEPA)
Belém, Pará, Brazil

Raphael de Oliveira Figueiredo

Natural Products Chemistry Laboratory,
Laboratory of Morphophysiology, University of State of Pará (UEPA)
Belém, Pará, Brazil

Alcy Favacho Ribeiro

Faculty of Chemistry, University Campus of Ananindeua Federal University of Pará (UFPA)
Ananindeua, Pará, Brazil

ABSTRACT: The present work aimed to evidence the chemical composition of the smell of the fruits of two varieties of taperebá-cedro collected in Curuçá, Pará. The smell was obtained by distillation/simultaneous extraction, using 112 g and 57 g of the pulp of the large and small fruit, respectively. The chemical composition was analyzed by GC-MS. The identification of components was based on time and linear retention index, on the interpretation and comparison of mass spectra obtained in the literature. The major compound identified in

the fruit smell was methyl hexadecanoate, with 37% and 23%, respectively. In the large cedro, methyl linoleate (12%) stands out and in the small one, hexanoic acid (14%) stands out. There is no record in the literature on the chemical composition of cedro smell.

KEYWORDS: Anacardiaceae; methyl hexadecanoate; taperebá-cedro.

INTRODUCTION

Fixed and volatile oils and flavors produced in the Amazon region can be used as raw materials in the transformation industry, either by direct application in products such as perfumes, fragrances and cosmetics, or by transforming them into structural derivatives for the use in the pharmaceutical, veterinary and horticultural (MAIA, 2003; BERG, 1993; RIBEIRO, et al, 2014). Essential oils and smells are found in many parts of plants, mainly leaves, woods and flowers, in specialized structures such as glandular organs and secretory pouch. Several fruit species native to the Amazon and little-known ones have been the target of intense scientific investigation, due to the attractive and peculiar sensory characteristics of flavor and smell. In this context, the richness and biodiversity of Amazonian fruits, as well as their exotic flavors, always arouse industrial interest (Bastos et al., 2008). Antrocaryon amazonicum Ducke, species belonging to the family Anacardiaceae, also commonly known as

taperebá-cedro, is found in tree cover funds in some municipalities in Pará. The yellowish fruits have great potential in the pulp industry, used to make nectar, to flavor ice cream and in the preparation of artisanal liqueurs (FAO, 1986; Cavalcante, 2010; Sousa et al., 2014; NYBG, 2014). From observations and preliminary ethnobotanical surveys, which indicated that the species *Antrocaryon amazonicum* had two varieties of fruit, the present work aimed to evidence such differences from the point of view of the chemical composition of the smell of the pulp of the fruits collected in Curuçá, at the Pará.

MATERIAL AND METHODS

The collection of fruits was carried out in the Amazonian winter period in the rural area of the municipality of Curuçá, Pará. Both varieties were collected in natura (Figure 1). Then, washed separately, in fresh water, dried with paper towels, and placed inside a paper bag at the ideal temperature to protect their smell. Exsiccates were prepared according to techniques established in botany with regard to collect, drying, transport for later identification of the species in which it will be carried out by comparison with authentic specimens deposited from Embrapa/Eastern Amazon. The smell was obtained by distillation/simultaneous extraction to obtain its volatile concentration. It was used 112g of the pulp of the large fruit and 57g of the pulp of the large fruit and, during 1 hour and 30 minutes (Ribeiro, 2013). The chemical composition was analyzed by CG-EM in system Shimadzu QP 2010 ultra with the injection in 1 μ L of solution 3:500 of the mixture (smell and solvent) in hexane. The oven temperature of CG was programmed from 60°C the 240°C (10 min) the 3°C/ minutes, the injector temperatures (split 1:20), transfer line and ionization chamber were 250, 250 e 200°C respectively. Helium was used as carrier gas with flow of 1 mL/min. The mass specters were obtained by electron impact at 70 eV. The identification of volatile components were based on time and linear retention index, in the interpretation and comparison of the mass spectra obtained with the libraries Adams (2006) and Nist (2011).

RESULT AND DISCUSSION

The chemical compositions of different types of smell of large and small cedro fruits collected in Curuçá (figure 1) are listed in Tables 1 and 2, respectively. The ion chromatograms of the large and small fruits are shown in Figures X and Y respectively. The major compound present in both large and small cedro smell is methyl hexadecanoate with 37% and 23% respectively. In cedro grande, methyl linoleate also stands out (12%), ethyl hexadecanoate (6%), hexanoate (8%), Yet in the small cedro, hexanoic acid (14%), methyl linoleate (5%), and octane (5%), (Figure 2). Barbosa and collaborators (2020) analyzed the pulp and skin of two varieties of cedro collected in Cameté and São Caetano de Odivelas in the state of Pará. The composition for fixed substances was determined, where high water content was found (75-89%), total carbohydrates (5-12%) and low total energy value (41- 92 kcal/100g),

independent of the variety of the analyzed fruit. In the present work, it was not possible to compare the chemical composition of the smell of *Antrocaryon amazonicum* collected in Curuçá, as there are no reports in the literature on this topic.



Figure 1.

Table 1: Chemical composition of large cedro aroma

TR	Compound	%	IR c
5.490	Methyl hexanoate	5,45	920
7.625	hexanoate	8,23	998
43.450	Methyl hexadecanoate	37,04	1927
45.555	Ethyl hexadecanoate	6,25	1993
48.635	Methyl linoleate	11,12	2093
48.815	Not identified	7,67	2099
49.595	Methyl octadecanoate	1,85	2125

Table 2: Chemical composition of small cedro aroma.

TR	Compound	%	IR c
3.195	Octane n-	5,57	799
3.750	Cyclohexane, ethyl-	3,28	831
4.205	1,3-Dimethylheptane	3,05	857
4.925	Nonane <n->	4,27	899
6.995	Hexanoic acid	14,07	975
18.410	Geranial	4,44	1269
43.340	Methyl hexadecanoate	23,58	1924
45.525	ethyl hexadecanoate	2,35	1992
48.585	Methyl linoleate	5	2091

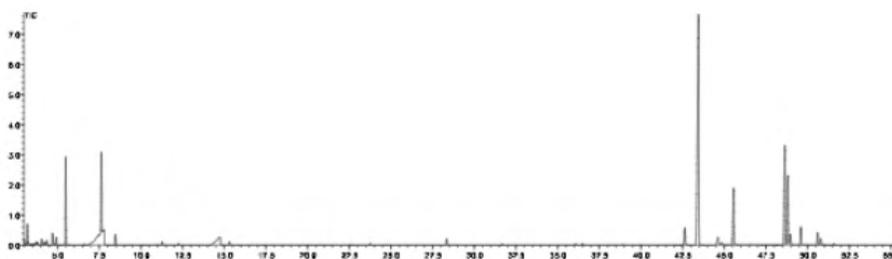


Figura X (source: author)

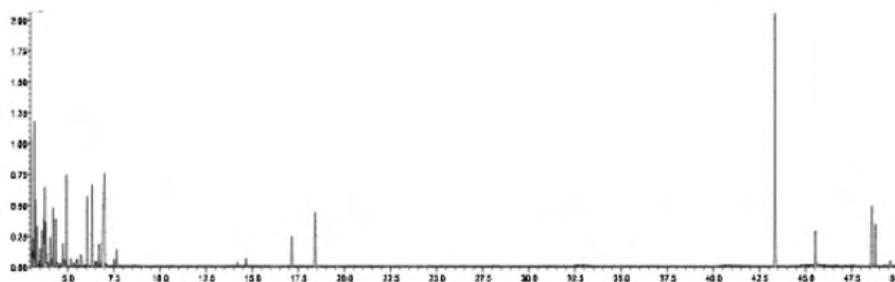


Figura Y (source: author)

CONCLUSION

The smell of the large and small taperebá-cedro fruits present as a major compound methyl hexadecanoate with 37% and 23% respectively. In large cedro, methyl linoleate stands out (12%), while in the small hexanoic acid (14%) There are no reports in the literature on the chemical composition of smell of *Antrocaryon amazonicum*.

REFERENCES

- ADAMS, R.P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Allured Publishing Corp., Carol Stream, IL, 804 p. 2007.
- BERG, M.E. Plantas medicinais na Amazônia: Contribuição ao seu conhecimento sistemático. 2ª Ed. Ver. e Aum. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, 1993.
- COELHO-FERREIRA, M. Medicinal knowledge and plant utilization in an Amazonian coastal community of Marudá, Pará State (Brazil). *Journal of Ethnopharmacology* 126, 159–175, 2009.
- MAIA, J.G.S. Óleos essenciais: evolução dos métodos de análise. Tese de doutorado em Ciências. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1982.
- MAIA, J.G.S.; ANDARDE, E.H.A. Database of the Amazon aromatic plants and their essential oils. *Química Nova* 32 (3): 595-622, 2009.
- MCVAUGH, R. *Mem. NY Botanical. Garden*, 18: 55–286, 1969.
- MAREGGIAN, G.; RUSSO, S.; ROCCA, M. Eucalyptus globules (Mirtaceae) essential oil: efficacy against *Aphis gossypii* (hemiptera: aphididae), an agricultural pest. *Revista Latinoamericana de Química*, 36(1): 18-21, 2008.
- MENICHINI, F.; CONFORTI, F.; RIGANO, D.; FORMISANO, C.; PIOZZI, F.; SENATORE, F. Phytochemical composition, anti-inflammatory and antitumour activities of four *Teucrium* essential oils from Greece. *Food Chemistry*. 115, 679–686, 2009.

NIST/EPA/HH Mass Spectral Library. Nist Mass Spectral Search Program (NIST 05, Version 2.0d). The NIST Mass Spectrometry Data Center, Gaithersburg, 2005.

RIBEIRO, AF, MAIA, JG, ANDRADE, EH, SALIMENA, F. Circadian and seasonal study of the cinnamate chemotype from *Lippia origanoides* Kunth. *Biochemical Systematics and Ecology*. 55 (2014), 249-259.

NAVARRETE, A.; WALLRAF, S.; MATO, R. B.; COCERO, M. J. Improvement of Essential Oil Steam Distillation by Microwave Pretreatment. *I&EC Research*, v. 50, p. 4667-4671, 2011.

Bastos, C. T., Ladeira, T. M. S., Rogez, H., Pena, R. S. (2008). Estudo da eficiência da pasteurização da polpa de taperebá (*Spondias mombin*). *Alimentos e Nutrição Araraquara*. 19(2), 123-131.

NYBG. The New York Botanical Garden. International Plant Science Center. The virtual herbarium of the New York botanical Garden. *Antrocaryon amazonicum*. New York. Disponível em: <https://nybg.org>. Acesso em: 17/05/2014.

Sousa, S. H. B., Santos, O. V. Mattietto, R. A. (2014). Desenvolvimento de néctar de jacaicá (*Antrocaryon amazonicum* (Ducke) B. L. Burt A. W. Hill) a partir da polpa e casca do fruto. *Magistra Cruz das Almas-BA*. 26, 1191-1195.

PEREIRA BARBOSA, Anna Paula et al. Physico chemical characterization and quantification of bioactive compounds of *Antrocaryon Amazonicum* fruits cultivated in Brazilian Amazonia. *CyTa - Journal of Food*, Belém, Pará, Brasil., ano 2020, v. 18, n. 1, p. 616-623, 28 set. 2021. DOI <https://doi.org/10.1080/19476337.2020.1810129>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/toc/tyt20/18/1?nav=tocList>. Acesso em: 28 set. 2021.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MACARRÃO COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA FARINHA DE TRIGO POR FARINHA DE POLPA DE BARU

Data de aceite: 01/05/2022

Data de submissão: 28/02/2022

Gabriella Gonçalves Borges Antunes

Instituto Federal de Goiás Campus Goiânia
Goiânia – Goiás
<https://orcid.org/0000-0002-6769-5666>

Thairyne Naruan Alves Pereira

Universidade Federal de Goiás
Goiânia – Goiás
<https://orcid.org/0000-0002-3640-0810>

Joema Rodrigues Cardoso Santos

Universidade Federal de Goiás
Goiânia – Goiás
<https://orcid.org/0000-0001-7314-5225>

Marcos dos Reis Vargas

Instituto Federal de Goiás Campus Goiânia
Goiânia – Goiás
<https://orcid.org/0000-0002-1178-8839>

RESUMO: A flora do bioma Cerrado é constituída por diversas frutíferas, as quais apresentam potencial biotecnológico de grande importância. A aplicação dessas no desenvolvimento de novos produtos contribui para valorização das espécies regionais. Dentre os vegetais característicos da região, destaca-se o baru (*Dipteryx alata* Vog.), do qual a amêndoa é amplamente utilizada; porém, a polpa rica em fibras, é comumente descartada. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver macarrões com substituições de 10 e 20% da farinha de trigo pela farinha de polpa de

baru. Foram realizadas análises físico-químicas e microbiológicas. Os resultados demonstraram que as massas alimentícias com farinha de polpa de baru podem ser classificadas como alimentos com alto teor de fibra alimentar e ainda, apresentaram menor teor de carboidratos que a amostra controle (100% de farinha de trigo). Logo, os resultados apresentados possibilitam a ampliação de aplicação da polpa de baru na indústria alimentícia.

PALAVRAS-CHAVE: Baru; Polpa; Macarrão.

DEVELOPMENT AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF NOODLES WITH PARTIAL REPLACEMENT OF WHEAT FLOUR BY BARU PULP FLOUR

ABSTRACT: The flora of the Cerrado biome is made up of several fruit trees, which have a very important biotechnological potential. The application of these in the development of new products contributes to the appreciation of regional species. Among the characteristic plants of the region, the baru (*Dipteryx alata* Vog.), Of which the almond is widely used, stands out; however, the fiber-rich pulp is commonly discarded. Therefore, the objective of the present work was to develop noodles with substitutions of 10 and 20% of the wheat flour for the pulp flour of baru. Physicochemical, microbiological and sensorial analyzes were performed. The results showed that pasta with baru pulp flour can be classified as foods with high dietary fiber content and also had a lower carbohydrate content than the control sample (100% wheat flour). Sensory tests

resulted in mean scores of 5 to 6 on a 9-point scale for noodles. Therefore, the presented results allow the expansion of the application of the pulp of baru in the food industry.

KEYWORDS: Baru; Pulp; Pasta.

1 | INTRODUÇÃO

O macarrão, também denominado de massa alimentícia, é o produto não fermentado, obtido pelo amassamento da farinha de trigo, da semolina ou da sêmola de trigo com água, adicionado ou não de outras substâncias (BRASIL, 1978). Atualmente, tem-se observado uma tendência à substituição parcial de farinha de trigo nas formulações por farinhas de diversos frutos (NETO *et al.*, 2016; GABRIEL PEREIRA *et al.*, 2017; NETO *et al.*, 2013; PIETRO, 2016). A substituição é justificada pela disponibilidade de macarrões desenvolvidos a partir de formulações de baixo valor nutricional, com destaque à deficiência em fibras. Assim, tais deficiências nutricionais podem ser compensadas pela adição de outros ingredientes às massas alimentícias, que aliado ao seu baixo custo, podem torna-lo um item importante na alimentação (NETO *et al.*, 2016).

Dentre os frutos disponíveis para substituição parcial, tem-se o baru (*Dipteryx alata* Vogel), especificamente a utilização da sua polpa para tal finalidade. O fruto do baru é do tipo drupa, ovóide, levemente achatado e de coloração marrom, com uma única semente comestível, a amêndoa de baru; apresenta diâmetro maior entre 5 a 7cm e o diâmetro menor de 3 a 5cm, com peso entre 26 a 40g (VERA *et al.*, 2009). A amêndoa caracteriza-se por ser rica em lipídeos (41mg/ 100g), proteínas (26mg/ 100g), alto teor de fibra total (11mg/ 100g) e minerais (3mg/ 100g) (TAKEMOTO *et al.*, 2001). A polpa é do tipo carnosa, apresentando aproximadamente 300kcal em 100g. Dentre os carboidratos, há predomínio de amido, fibras insolúveis e açúcares (SANO *et al.*, 2004). Porém, essa é pouca inserida na alimentação humana apesar de inúmeras possibilidades de aplicação alimentícia após seu processamento (ROCHA; CARDOSO – SANTIAGO, 2009). Em termos de rendimento, o barueiro (árvore do baru) produz de 2.000 a 6.000 frutos por planta (CRUZ *et al.*, 2011). Tais frutos são compostos por 30% de polpa, 5% de amêndoa e 65% de endocarpo (CARRAZA; ÁVILA, 2010).

O barueiro ocorre geralmente nas áreas férteis do Cerrado (LEFB, 2021). O Cerrado é o segundo maior bioma brasileiro (ficando atrás apenas da Amazônia), ocupando quase toda a área do Brasil central, com aproximadamente 2 milhões de km² (KLINK; MACHADO, 2005). Ocorre nos estados de São Paulo, Minas gerais, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Bahia, Maranhão, Piauí e Distrito Federal; além disso, incorpora ainda partes do território de países vizinhos como Bolívia e Paraguai (CAVALCANTI *et al.*, 2012). Apresentando uma grande variedade de espécies, no tocante à fauna e flora, o cerrado é composto por mais de 10.000 espécies de plantas (SILVA *et al.*, 2001; SCARIOT *et al.*, 2005).

Percebe-se que o desenvolvimento de novos produtos a partir de matrizes vegetais nativas da região constitui uma valorização que contribui para a preservação de tais espécies, uma vez que o Cerrado, depois da Mata Atlântica é o ecossistema que mais sofreu alterações com a ocupação humana (WWF, 2021). Ainda, a incorporação da espécie citada no desenvolvimento de novos produtos incentiva o desenvolvimento regional sustentável, fomentando a agricultura familiar, caracterizada pela produção em pequena escala (CARRAZZA, 2010).

Portanto, o objetivo do trabalho foi desenvolver uma massa alimentícia do tipo macarrão, a partir de formulações com substituição parcial da farinha de trigo pela farinha de polpa de baru, propondo-se obter um produto fonte de fibras.

2 | METODOLOGIA

O presente trabalho caracteriza - se como documentação direta, uma vez que o levantamento de dados ocorreu no próprio local onde os fenômenos ocorrem, conforme apontado por Marconi; Lakatos (2017). Para obtenção dos dados, utilizou - se a pesquisa laboratorial, a qual descreve e analisa o que ocorrerá em situações controladas, com o objetivo adequado ao que se pretende alcançar (MARCONI; LAKATOS, 2017).

Ainda, o desenvolvimento da pesquisa foi pautado pela utilização de métodos quantitativos, pois realizou -se a coleta de dados por meio do uso de medições e grandezas, obtendo - se por meio da metrologia, números (resultados) com suas respectivas unidades (ADRIANA PEREIRA *et al.*, 2018). Como suporte metodológico, utilizou - se o trabalho desenvolvido por Pietro (2016), para direcionamento do desenvolvimento de formulações e escolha das análises realizadas.

Os frutos da espécie *Dipteryx alata* Vogel foram adquiridos em outubro de 2017 de um pequeno produtor, cuja plantação está localizada no município de Rio Verde (Estado de Goiás, Brasil). Logo após a aquisição dos frutos, esses foram lavados em água corrente e, na sequência, foi realizada a separação entre a castanha de baru e a polpa de baru juntamente com o endocarpo.

O material permaneceu por dois meses sob refrigeração a -4°C. Para o processamento da farinha, a polpa e o endocarpo foram submetidos à secagem a 60°C por 12h e 30min em forno elétrico. Como parâmetros para determinação do tempo suficiente de secagem, foram utilizadas a observação da cor e da textura apresentada pela polpa e endocarpo de baru (PIETRO, 2016).

A moagem da polpa e do endocarpo de baru foi realizada inicialmente em liquidificador industrial e na sequência em moinho de facas tipo *willye*. A análise granulométrica da farinha de polpa de baru foi realizada a partir da adaptação de método AACC 66-20 (*American Association of Cereal Chemistry*) (AACC, 1995), utilizando-se peneiras granulométricas taradas previamente, apresentando aberturas de 16, 32, 70, 100 e 120 *mesh* (1190,

450, 210, 190 e 125 μ m), respectivamente; e agitador eletromagnético de peneiras. Para produção da massa alimentícia, optou-se por utilizar a porção retida na peneira de 70 *mesh*, uma vez que para produção de macarrão utiliza-se farinhas com granulometria variando entre 60 e 70 *mesh* (GUERREIRO, 2006).

As massas alimentícias foram elaboradas na planta didática da Escola SENAI Vila Canaã, localizada no município de Goiânia –GO. Foram realizadas três formulações, sendo uma de controle (contendo somente farinha de trigo tipo 1); e duas formulações com farinha de trigo tipo 1 e farinha de polpa de baru nas proporções de 90:10 e 80:20, respectivamente. As três formulações desenvolvidas estão representadas na Tabela 1.

Ingredientes	Formulações		
	FT	F1	F2
Farinha de trigo	100%	90%	80%
Farinha de polpa de baru	-	10%	20%
Ovo	55%	55%	55%

Tabela 1 - Formulações das massas alimentícias

Legenda: FT – amostra controle (100% de farinha de trigo); F1 – amostra com 10% da farinha de polpa de baru; F2 – amostra com 20% da farinha de polpa de baru.

Fonte: Autoria própria.

Os ingredientes foram misturados em masseira; a mistura resultante foi transferida para um canhão extrusor, para obter-se macarrão extrusado. Durante moldagem ou trefilação, a massa foi prensada por uma trefila de bucatini e o corte feito manualmente, com tamanho padronizado de 10cm. Após a trefilação e o seccionamento, os espaguetes foram secos a 60°C durante 1 hora em estufa com circulação e renovação de ar. As massas alimentícias secas foram empacotadas e armazenadas a 6°C para posterior análises, cocção e testes sensoriais.

2.1 Análises microbiológicas

Após o desenvolvimento das massas alimentícias, reservou-se uma quantidade de macarrão para análise microbiológica. As análises microbiológicas realizadas compreendem: *Salmonella* sp (ISO, 2002; AOAC, 1997); *Bacillus cereus* (ISO, 2004); coliformes a 45°C (ISO, 2004); e *Staphylococcus aureus* (APHA, 2001). Tais parâmetros de análise microbiológica foram estabelecidos conforme preconiza a RDC nº 12 (BRASIL, 2001).

2.2 Análises físico-químicas

A determinação da composição centesimal da farinha de polpa do baru e das formulações desenvolvidas foi realizada no laboratório didático da Escola SENAI Vila

Canaã e no laboratório de Análises Físico-Químicas do Instituto Federal de Goiás Campus Goiânia. A umidade foi analisada em estufa de secagem com circulação de ar à 105°C até obtenção de peso constante (método AOAC n° 925.10 - *Association Of Official Analytical Chemists*), e o resíduo mineral fixo (cinzas) por incineração em mufla a 550°C (método AOAC n° 923.03) (AOAC, 1997). Os teores proteicos foram obtidos por meio da análise de nitrogênio total por *Kjeldahl* (método NTK), sendo utilizado o fator adequado para a conversão do nitrogênio em proteína bruta para consumo (método AOAC n° 960.52) (AOAC, 1997). A fração de fibra alimentar total foi analisada pelo método gravimétrico-enzimático estabelecido pela *Association of Analytical Communities* - AOAC, adaptado pela Embrapa Agroindústria de Alimentos (método AOAC n° 985.29) (FREITAS *et al.*, 2011). Os lipídios totais foram extraídos pelo método de *Bligh-Dyer* (método AOAC n° 920.39C) (AOAC, 1997). Os carboidratos disponíveis foram obtidos por diferença, subtraindo-se de cem os valores obtidos de umidade, cinzas, proteínas, lipídios e fibra alimentar total, de acordo com o estipulado na Resolução RDC n° 360 de 2003 que trata sobre rotulagem de alimentos (BRASIL, 2003). A acidez e o pH foram determinados conforme estabelecido pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). O valor energético total (VET) foi estimado considerando-se os fatores de conversão de Atwater, atribuindo 4kcal g⁻¹ para proteínas e carboidratos e 9kcal g⁻¹ para lipídeos (ATWATER; WOODS, 1986).

2.3 Tratamento estatístico dos dados

Avaliou-se os resultados obtidos pelos métodos de análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância (TEIXEIRA *et al.*, 1987).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Separação, moagem e granulometria

Após a etapa de higienização, realizou-se a separação entre polpa e endocarpo e, amêndoa de polpa de baru. Obteve-se uma extração de 8% da amêndoa de baru e de 92% para a extração da polpa e do endocarpo de baru. Segundo Martins (2010), tais rendimentos de extração indicam que o beneficiamento do baru apresenta elevados índices de geração de resíduos sólidos. O mesmo autor obteve uma extração da amêndoa variando entre 7,4 a 8,8%, enquanto que para a polpa e para o endocarpo, um rendimento entre 88 a 95%. Compreende-se como beneficiamento a separação da amêndoa do baru das demais estruturas do fruto (CARRAZA; ÁVILA, 2010).

Na etapa de separação do endocarpo do mesocarpo, obteve-se um rendimento de 45%, uma vez que em tal etapa separou-se a polpa do endocarpo do baru.

Na Figura 1, observa-se o gráfico representando os resultados de peneiramento. Ressalta-se que as porcentagens apresentadas referem-se à porcentagem média retida

das farinhas em cada peneira.

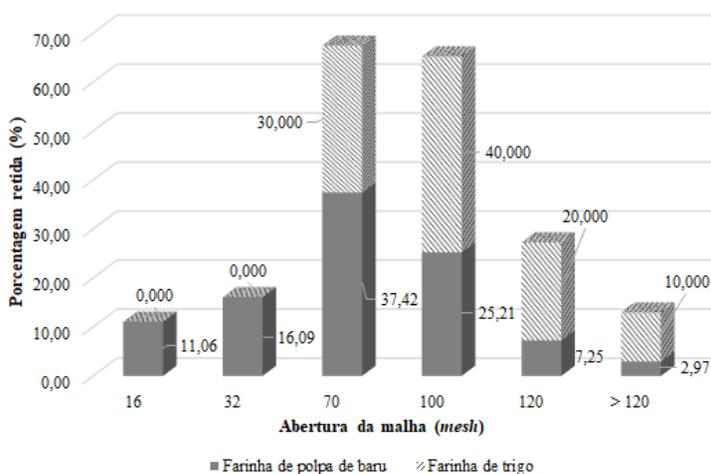


Figura 1 - Distribuição granulométrica

Fonte: Autoria própria.

Observou-se que a granulometria da farinha de trigo tipo 1 é mais fina que a farinha de polpa de baru, uma vez que 30% da farinha tipo 1 ficou retida na peneira de 70 *mesh* (Figura1), enquanto 37,42% da farinha de polpa de baru ficou retida na peneira de mesma malha. Na literatura, o tamanho da partícula do alimento após a moagem é um fator determinante no preparo de massas alimentícias, uma vez que a uniformidade da granulometria na farinha resulta em melhor qualidade sensorial. Ainda, durante o cozimento o alimento absorve água de forma homogênea, resultando no cozimento uniforme da massa (SILVA *et al.*, 2009).

A partir do tratamento estatístico da análise granulométrica, observou-se que para a farinha de polpa de baru, há diferença significativa entre as porcentagens retidas nas peneiras de 70 e 120 *mesh*, a nível de 5% de significância. O resultado é justificado pela variação entre o tamanho dos grânulos da farinha de polpa de baru, após a etapa de moagem. Em contrapartida, o mesmo não é observado para a farinha de trigo. Para o desenvolvimento das massas alimentícias, foram utilizadas as farinhas de 70 *mesh*.

3.2 Análises físico-químicas da farinha de polpa de baru e das massas alimentícias

Os resultados das análises físico-químicas da farinha de polpa de baru e das massas alimentícias desenvolvidas nesse trabalho podem ser observados na Tabela 2.

Análises	FPB	FT	F1	F2
Umidade (%)	11,300±1,200 ^a	4,100±0,153 ^b	6,223±0,204 ^c	7,400±0,104 ^c
Cinzas (%)	4,975±0,638 ^a	2,185±0,856 ^b	4,135±0,147 ^a	3,595±,539 ^c
Proteínas (%)	4,149±0,121 ^a	11,450±0,728 ^b	9,643±0,742 ^c	9,533±0,589 ^d
Lipídeos (%)	5,250±0,120 ^a	2,460±0,782 ^b	3,160±0,495 ^c	3,270±0,783 ^d
Carboidratos (%)	35,362±0,488 ^a	66,437±0,061 ^b	64,878±0,385 ^c	61,692±0,926 ^d
Fibra alimentar total (%)	39,500	5,500	11,960	14,510
Fibra alimentar solúvel (%)	0,6100	2,610	9,660	12,020
Fibra alimentar insolúvel (%)	38,890	2,890	2,300	2,490
pH	5,433±0,058 ^a	6,167±0,058 ^b	5,700±0,100 ^c	5,633±0,058 ^d
Acidez (mg 100 g ⁻¹)	8,108±0,125 ^a	3,051±0,513 ^b	2,227±0,027 ^c	5,025±0,824 ^d
Valor energético (kcal g ⁻¹)	223,935±0,333 ^a	405,693±0,282 ^b	326,527±0,851 ^c	323,713±0,081 ^d

Tabela 2 - Resultados das análises físico-químicas

Legenda: FPB – farinha de polpa de baru; FT – amostra controle (100% de farinha de trigo); F1 – amostra com 10% da farinha de polpa de baru; F2 – amostra com 20% da farinha de polpa de baru.

a, b, c e d - médias seguidas de mesma letra não apresentam diferença significativa entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, pode ser observado que o teor de umidade apresentado pela farinha de polpa de baru se encontra dentro do limite estabelecido pela RDC n° 12 (BRASIL, 1978), a qual enuncia que o limite máximo é de 14%. A mesma observação pode ser estendida à umidade das massas alimentícias, uma vez que a RDC n° 93 estabelece o limite máximo de 13,0% para massa alimentícia seca, a qual é caracterizada por ser submetida ao processo de secagem (BRASIL, 2000). Como as massas alimentícias desenvolvidas no presente trabalho foram secas após trefilação, são classificadas como massas secas. Os mesmos resultados não foram encontrados em alguns trabalhos que compõem a literatura (NETO *et al.*, 2016; GABRIEL PEREIRA *et al.*, 2017; PIETRO, 2016), nos quais se observa que os teores de umidade variaram de 28 a 35%. A diferença entre os resultados encontrados e os resultados obtidos por demais autores pode ser justificada pelo tipo de massa elaborada nos trabalhos, a qual apresenta característica de uma massa alimentícia fresca, que pode ou não ser submetida ao processo de secagem parcial, de forma que o produto final apresente umidade máxima de 35,0% (BRASIL, 2000).

Em relação aos teores de cinzas, observou-se que a farinha de polpa de baru apresenta teor de 4,975%, dos quais segundo Silva (2017), estão presentes potássio, cálcio, fósforo, magnésio como macrominerais. O mesmo autor destaca que em farinhas

de polpa de baru, o macromineral potássio é o que se apresenta em maior concentração (SILVA, 2017). Ainda, observa-se que as massas alimentícias com farinha de polpa de baru apresentam teores de cinzas maiores que o macarrão controle (100% de farinha de trigo), conferindo assim melhor conteúdo nutricional ao alimento.

Os números encontrados para proteína se aproximam aos determinados por Pietro (2016) para as massas alimentícias com 10 e 20 % de substituição parcial da farinha de trigo por polpa de baru, trabalho no qual observou-se 11,86 e 10,99% de proteínas, respectivamente. Ainda, ressalta-se que consumindo as massas com substituição parcial de 10 e 20% supre-se parte da necessidade diária de ingestão protéica, a qual é necessária para o crescimento, conservação e reparação de órgãos, tecidos e células (NETO *et al.*, 2016).

Para os valores de lipídeos, nota-se que as massas alimentícias desenvolvidas com farinha de polpa de baru apresentam teor acima de 3%. Assim, de acordo com a RDC 54/2012, essas não podem ser consideradas como alimentos de baixo teor lipídico, uma vez que tal classificação se restringe a alimentos com no máximo 3% de lipídeos (BRASIL, 2012).

A análise de teor de carboidratos mostrou que todos os macarrões desenvolvidos apresentaram percentuais variando de 66 a 60%, aproximadamente, para cada 100 gramas do produto. Segundo a OMS (2003), a quantidade mínima de carboidrato necessária para promover glicose às células cerebrais é estimada em 130g/ dia para adultos com idade superior a 19 anos. Assim o consumo de 100 gramas das massas desenvolvidas com farinha de polpa de baru fornece, aproximadamente, 50% das necessidades diárias. O valor de carboidratos obtido para a farinha de polpa de baru corrobora com o valor encontrado por Mendonça (2008), que foi de 58,04%. Incluso nesses 50% de carboidratos estão o amido (componente majoritário) e açúcares (SANO *et al.*, 2004).

Os teores de fibra alimentar total apresentado pelas massas alimentícias estão acima de 3%. De acordo com a Resolução nº 54 da ANVISA/ 2012 (BRASIL, 2012), um alimento sólido é considerado como fonte de fibra alimentar se apresentar em sua composição no mínimo 3%; caso apresente no mínimo 6% de fibra alimentar total pode ser classificado como um alimento com alto conteúdo de fibra alimentar. Portanto, o macarrão desenvolvido com 100% de farinha de trigo é classificado como um alimento fonte de fibra alimentar, enquanto que as massas alimentícias com substituição parcial da farinha de trigo podem ser classificadas como alimentos com alto conteúdo de fibra alimentar. Ressalta-se que as fibras solúveis são responsáveis pelo aumento da viscosidade do conteúdo gastrointestinal, retardando o esvaziamento e a difusão de nutrientes, além de tornarem mais lenta a absorção de glicose e retardarem a digestão do amido (IAL, 2008). Em contrapartida, as fibras insolúveis, como a lignina, celulose e algumas hemiceluloses, aceleram o trânsito intestinal, aumentam o peso das fezes e contribuem para a redução do risco de alguns males do cólon (NETO, 2012).

O pH apresentado pela farinha de polpa de baru corrobora com o resultado obtido por Silva (2017), onde a média de pH para a farinha de endocarpo e mesocarpo de baru seca a 60°C foi de 5,66±0,17. A constatação se estende para acidez, uma vez que obteve - se um valor de 8,108±0,125mg/ 100 g em comparação com 8,61±0,17mg/ 100g obtido por Silva (2017). A legislação brasileira não estabelece limite máximo de acidez para farinhas de frutas; porém, a RDC n° 12 estabelece um limite máximo de 3% de acidez para a farinha de trigo (BRASIL, 1978). Portanto, observa-se que a farinha de polpa de baru processada no presente trabalho apresenta caráter ácido. Os níveis de acidez de um alimento podem ser resultantes de compostos naturais presentes no alimento (FERNANDES *et al.*, 2008). Alimentos ácidos apresentam vantagens em relação à conservação, uma vez que a acidificação inibe o crescimento de microrganismos (PEREDA *et al.*, 2005). Em relação às massas alimentícias, a legislação (BRASIL, 2000) estabelece limite máximo para o parâmetro acidez, o valor de 5% (5mg/ 100g). Portanto, observou-se que os macarrões com 100% de farinha de trigo e com 10% de farinha de polpa de baru atendem ao parâmetro da legislação vigente. Ainda, a mesma Resolução não estabelece limites para os valores de pH. De acordo com a literatura, dependendo da natureza do alimento (composição química e pH), este pode ser classificado em alimentos ácidos (pH < 4,6) e aqueles de baixa acidez (pH > 4,6) (AGUIRRE; GASPARINO FILHO, 2002). Assim, as massas alimentícias podem ser consideradas como alimentos de baixa acidez.

Por fim, notou-se a redução do valor energético à medida que substituiu - se a farinha de trigo pela farinha de polpa de baru. Tal redução é resultado do aumento de fibras nas formulações desenvolvidas (PEREDA *et al.*, 2005).

3.3 Análises microbiológicas da farinha de polpa de baru e das massas alimentícias

A partir das análises microbiológicas utilizando-se os parâmetros exigidos pela RDC n° 12 (Brasil, 2001), obteve-se os resultados apresentados na Tabela 3.

Parâmetros	Limite segundo RDC N° 12	FPB	FT	F1	F2
<i>Bacillus cereus</i> (UFC/ g)	3x10 ³	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Coliformes a 45°C (NMP/ g)	10 ²	Ausente	1,000	3,000	Ausente

<i>Staphylococcus aureus</i> (UFC/ g)	· Não especificado para farinha · $5,00 \times 10^3$ para massa alimentícia	$1,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$
<i>Salmonella sp</i> (<i>Salmonella sp</i> / 25g)	Ausência	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente

Tabela 3 - Resultados das análises microbiológicas

Legenda: FPB – farinha de polpa de baru; FT – amostra controle (100% de farinha de trigo); F1 – amostra com 10% da farinha de polpa de baru; F2 – amostra com 20% da farinha de polpa de baru.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados para *Bacillus cereus* sugerem que as matérias-primas, bem como os processos utilizados para a produção da farinha de polpa de baru e das massas alimentícias não apresentam riscos à saúde dos consumidores, pois não observou-se o desenvolvimento de tal patógeno. Em relação à *Salmonella sp*, tal microrganismo é encontrado no trato gastrointestinal do homem e dos animais; sua transmissão por alimentos, bem como as enfermidades causadas é de grande preocupação da saúde pública. Portanto, os resultados encontrados são um indicativo de que as condições higiênico-sanitárias em todo o processamento das massas alimentícias desenvolvidas foram adequadas (CARDOSO; CARVALHO, 2006).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados apresentados, conclui-se que foi possível o desenvolvimento de um novo extrusado a partir da polpa de baru, uma vez que foram desenvolvidas massas alimentícias com substituição parcial de farinha de trigo pela farinha de polpa de baru; ainda, a partir da análise de fibras, observou-se que as mesmas massas alimentícias podem ser classificadas como alimentos com alto conteúdo de fibra alimentar.

Os resultados apresentados possibilitam a ampliação de aplicação da polpa de baru na indústria alimentícia e nos segmentos da agroindústria familiar (associações e cooperativas de produtores), uma vez que a amêndoa do fruto já é amplamente utilizada. Por fim, a essência da pesquisa foi integralmente alcançada, a partir dos resultados que mostraram o aproveitamento da massa residuária da polpa do baru no processo de extração da castanha.

AGRADECIMENTOS

Aos Orientadores pelo direcionamento na execução da pesquisa; IFG Goiânia e SENAI Vila Canaã por disponibilizarem laboratórios e plantas didáticas para desenvolvimento das massas alimentícias e das análises.

REFERÊNCIAS

AACC - *American Association of Cereal Chemistry. Methods of the American Association of Cereal Chemists – Method 66-20*. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists. 8 ed. 1995.

AGUIRRE, J. M.; GASPARINO FILHO, J. **Desidratação de frutas e hortaliças**. Campinas: ITAL/FUN-DEPAG, 2002. 206 p.

AOAC - *Association Of Official Analytical Chemists. Official Methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. Washington: Ed. Washington, 1997.

APHA - *American Public Health Association. Compendium of Methods for the Microbiological Examination of Foods*. Washington: American Public Health Association, 4 ed, 2001.

ATWATER, W.O.; WOODS, C. **The Chemical Composition of American Food Materials. Office of Experiment Stations**, v. 28, n. 47, 1986.

BRASIL. Resolução CNNPA nº 12, de 21 de outubro de 1978. Aprova: **Normas Técnicas Especiais relativas a Alimentos e Bebidas**. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa legis/resol/12_78_massas.htm>. Acesso em: 15 out 2021.

BRASIL. Resolução RDC n. 93, 31 de outubro de 2000. Dispõe sobre o **regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de massa alimentícia**. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa legis/resol/2000/93_00rdc.htm>. Acesso em: 15 out 2021.

BRASIL. Resolução CNNPA nº 12, de 02 de janeiro de 2001. Aprova: **Regulamento Técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos**. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa legis/resol/12_01_alimentos.htm>. Acesso em: 15 out 2021.

BRASIL Resolução RDC nº 360 de 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre o **Regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados**. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa legis/resol/2000/93_00rdc.htm>. Acesso em: 15 out 2021.

BRASIL Resolução RDC nº 54 de 12 de novembro de 2012. Dispõe sobre o **Regulamento técnico sobre informação nutricional complementar**. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/%2033880/2568070/rdc0054_12_11_2012.pdf/c5ac23fd-974e-4f2c-9fbc-48f7e0a31864>. Acesso em: 15 out 2021.

CARDOSO, T. G; CARVALHO V. M. Toxinfecção alimentar por *Salmonella* spp. **Revista Instituto de Ciências da Saúde**, v. 24, n. 2, p. 95 -101, 2006.

CARRAZA, L.; ÁVILA, J. C. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Baru**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza. 2010.

CARRAZZA, L. R. **Produção e comercialização de produtos agroextrativistas do Cerrado no PPP-**

-Ecos: avanços, limites e desafios. In: LOBO, A.; Figueiredo, I.; ANDRADE, K. (org). Sementes lançadas, frutos colhidos: o Programa de Pequenos Projetos Ecosociais. Brasília: ISPN, 2010. p.151.

CAVALCANTI, R. B.; CARDINOT, G.; GEOTTO, P.; PINHEIRO, R. S. 2012. **Cerrado.** In: SCARANO, F. R.; SANTOS, I.; MARTINS, A. C. I.; SILVA, J. M. C.; GUIMARÃES, A.; MITTERMEIER, R. A. *Biomias brasileiros: Retratos de um país rural.* Rio de Janeiro: Conservação Internacional, 2012, 304 p.

CRUZ, K. S.; SILVA, M. A.; FREITAS, O.; NEVES, V. A. *Partial characterization of proteins from baru (*Dipteryx alata* Vog) seeds.* **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, p 2006-2012, 2011.

FERNANDES, A. F.; PEREIRA, J.; GERMANI, R.; OIANO-NETO, J. Efeito da substituição parcial da farinha de trigo por farinha de casca de batata (*Solanum tuberosum* Lineu). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 56-65, 2008.

FREITAS, C. S.; ANTONIASSI, R.; SILVA, T. S.; FELBERG, I. **Coletânea de Métodos Analíticos para Determinação de Fibra.** Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos. 2011. 37p.

GUERREIRO, L. **Dossiê técnico.** Rio de Janeiro: Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, 2006.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** São Paulo: Instituto Adolfo Lutz. 1 ed, 2008.

ISO. **Microbiology of food and animal feeding stuffs – Horizontal method for the enumeration of presumptive *Bacillus cereus* – Colony-count technique at 30°C – Method ISO 6579.** International Organization for Standardization. Switzerland, 2002.

ISO. **Microbiology of food and animal feeding stuffs – Horizontal method for the enumeration of presumptive *Bacillus cereus* – Colony-count technique at 30°C – Method ISO 7932.** International Organization for Standardization. Switzerland, 2004.

KLINK, C. A.; MACHADO, R. B. A conservação do Cerrado brasileiro. **Megadiversidade**, v. 1, n. 1, 2005.

LEFB. **Lista de espécies da Flora do Brasil.** Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: < <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/listaBrasil>>. Acesso em: 21 nov 2021.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. **Fundamentos de metodologia científica.** 8. ed. São Paulo: Atlas. 2017

MARTINS, B. A. **Desenvolvimento tecnológico para o aprimoramento do processamento de polpa e amêndoa do baru.** Dissertação de doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo. 2010.

MENDONÇA, A. L. **Avaliação cinética de comportamento de componentes do baru (*Dipteryx alata* Vog.) para estudo da vida de prateleira da polpa do fruto.** Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

NETO, A. A. C. **Desenvolvimento de massa alimentícia mista de farinhas de trigo e mesocarpo de babaçu (*Orbignya* sp.).** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2012.

NETO, A. A. C.; SOARES, J. P.; PEREIRA, C. T. M.; GOMES, M. S. S. O.; SABAA-SRUR, A. U. O. Utilização de farinha de mesocarpo de babaçu de massa alimentícia fresca tipo talharim. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 7, n. 1, p. 105-115, 2016.

NETO, U. B.; AGUIAR, J. P.; SOUZA, F. C.; LEITÃO, B. **Elaboração e caracterização do macarrão caseiro enriquecido com farinha de casca da pupunha (*Bactris gasipaes* KUNTH).** In: Congresso de Iniciação Científica PIBIC/ CNPQ, 2, 2013, Manaus. Anal. Manaus: UFAM, 2013.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Manual das necessidades nutricionais humanas.** São

Paulo: Atheneu, 2003. 69 p.

PEREDA, J. A. O.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUI-LLÓN, G. D. G. de F.; PERALES, L. de la. H.; CORTECERO, M. D. S. **Tecnología de Alimentos**. v 1, Porto Alegre: Artmed, 2005. 294 p.

PEREIRA, G. S. L.; BRAGA, R. N.; SOUZA, H. F.; OLIVEIRA, M. L. P.; LIMA, J. P.; VEI-RA, C. R. Análises físico-químicas e tecnológicas em massa alimentícia fresca incorporada de farinha de coquinho-azedo (*Butia capitata*). **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 1-5, 2017.

PEREIRA, A. S.; SHITSUKA, D. M.; PARREIRA, F. J.; SHITSUKA, R. **Metodologia da pesquisa científica**. 1. ed. Santa Maria: NTE. 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/115824/Lic_Computacao_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1>. Acesso em: 15 out 2021.

PIETRO, A. S. **Elaboração de massa alimentícia mista fresca tipo macarrão com substituição parcial da farinha de trigo por polpa de baru (*Dipteryx alata* Vog.) da região centro-sul de Mato Grosso e sua caracterização físico-química e potencial antioxidante**. Dissertação de Mestrado – Instituto Federal de Mato Grosso Campus Cuiabá, 2016.

ROCHA, L. S.; CARDOSO - SANTIAGO, R. A. Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipteryx alata* Vog.) na elaboração de pães. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 820-825, 2009.

SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F.; BRITO, M. A. **Baru: biologia e uso**. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2004, 52 p.

SCARIOT, A.; SOUZA-SILVA, J. C.; FELFILI, J. M. **Cerrado: ecologia, biodiversidade e conservação**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005, 439 p.

SILVA, D. V. **Propriedades nutricionais, físicas, químicas e tecnológicas funcionais das farinhas de baru (*Dipteryx alata* Vogel) em função de diferentes condições de secagem do fruto**. Dissertação de Mestrado – Instituto Federal de Goiás Campus Rio Verde, Rio Verde, 2017.

SILVA, R. F. da; ASCHERI, J. L. R.; PEREIRA, R. G. F. A.; MODESTA, R. C. D.; Aceitabilidade de biscoitos e bolos à base de arroz com café extrusados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 815-819, 2009.

SILVA, D. S.; SILVA, J. A.; JUNQUEIRA, N. T. V.; ANDRADE, L. R. M. **Frutos do Cerrado**. EMBRAPA Informação Tecnológica: Brasília, 2001, 178 p.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M. A.; PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, n. 2, p. 113-117, 2001.

TEIXEIRA, E.; MEINERT, E.; BARBETTA, P. A. **Análise sensorial de alimentos**. Florianópolis: UFSC. 1987. 180p.

VERA, R.; JUNIOR, M. S. S.; NAVES, R. V.; SOUZA, E. R. B.; FERNANDES, E. P.; CALIARI, M.; LE-ANDRO, W. M. Características químicas de amêndoas de barueiros (*Dipteryx alata* Vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 1, p. 112-118, 2009.

WWF. **Mapa de abrangência do Cerrado brasileiro**. Disponível em: <http://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/questoes_ambientais/biomas/bioma_cerrado/mapa_bioma_cerrado/>. Acesso em: 21 nov 2021.

CAPÍTULO 8

MICRO-ORGANISMOS FERMENTADORES DE PENTOSSES: PRODUÇÃO DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO

Data de aceite: 01/05/2022

Myrlene de Oliveira Ottone

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis
Diamantina – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/1437872928324349>

Lílian de Araújo Pantoja

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Instituto de Ciência e Tecnologia
Diamantina – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/3520952923881672>
<https://orcid.org/0000-0001-8816-3282>

Alexandre Soares dos Santos

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Departamento de Ciências Básicas
Diamantina – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/5728597199020574>
<https://orcid.org/0000-0003-2417-8084>

RESUMO: Micro-organismos fermentadores de pentose formam um grupo heterogêneo de espécies microbianas com aplicação potencial em indústrias de base biotecnológica. Para a indústria do etanol de 2ª geração esses micro-organismos representam a possibilidade de aumentar entre 20% e 50% a produtividade do etanol a partir da mesma tonelagem de biomassa lignocelulósica processada. A disseminação do conhecimento sobre a evolução das pesquisas com micro-

organismos fermentadores de pentoses coopera para a construção e consolidação da cadeia de produção de bioetanol lignocelulósico. Nesta revisão da literatura científica, destacam-se a cronologia dos estudos sobre micro-organismos fermentadores de pentose desde os anos 50; seu metabolismo peculiar; as estratégias empregadas para contornar a presença de inibidores nos hidrolisados lignocelulósicos; e a importância de fatores físico, químicos e nutricionais que condicionam a eficiência do processo fermentativo.

PALAVRAS-CHAVE: Biocombustíveis, Bioetanol, Xilose, Arabinose, Fermentação alcoólica.

ABSTRACT: Pentose fermenting microorganisms are a heterogeneous group of microbial species with potential application in biotechnology-based industries. For the 2nd generation ethanol industry, these microorganisms represent the possibility to increasing ethanol productivity between 20% and 50% from the same ton of processed lignocellulosic raw-material. The dissemination of knowledge about the evolution of research with pentose fermenting microorganisms cooperates for the construction and consolidation of the lignocellulosic bioethanol production chain. In this review of the scientific literature are addressed the chronology of studies on pentose fermenting microorganisms since the 1950s, its peculiar metabolism, the strategies used to circumvent the presence of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates and the importance of physical, chemical and nutritional factors that affect the efficiency of the fermentation process.

KEYWORDS: Biofuel, Bioethanol, Xylose, Arabinose, Bioethanol, Alcoholic fermentation.

1 | INTRODUÇÃO

Etanol lignocelulósico é aquele proveniente da conversão bioquímica de açúcares recuperados de celulose e hemicelulose presentes em qualquer biomassa vegetal. O etanol lignocelulósico é considerado um biocombustível avançado, pois reduz significativamente as emissões de gases do efeito estufa se comparado aos combustíveis fósseis; não compete com a produção de alimentos; e, ainda, pode influenciar de forma positiva a economia agroindustrial ao agregar valor a resíduos agrícolas e florestais (LIU *et al.*, 2020).

A consolidação do uso do etanol lignocelulósico ainda é comprometida por obstáculos técnicos e econômicos associados, principalmente, à dificuldade com o processamento e pretratamento das biomassas vegetais heterogêneas; ao custo da sacarificação enzimática da celulose; e às limitações da conversão microbiana das pentoses, originadas da hidrólise da fração hemicelulósica, em etanol (TOOR *et al.*, 2020).

Na literatura são poucos os relatos de micro-organismos que apresentam a capacidade de converter eficientemente as pentoses provenientes do pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas em etanol. A levedura da espécie *Sheffersomyces (Pichia) stipitis* é o micro-organismo mais estudado para a conversão de pentoses em etanol. Entretanto, essa espécie é susceptível à toxicidade dos hidrolisados hemicelulósicos e possui baixa tolerância a concentrações elevadas de etanol, o que compromete o rendimento da fermentação alcoólica.

Neste cenário, para que ocorra consolidação da produção de etanol lignocelulósico, também chamado etanol de segunda geração ou etanol 2G, é relevante que avancem as pesquisas sobre micro-organismos capazes de fermentar açúcares de cinco carbonos e que sejam, ao mesmo tempo, resistentes aos compostos tóxicos presentes no hidrolisado hemicelulósico e, também, capazes de suportar o estresse físico, químico e a competição microbiana encontrada em condições industriais de fermentação.

2 | MICRO-ORGANISMOS FERMENTADORES DE PENTOSAS: BREVE HISTÓRICO

Um dos primeiros relatos sobre micro-organismos fermentadores de pentoses surgiu no início dos anos 20 com a descrição de um fungo filamentosso capaz de transformar xilose e arabinose em etanol, o *Fusarium oxysporum lini* (WHITE *et al.*, 1928). Nessa mesma década, Peterson *et al.* (1929) relataram pela primeira vez a aplicação de uma bactéria, *Lactobacillus peytoaceticus*, na produção de etanol utilizando xilose como fonte de carbono. A descoberta dessa habilidade incentivou a investigação de outras bactérias, fungos filamentosos e leveduras com a mesma capacidade de bioconversão (MCMILLAN *et al.*, 1993). Nas décadas de 60 a 90 deste mesmo século, as investigações em torno dos micro-organismos fermentadores de pentoses resultaram no registro de novos fungos

filamentosos, sendo estes pertencentes aos gêneros *Fusarium*, *Monilia*, *Mucor*, *Neurospora*, *Paecilomyces*, *Polyporus* e *Rhizopus* (GONG *et al.*, 1979; KRULL *et al.*, 1980; GONG *et al.*, 1981; UENG *et al.*, 1982). Além destes, no início dos anos 80, novas espécies de bactérias fermentadoras de pentoses foram descritas, tais como, as mesofílicas, pertencentes aos gêneros *Aerobacter*, *Aeromonas*, *Bacillus*, *Bacteroides*, *Erwinia* e *Klebsiella* e, as termofílicas, dos gêneros *Clostridium* e *Thermoanaerobacter* (WIEGEL *et al.*, 1981). Nesse mesmo período, Scherneider *et al.* (1981) descobriram a habilidade de conversão da xilose em etanol pela linhagem *Pachysolen tannophilus*, sendo este o primeiro relato de uma levedura capaz de fermentar pentoses. Três anos após, outra levedura capaz de metabolizar xilose foi descrita por Toivola *et al.* (1984), a espécie *Pichia stipitis*, renomeada recentemente como *Sheffersomyces stipitis* (KURTZMAN *et al.*, 2010). Essa espécie foi isolada originalmente de larvas pertencentes a diferentes gêneros de besouros da família Scarabaeidae, bem como de dípteras da família Asilidae presentes em troncos de árvores em decomposição (PIGNAL *et al.*, 1967).

Na década de 1980, diante dos relatos das baixas taxas de conversão de pentoses a etanol pelos fungos filamentosos e bactérias até então avaliados, os estudos se concentraram em torno das leveduras (UENG *et al.*, 1982). A partir desta década, novos gêneros de leveduras fermentadoras de pentose foram reveladas, tais como *Brettanomyces*, *Candida*, *Clavispora*, *Kluyveromyces* e *Schizosaccharomyces* (MCMILLAN *et al.*, 1993; TOIVOLA *et al.*, 1984).

Em meados dos anos 1980, a indústria despertou para a importância desse processo de bioconversão e incentivou a busca por conhecimentos sobre as vias metabólicas e mecanismos de transporte celular envolvidas no processo de produção de etanol (JEFFRIES, 1985; MAGEE *et al.*, 1985; MANDERSON *et al.*, 1987; SKOOG *et al.*, 1988; SCHNEIDER *et al.*, 1989). A compreensão desse metabolismo e do transporte das pentoses para o interior das células microbianas instigaram os pesquisadores nos anos 90 a desenvolver micro-organismos capazes de fermentar pentoses se valendo de ferramentas de engenharia genética (LAWFORD *et al.*, 1991; POSNO *et al.*, 1991; OLSSON *et al.*, 1992). Esses ensaios foram fundamentados principalmente pela transferência dos genes descobertos em micro-organismos silvestres fermentadores de pentoses para micro-organismos de uso industrial, como a espécie *Saccharomyces cerevisiae*, que embora consagrada por seu uso em usinas alcooleiras não possui a capacidade natural de transformar pentoses em etanol (CHIANG *et al.*, 1981; MORARD *et al.*, 2019). O avanço do conhecimento dos genes reponsáveis pela conversão de xilose a etanol evidenciaram enzimas chave, como a xilose desidrogenase, a xilitol desidrogenase, a xilose isomerase, e transportadores de membrana que permitem a entrada de pentoses no citoplasma (SCHNEIDER *et al.*, 1989; LAWFORD *et al.*, 1991; POSNO *et al.*, 1991; OLSSON *et al.*, 1992; CHIANG *et al.*, 1981; SARTHY *et al.*, 1998; MORARD *et al.*, 2019).

Nos anos 2000, novas linhagens naturalmente capazes de fermentar pentoses

foram descritas, tais como *Spathaspora passalidarum* (NGUYEN *et al.*, 2006; HOU, 2012) e *Spathaspora arboriae* (CADETE *et al.*, 2009; CUNHA-PEREIRA *et al.*, 2011), isoladas de besouro da espécie *Odontotaenius disjunctus* em Louisiana, nos EUA, e de madeira em decomposição provenientes da Mata Atlântica e do Cerrado Brasileiro, respectivamente. Ainda neste período, vários pesquisadores descreveram outras espécies com a habilidade de fermentar pentoses para produção de etanol, tais como *Kluyveromyces marxianis*, *Candida subhashii*, *Dekkera bruxellensis*, *Ambrosiozuma monóspora*, *Hansenula polymorpha*, *Spathaspora brasiliensis*, *Spathaspora sushii*, *Spathaspora roraimanensis*, *Spathaspora xylofermentans*, *Neurospora crassa*, *Meyerozuma caribbica*, *Candida guilliermonatii*, *Candida tropicalis*, *Candida intermedia*, *Candida saraburiensis*, *Candida prachuapensis*, *Pichia terricola*, *Trichosporan Mycotoxinivorans*, *Galactomyces geotrichum* e *Candida akabanensis* (RYABOVA *et al.*, 2003; DMYTRUK *et al.*, 2008; GALAFASSI *et al.*, 2011; NITIYON *et al.*, 2011; RODRUSSAMEE *et al.*, 2011; VERHO *et al.*, 2011; WATANABE *et al.*, 2012; CADETE *et al.*, 2013; DOGARIS *et al.*, 2013; LORLIAM *et al.*, 2013; KALHORINIA *et al.*, 2014; SUKPIPAT *et al.*, 2017; MATOS *et al.*, 2017; VALINHAS *et al.*, 2018). Nesta mesma década, Barbosa (2017) fez o primeiro relato na literatura da espécie *Sporothrix schenckii*, anteriormente mencionada apenas como causadora de doença, como sendo capaz de converter xilose em bioetanol.

Dentre as leveduras nativas estudadas até aqui a espécie *Sheffersomyces stipitis* tem sido mencionada como a de maior habilidade em fermentar xilose a etanol com alto rendimento (RUCHALA *et al.*, 2020; GEHLOT *et al.*, 2022). Essa levedura, além de utilizar a xilose tem a capacidade de usar também a glicose, os dois principais monossacarídeos provenientes da hidrólise de material lignocelulósico (MUSO CACHUMBA *et al.*, 2019; PHAM *et al.*, 2020). Todavia, cabe rassaltar sua baixa tolerância ao etanol e inabilidade de crescer em condições de anaerobiose, fato que constitui um dos gargalos da cadeia de produção do etanol lignocelulósico (RUCHALA *et al.*, 2020).

3 | METABOLISMO NAS LEVEDURAS FERMENTADORAS DE PENTOSSES

Fermentação alcoólica é o nome dado ao processo metabólico no qual a energia e o etanol são produzidos por meio da oxidação parcial de compostos orgânicos, geralmente açúcares, utilizando outros compostos orgânicos como doadores e aceptores de elétrons (WOLFE, 2015). Os processos fermentativos para a obtenção de etanol a partir de hexoses são bem conhecidos (CHANDEL *et al.*, 2011). Todavia, o conhecimento sobre o metabolismo dos micro-organismos capazes de converter pentoses a etanol ainda é pouco difundido ou ainda não completamente elucidado (JUGWANTH *et al.*, 2020). O interesse econômico no desenvolvimento de processos para a conversão de pentoses presentes em biomassas lignocelulósicas em combustíveis e outros produtos químicos continua motivando a prospecção e estudos com novos micro-organismos (VERAS *et al.*, 2019).

A D-xilose ($C_5H_{10}O_5$) é uma das principais unidades monossacarídicas que compoem as hemiceluloses e a mais abundante pentose encontrada nos vegetais (JUGWANTH *et al.*, 2020; LACHKE, 2002; MAURYA *et al.*, 2015). Os processos hidrolíticos para a obtenção de D-xilose a partir de biomassas lignocelulósicas utilizam catalisadores que podem ser ácidos, álcalis, enzimas e água subcrítica ou supercrítica (CHENG *et al.*, 2020).

A L-arabinose é outra pentose presente na fração hemicelulósica de biomassas vegetais, todavia existe em proporção menor que a D-xilose (JEONG *et al.*, 2020). Esse açúcar, se convertido a etanol, contribui também para o rendimento geral do processo fermentativo (BETTIGA *et al.*, 2009; YE *et al.*, 2019). A L-arabinose é um monossacarídeo de baixa caloria obtido principalmente por hidrólise química ou enzimática da hemicelulose (BETTIGA *et al.*, 2009).

Nos micro-organismos, o transporte de monossacarídeos para o citoplasma celular consiste em etapa preliminar ao metabolismo das pentoses e pode ocorrer por dois diferentes sistemas de transportes (KILIAN *et al.*, 1988). Um deles utiliza a difusão facilitada e conta com auxílio de canais proteicos de membrana que permitem a passagem do açúcar a favor de um gradiente de concentração (KILIAN *et al.*, 1988; FONSECA *et al.*, 2007); o outro, utiliza sistemas de cotransporte com prótons de alta afinidade (co-transporte H^+ /açúcar) (SPENCER-MARTINS, 1994; STAMBUK *et al.*, 2000; HAHN-HÄGERDAL *et al.*, 2007) em que açúcares, juntamente com prótons, atravessam a membrana plasmática na mesma direção (simporte) ou em direção contrária (antiporte) (KILIAN *et al.*, 1988; BALDWIN, 2000; KHANSUWAN, 2000).

A entrada de pentoses nas principais vias metabólicas que levam à formação de etanol passa por sua transformação em D-xilulose. Em bactérias e em alguns poucos fungos, a D-xilose é transformada em D-xilulose em uma única etapa reacional (Figura 1-A), catalisada pela enzima Xilose Isomerase (XI) (KARHUMAA *et al.*, 2007; BRAT *et al.*, 2009; DEMEKE *et al.*, 2013). Embora a enzima Xilose Isomerase seja encontrada principalmente em bactérias, algumas espécies de fungos também a possuem (BRUINENBERG *et al.*, 1984; LACHKE, 2002; TANIMURA *et al.*, 2012) tais como *Neurospora crassa* (RAWAT *et al.*, 1996), *Malbranchea pulchella* (BANERJEE *et al.*, 1994), *Candida utilis* (VONGSUVANLER, 1988) e *Candida boidinii* (VONGSUVANLER, 1988). Já para a maioria dos fungos filamentosos e leveduras, essa transformação acontece em duas etapas reacionais (WOHLBACH *et al.*, 2011; CAMPOS *et al.*, 2017; BONAN *et al.*, 2020; SELIM *et al.*, 2020). A D-xilose é convertida em xilitol, numa reação de redução, catalisada pela Xilose Redutase (XR) NAD(P)H dependente e, posteriormente, ocorre a oxidação do xilitol a D-xilulose por ação da enzima Xilitol Desidrogenase (XDH) NAD⁺ dependente (Figura 1-B e 1-C) (RIZZI *et al.*, 1988; JEFFRIES *et al.*, 2006; WATANABE *et al.*, 2007; MOYSÉS *et al.*, 2016). Finalmente, nos dois casos, a D-xilulose acessa a via das pentoses-fosfato como D-xilulose-5-fosfato por ação da Xilulocinase (XK) que utiliza ATP como fonte de fosfato e energia.

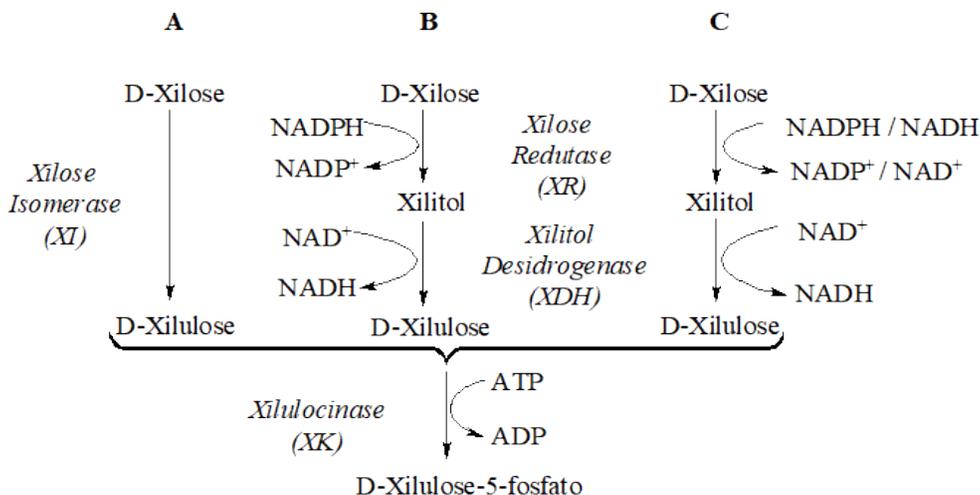


Figura 1. Vias de conversão de D-xilose em D-xilulose-5-fosfato. A- via típica encontrada em bactérias; B- rota encontrada em fungos/leveduras, em que a Xilose Redutase apresenta especificidade por NADPH; C- rota encontrada em fungos/leveduras que possuem Xilose Redutase com dupla afinidade (NADPH e NADH) e preferência variável, ou que apresentam duas ou mais XR com especificidades diferentes (NADPH ou NADH).

A conversão de L-arabinose em xilulose-5-fosfato ocorre de forma semelhante à via de metabolização da xilose, ou seja, também pode seguir uma via oxidorreductiva (Figura 2-A) ou uma via de isomerização (Figura 2-B) (BETTIGA *et al.*, 2009; YE *et al.*, 2019; KILIAN *et al.*, 1988; FONSECA *et al.*, 2007; KUYPER *et al.*, 2013). A via oxidorreductiva é utilizada principalmente por fungos e a via da isomerase, por bactérias (LI *et al.*, 2019). A via oxidorreductiva, na maioria dos fungos, converte naturalmente L-arabinose em L-arabitol através da reação de redução catalisada pela enzima Aldose Redutase (AR) que é dependente do cofator NADPH. Em seguida ocorre a oxidação do L-arabitol em L-xilulose por ação da enzima L-Arabitol-4-Desidrogenase (LAD), dependente de NAD⁺. A L-xilulose é então convertida pela enzima Xilose Redutase (LXR) em xilitol, que logo é oxidado a D-xilulose por ação da enzima Xilitol Desidrogenase (XDH) (HAHN-HÄGERDAL *et al.*, 2007; YE *et al.*, 2019). Essas conversões são estritamente dependentes de cofatores NADPH e NAD⁺ (YE *et al.*, 2019). A D-xilulose é fosforilada por ação da enzima Xilulocinase a xilulose-5-fosfato (XK) (HAHN-HÄGERDAL *et al.*, 2007) e incorporada a via das pentoses fosfato. A via da isomerase ocorre em bactérias a partir da conversão do açúcar L-arabinose em xilulose-5-fosfato (SILVA *et al.*, 2020). Essa conversão ocorre em três etapas. A L-arabinose é convertida em L-ribulose por ação da enzima L-Arabinose Isomerase (AI), depois a L-ribulose é convertida em L-ribulose-5-fosfato pela enzima L-Ribulocinase (RC) e, na sequência, a L-ribulose-5-fosfato é convertida em a D-xilulose-5-fosfato por uma reação de epimerização (RFE), dando início a via pentoses fosfato não oxidativa (Figura 3) (ANDERSON, 1962; BALDWIN, 2000; YE *et al.*, 2019).

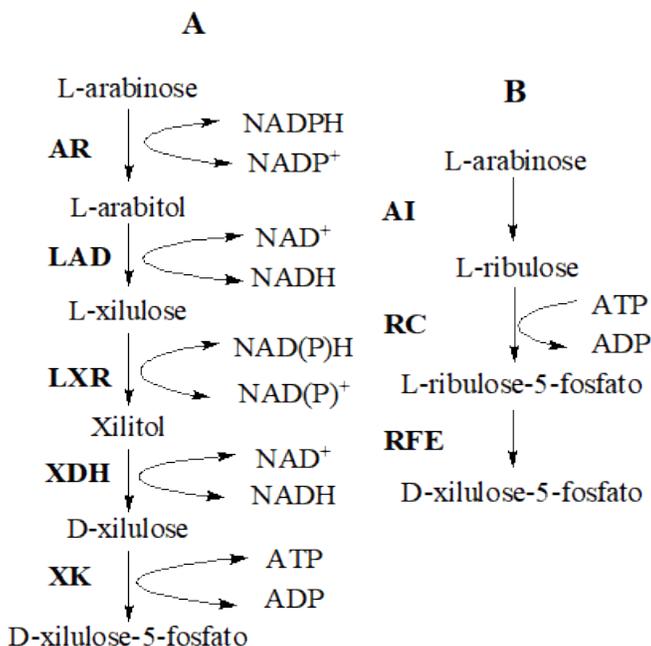


Figura 2. Reações de conversão de L-arabinose em D-xilulose-5-fosfato. A- Via encontrada em fungos; B- Via encontrada em bactérias.

AR - L-Arabinose (aldose) Redutase NADPH dependente; LAD- L-Arabitolol 4-Desidrogenase NAD⁺ dependente; LXR- L-Xilulose Redutase NAD(P)H dependente; XDH- Xilose Desidrogenase NAD⁺ dependente; XK- Xilulose Cinase; AI- L-Arabinose Isomerase; RC- Ribulocinase; RFE- Ribulose-5-Fosfato-4-Epimerase.

A partir da xilulose-5-fosfato resultante das conversões da D-xilose e L- arabinose, quer em fungos quer em bactérias, ingressa-se na etapa não oxidativa da via das pentoses fosfato, como descrito a seguir (Figura 3): a xilulose-5-fosfato, um intermediário da via da pentose fosfato, é convertida em ribulose-5-fosfato por ação da enzima ribulose-5-fosfato-3-epimerase e, por ação da enzima ribose-5-fosfato isomerase, é convertida em ribose-5-fosfato. A ribose-5-fosfato e a xilulose-5-fosfato são convertidas em gliceraldeído-3-fosfato e sedoheptulose-7-fosfato por ação da transcetolase e posteriormente metabolizadas pela enzima transaldolase em eritrose-4-fosfato e frutose-6-fosfato. A eritrose-4-fosfato e xilulose-5-fosfato são convertidas ainda, em gliceraldeído-3-fosfato e frutose-6-fosfato por ação da enzima transcetolase.

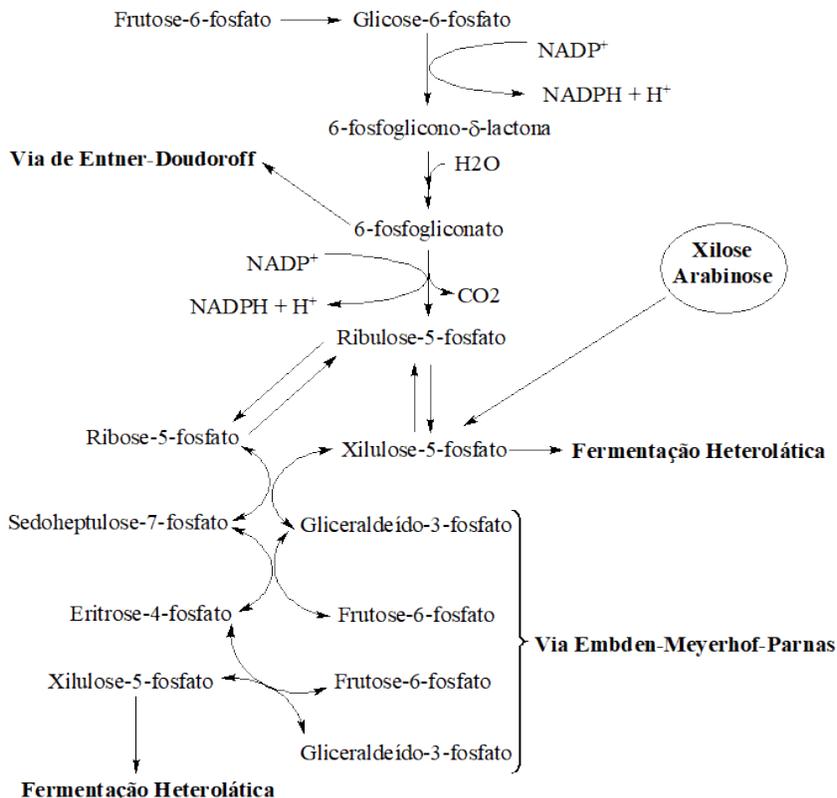


Figura 3. Via das Pentoses-fosfato e sua conexão com o metabolismo fermentativo de açúcares.

As pentoses, transformadas em intermediários da via das pentoses-fosfato (Figura 3), quer na forma de xilulose-5-fosfato ou, mais adiante, como gliceraldeído-3-fosfato e frutose-6-fosfato, seguirão por vias que as conduzirão à formação do etanol em espécies microbianas que reúnem as condições metabólicas adequadas. Alguns fungos e a maioria das bactérias também sintetizarão, em maior ou menor escala, ácido acético, ácido láctico, ácido butírico, ácido fórmico, glicerol, 1,2-propanodiol, 2,3-butanodiol, acetona, isopropanol, n-butanol e/ou succinato a partir de pentoses (ROSENBERG, 1980; MCMILLAN, 1993; ISERN *et al.*, 2013; OURIQUE *et al.*, 2020).

Existem, entre os micro-organismos, três principais vias metabólicas responsáveis pela dissimilação de açúcares que, eventualmente, conduzirão a produção de etanol: a) a via de Embden-Meyerhof-Parnas (EMP), usada por alguns procariotos e pela maioria dos eucariotos, incluindo as leveduras *Saccharomyces cerevisiae* e *Scheffersomyces stipitis*; b) a via Heterolítica ou da Fosfocetolase (PPK), comumente encontrada em bactérias ácido-láticas do gênero *Leuconostoc*, *Lactobacillus* e *Oenococcus*; e c) a via de Entner-Doudoroff (ED), associada ao metabolismo oxidativo de algumas bactérias Gram-negativas do gênero *Rhizobium*, *Pseudomonas* e *Agrobacterium*, por exemplo, e que encontra na espécie

Zymomonas mobilis é a única representante que a utiliza em anaerobiose para produção de etanol (SANTOS *et al.*, 2021). Essas vias metabólicas ocorrem de forma exclusiva ou combinada, em espécies microbianas diferentes. Além do etanol, essas rotas metabólicas dão origem a vários outros produtos. Por esse motivo o rendimento alcoólico varia muito entre as vias metabólicas de que cada espécie utiliza e também varia com o tipo de açúcar utilizado e as demais condições do bioprocessamento. A via de Embden-Meyerhof-Parnas (Figura 4) é a via mais recorrente nos micro-organismos fermentadores de pentoses. E não há relato de produção de etanol por fermentação de pentoses em bactérias selvagens que utilizam exclusivamente a via de Entner-Doudoroff para dissimilar açúcares.

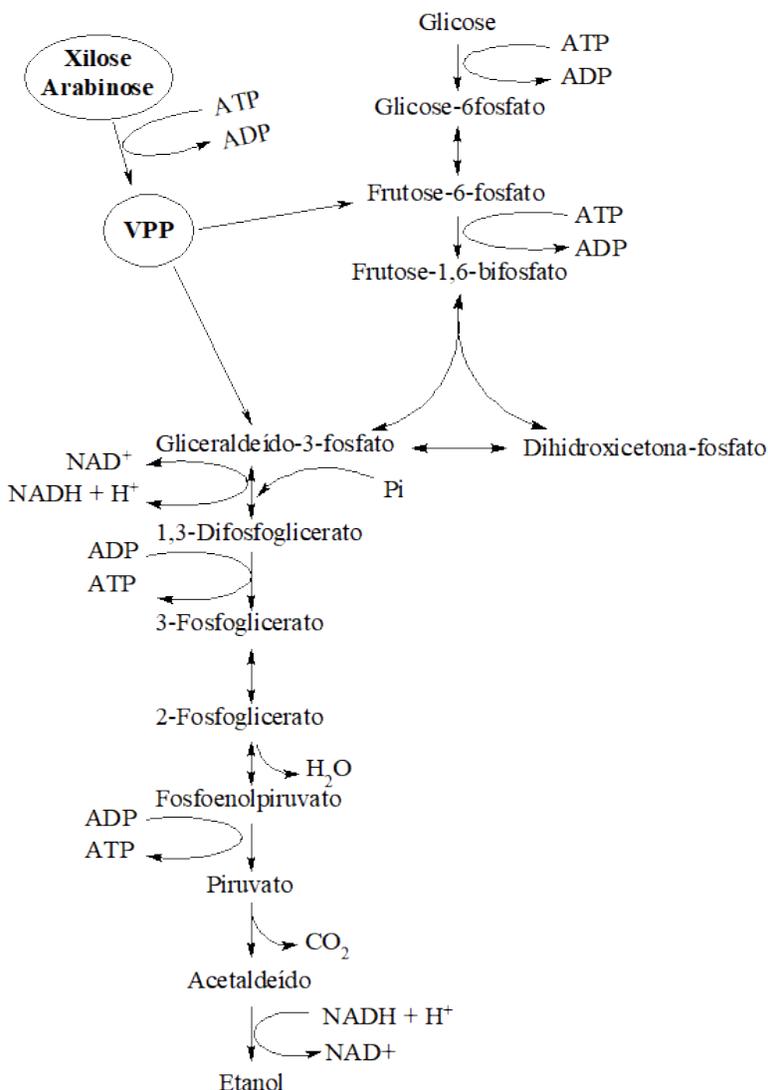


Figura 4. Via de Embden-Meyerhof-Parnas e Fermentação alcoólica, integradas com a assimilação de pentoses.

Veras *et al.* (2019) reportam que em ensaios enzimáticos para xilose redutase em espécies de leveduras como *Sheffersomyces stipitis*, *Spathaspora arborariae* e *Spathaspora passalidarum* observaram que há uma maior atividade enzimática na presença do cofator NADH/NAD⁺ promovendo assim, uma melhoria na produção de etanol de xilose. De acordo com Fonseca *et al.* (2007) e Jeong *et al.* (2020) na conversão de L-arabinose em etanol existe a necessidade de superar o duplo equilíbrio de cofatores encontrados nas etapas da via oxidorrredutiva do sistema de metabolização da L-arabinose. Estes autores reportam, ainda, que para converter a L-arabinose em etanol é necessário que o micro-organismo supere a dinâmica dos cofatores da via oxidorrredutiva, fato este que, provavelmente, se constitua na maior dificuldade de encontrar linhagens naturais capaz de apresentar esta habilidade. Os monômeros de D-arabinose e L-arabinose ocorrem em baixas quantidades na natureza, fato que pode justificar quantidades baixas de cepas microbianas nativas capazes de metabolizar a L-arabinose.

Ao longo dos anos, novas técnicas capazes de estimular o metabolismo das pentoses vêm sendo relatadas (O'BRIEN *et al.*, 2015; PLUSKAL *et al.*, 2016). Dentre estas se destacam aquelas capazes de estimar o fluxo metabólico intracelular e identificar algumas características biológicas, tais como as reações limitantes do metabolismo e as vias metabólicas mais ativas (O'BRIEN *et al.*, 2015; PLUSKAL *et al.*, 2016). Neste sentido, Campos *et al.* (2017) estudando a levedura *Spathaspora arborariae* relataram que a técnica de cromatografia líquida de ultra-eficiência (UHPLC) acoplada a espectrometria de massa proporcionou estabelecer um protocolo metabolômico. Esses autores afirmam que esse novo protocolo pode ser aplicado para outras espécies de leveduras, e, que, os dados gerados, podem ser usados para identificar etapas limitantes no metabolismo da xilose.

4 | INIBIDORES NA FERMENTAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Um evento colateral do pré-tratamento do material lignocelulósico para a remoção da lignina e hemicelulose, polímeros que recobrem a celulose, é a formação de compostos tóxicos para as leveduras ou inibidores fermentativos que afetam a produção do bioetanol lignocelulósico (MUSSATTO, ROBERTO, 2004; JÖNSSON *et al.*, 2016; PANDEY *et al.*, 2022). A formação e a concentração de tais compostos inibidores no hidrolisado varia em função da matéria-prima e da severidade do pré-tratamento utilizado (JÖNSSON *et al.*, 2013; KO *et al.*, 2015; KLINKE *et al.*, 2004). Temperatura, tempo, pressão e pH aplicados no pré-tratamento são os principais fatores na geração dos compostos inibidores (KLINKE *et al.*, 2004; PALMQVIST, HAHN-HÄGERDAL 2000). De acordo com Mussatto; Roberto (2004) as substâncias inibidoras formadas durante o pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas funcionam sinérgicamente sobre os micro-organismos, resultando em

inibição da conversão dos açúcares presentes no hidrolisado lignocelulósico em etanol. Os compostos inibidores celulares podem ser divididos em três grupos principais: os derivados de furanos, os ácidos alifáticos e os compostos fenólicos (ZABED *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2020).

Os derivados furanos são compostos provenientes da desidratação dos monossacarídeos liberados durante o pré-tratamento hidrolítico do material lignocelulósico em condições de alta temperatura e na presença de catalisadores ácidos. Os principais derivados de furanos gerados são o furfural, formado pela desidratação de pentoses, e o 5-hidroximetil-furfural (HMF), derivado da desidratação de hexoses (MCKILLIP *et al.*, 2002). O HMF é considerado um composto com menor toxicidade que o furfural e está presente em menor concentração nos hidrolisados hemicelulósicos (SUN *et al.*, 2011). Os derivados de furanos afetam a via glicolítica pela inibição de desidrogenases, tais como a álcool desidrogenase, a aldeído desidrogenase e a piruvato desidrogenase (VAN DER POL *et al.*, 2014).

Ácidos alifáticos, como o ácido acético, formado pela deacetilação da hemicelulose, e os ácidos fórmico e levulínico, produtos da decomposição do HMF (CASEY *et al.*, 2010) afetam a membrana celular microbiana e diminuem seu pH interno, aumentando a pressão de turgor e, por consequência, causando lise celular (HASUNUMA, KONDO, 2012). A forma não dissociada do ácido acético pode penetrar, por difusão simples, na membrana plasmática das células ocasionando alteração na síntese de diversas proteínas (CASAL *et al.*, 1998) e ainda, promover a fragmentação do DNA (MATSUSHIKA, SAWAYAMA 2012). A formação do ácido acético durante o pré-tratamento com ácidos inorgânicos ou por auto-hidrólise em temperaturas elevadas, não pode ser evitada, no entanto, processos conduzidos com pH em torno de 5 ou 6 minimizam os efeitos inibitórios desse ácido orgânico (LEE *et al.*, 2011; CASEY *et al.*, 2010). Outra ação que pode contribuir para minimizar os efeitos do ácido acético seria a adição de compostos neutralizantes, como hidróxidos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos (ROQUE *et al.*, 2019).

Os compostos fenólicos são formados principalmente a partir da depolimerização da lignina que, mesmo quando em baixas concentrações, são mais citotóxicos que o furfural e o HMF para a célula (SHI *et al.*, 2020). O tempo e a temperatura do processo de pré-tratamento são os principais fatores que influenciam na sua formação (MCKILLIP *et al.*, 2002). Em temperaturas inferiores a 180°C, a concentração desses compostos é considerada negligenciável, mesmo na presença de ácidos e ou bases (PALMQVIST, HAHN-HÄGERDAL, 2000). De acordo com Oliveira *et al.* (2017) os compostos fenólicos com menor peso molecular (fenol, guaiacol e syringol) são os mais tóxicos para os micro-organismos quando comparados aos compostos de maior peso molecular (álcool p-coumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico) e afetam a permeabilidade e seletividade das membranas celulares, além de inibirem enzimas celulolíticas.

O etanol, principal produto da fermentação alcoólica, também pode atuar como um

agente citotóxico para os micro-organismos fermentadores de pentoses. Segundo Birch; Walker (2000), o etanol atua como um inibidor das enzimas glicolíticas e de numerosos processos biológicos, muitos dos quais estão associados aos lipídios da membrana. De acordo com Hallsworth *et al.* (1998) em altas temperaturas, a presença do etanol na célula pode levar a diminuição da disponibilidade de água, resultando na desativação de enzimas-chaves das vias metabólicas.

Visando um maior aproveitamento dos açúcares liberados durante a hidrólise de materiais lignocelulósicos, bem como uma maior eficiência e rendimento do processo fermentativo, inúmeras estratégias têm sido aplicadas, especialmente quando envolvem micro-organismos com habilidade para utilizar os açúcares de cinco carbonos (MUSO CACHUMBA *et al.*, 2019; MISHRA *et al.*, 2020). Dentre as estratégias utilizadas estão: 1. Destoxificação; 2. adaptação das linhagens às condições adversas do hidrolisado lignocelulósico; 3. modificação genética de micro-organismos; e a cocultura com micro-organismos com capacidade destoxicante.

A destoxificação foi uma das primeiras estratégias descritas na literatura e data dos anos 1940 (PERLMAN, 1944; LEONARD, 1945). Esse método tem como principal objetivo eliminar ou diminuir a concentração de substâncias citotóxicas ou inibidores provenientes da etapa de pré-tratamento da lignocelulose através do uso de materiais adsorventes (carvão ativado, zeólita, bentonita e diatomita) e agentes químicos neutralizantes (hidróxido de sódio, carbonato de cálcio, hidróxido de bário, hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio, hidróxido de potássio e sulfato de cálcio) (LARSSON *et al.*, 1999; MILLATI *et al.*, 2002; ANDARY *et al.*, 2012; MATEO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2019; KUMARA *et al.*, 2020; PHAM *et al.*, 2020)

Nos anos 1980, estudos utilizando a destoxificação biológica, demonstraram a existência de três micro-organismos, *Rhizoctonia praticola*, *Trichoderma reesei* e *Clostridium acetobutylicum*, com a habilidade de metabolizar e degradar eventuais substâncias tóxicas no meio fermentativo, provenientes do pré-tratamento de matérias-primas lignocelulósicas (MADDOX *et al.*, 1983; MES-HARTREE *et al.*, 1983; BOLLAG *et al.*, 1988). Todavia, trabalhos subsequentes apontaram algumas desvantagens à utilização dessa estratégia de destoxificação, pois exigem tempos maiores de incubação e, ainda, diminuem a disponibilidade dos açúcares presentes no meio fermentativo (PARAWIRA *et al.*, 2011), o que reduziria o rendimento do etanol.

Considerando a necessidade de aumentar o rendimento do etanol lignocelulósico, nos anos 1980, alguns autores se dedicaram aos estudos de adaptação das linhagens naturalmente fermentadoras de pentoses e hexoses em meios fermentativos contendo compostos inibidores (BANERJEE *et al.*, 1981; CHUNG *et al.*, 1984; FEIN *et al.*, 1984). Esses estudos, denominados de aclimação metabólica, revelaram que algumas linhagens adquiriam mais resiliência aos inibidores, porém com resultados ainda não muito satisfatórios (FEIN *et al.*, 1984; JONES *et al.*, 1987). Na década seguinte, anos 1990,

alguns autores revelaram que a aclimação acontecia por dois diferentes mecanismos: o primeiro relacionado ao aumento da tolerância aos inibidores presentes no hidrolisado lignocelulósico e, o segundo, relacionado ao aumento da expressão gênica de enzimas-chaves que favoreceriam a produção de etanol (HAHN-HAGERDAL *et al.*, 1991; OLSSON *et al.*, 1996; RIVARD *et al.*, 1996; KELLER *et al.*, 1998; ALMEIDA *et al.*, 2009; JEFFRIES *et al.*, 2009; OBEROI *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2012). Nos anos 2000, o conhecimento sobre as habilidades naturais de micro-organismos em metabolizar e degradar inibidores fermentativos se tornou foco dos estudos (WAHLBOM *et al.*, 2002; NILSSON *et al.*, 2005). Esse conhecimento possibilitou aos pesquisadores a modificação genética de micro-organismos industriais, com a introdução de genes que codificavam enzimas que produziam resistência a inibidores específicos e/ou aqueles que alteravam o balanço de cofatores na célula microbiana (GORSICH *et al.*, 2006). A obtenção de micro-organismos modificados geneticamente com a capacidade de realizar simultaneamente a destoxificação biológica e a fermentação reduziria as etapas operacionais para a produção de etanol (LARSSON *et al.*, 1999; NICHOLS *et al.*, 2008; SANDA *et al.*, 2011; JIMÉNEZ *et al.*, 2017).

Nos últimos anos, o processo de aclimação metabólica de micro-organismos fermentadores de pentoses a inibidores provenientes dos hidrolisados lignocelulósicos por estresse seletivo ou através de ferramentas genômicas continuam sendo investigados em busca de resultados mais consistentes e que contribuam para a melhoria das taxas de produção de etanol 2G (HASUNUMA *et al.*, 2015; SHAFIEI *et al.*, 2019; BIANCHINI *et al.*, 2021).

Outra estratégia que tem sido utilizada para as etapas de destoxificação e fermentação é a co-cultura de micro-organismos fermentadores de pentose com outros possuidores de habilidades destoxicantes (FERNÁNDEZ-SANDOVAL *et al.*, 2019). Para tanto, é necessário avaliar a compatibilidade entre esses organismos para que consigam coexistir sob condições semelhantes de fermentação, tais como pH, temperatura e aeração (PARAWIRA *et al.*, 2011).

Mesmo com o conhecimento que se acumulou até aqui, a obtenção de micro-organismos capazes de fermentar eficientemente todos os açúcares liberados no processo de hidrólise de polissacarídeos lignocelulósicos, mesmo que na presença de inibidores gerados na etapa de pré-tratamento, ainda é um dos principais desafios da cadeia produtiva do etanol lignocelulósico (SCHWARTZ *et al.*, 2010; OSIRO *et al.*, 2017; KWAK *et al.*, 2019).

5 | INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS E NUTRICIONAIS NA PRODUÇÃO DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO

A alteração da dinâmica metabólica dos micro-organismos fermentadores de pentoses constitui uma estratégia eficiente para a melhoria da conversão desses açúcares em etanol (PITKÄNEN *et al.*, 2005). Essa estratégia é realizada principalmente através da modificação das condições operacionais da fermentação (temperatura, pH, disponibilidade

de oxigênio, complementação nutricional), de processos de adaptação microbiana à presença de inibidores (WARD, 1991) e de modificações genéticas (CALLI *et al.*, 2008).

A temperatura afeta o crescimento dos micro-organismos, perturba a estabilidade de proteínas e interfere na atividade de enzimas, afetando a fermentação alcoólica (BIDEAUX *et al.*, 2016). Sanchez *et al.* (2004) investigando a espécie de levedura *Pachysolen tannophilus*, observaram que a temperatura foi capaz de influenciar nos parâmetros cinéticos da fermentação para a produção de etanol e xilitol. Phisalaphong *et al.* (2006) também relataram que temperaturas elevadas provocaram desnaturação dos ribossomos e de algumas enzimas, bem como problemas associados à fluidez das membranas. Segundo Ribeiro *et al.* (2019), altas temperaturas afetam negativamente o processo fermentativo uma vez que podem promover a perda do etanol por evaporação e favorece o aparecimento de espécies contaminantes.

O pH é outro parâmetro importante que pode afetar a fermentação dos açúcares presentes em hidrolisados lignocelulósicos, principalmente quando este fator é alterado pela presença de ácidos orgânicos, como o ácido acético (MATSUSHIKA, SAWAYAMA, 2012). Valores de pH muito ácidos afetam o potencial de membrana plasmática, inibindo o crescimento microbiano e reduzindo o rendimento do processo fermentativo (SÁNCHEZ *et al.*, 1997; MATSUSHIKA, SAWAYAMA, 2012).

A disponibilidade de oxigênio também afeta o metabolismo celular, pois, interfere no transporte de açúcares, bem como na regeneração de coenzimas e produção de ATP durante a etapa de fosforilação oxidativa dos micro-organismos fermentadores de pentose (DUSSÁN *et al.*, 2016). Slininger *et al.* (1982) e Jeffries *et al.* (2006) reportam que altas concentrações de oxigênio favorecem a formação de biomassa celular e baixas concentrações do mesmo gás estimulam a produção de etanol lignocelulósico. A maioria dos autores concorda em afirmar que condições de microaerobiose favorecem a produção de etanol lignocelulósico (OH *et al.*, 1998; HAHN-HÄGERDAL *et al.*, 2007; VIDAL *et al.*, 2011).

As substâncias provenientes do pré-tratamento, tais como os ácidos alifáticos (ácido acético, ácido fórmico e ácido levulínico), derivados de furanos e compostos fenólicos, como já mencionado, atuam negativamente nas células microbianas afetando sua estrutura e metabolismo celular (ZABED *et al.*, 2017; ROQUE *et al.*, 2019)

Um fato a mencionar em relação ao metabolismo trata-se do aspecto nutricional, pois meios provenientes de hidrolisados lignocelulósicos geralmente apresentam características nutricionais insuficientes para o bom desempenho do bioprocessamento (BRANDBERG *et al.*, 2004; LUO *et al.*, 2019). A composição do hidrolisado depende do tipo de matéria-prima, bem como da técnica de pré-tratamento empregada, o que influencia na composição do meio de fermentação (GÍRIO *et al.*, 2010; SMULLEN *et al.*, 2019). Neste sentido, alguns estudos sugerem a necessidade de suplementação do hidrolisado com a adição de micro e/ou macronutrientes para um melhor desempenho do processo fermentativo. A suplementação

nutricional é uma estratégia que pode auxiliar no crescimento celular e na produção de metabólitos durante a fermentação (WHEALS *et al.*, 1999; KRISTENSEN *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2020)

A relação C:N (carbono:nitrogênio) é um dos fatores mais importantes para o crescimento microbiano, pois tanto o excesso quanto a falta de nitrogênio são fatores limitantes para o desenvolvimento do micro-organismo, além de afetar o seu perfil enzimático (BENTIL *et al.*, 2019). O nitrogênio é um componente básico na formação de aminoácido, e um importante nutriente na sustentação do crescimento microbiano (MCMILLAN, 1993; LEAN *et al.*, 1987; CARMOUZE *et al.*, 1994). De acordo com Carmouze (1994) e Su *et al.* (2020) a célula microbiana assimila com maior facilidade o nitrogênio na forma amoniacal (NH₄⁺), enquanto as demais fontes de nitrogênio necessitam ser transformadas em íons amônio no interior da célula para serem assimiladas.

De acordo com Slininger *et al.* (2006) e Inokuma *et al.* (2018) a levedura *Scheffersomyces spitis* não apresenta a capacidade de fermentar xilose em etanol sem a adição de uma fonte de nitrogênio, como por exemplo, aminoácidos (N-acetil-D-glucosamina, metionina, triptofano, leucina, alanina e arginina). Esses pesquisadores relataram ainda, que observaram em seus experimentos, realizados com várias concentrações de nitrogênio, que à medida que a concentração de nitrogênio aumentava, maior era a produção de etanol.

Lonardo; Boer (2020) investigando a influência de diferentes concentrações de nitrogênio na eficiência do crescimento das espécies de *Trichoderma harzanium* e *Mucor hiemalis*, observaram que quanto menor a relação C:N (carbono:nitrogênio), maior era a taxa de crescimento. Aon; Cortassa (2001) também apresentaram evidências de que o gatilho para a produção de etanol pela levedura *Saccharomyces cerevisis* é dependente do tipo de nitrogênio disponível (amônia, ureia, glutamato ou glutamina) e da relação C:N.

Inúmeros estudos têm sido realizados em torno da temática do uso da xilose como fonte de carbono para produção de etanol (GIBBS *et al.*, 1954; TURNER *et al.*, 1979; PREEZ *et al.*, 1994; DIAZ *et al.*, 2019; MORENO *et al.*, 2019; SEIKE *et al.*, 2019). Preez *et al.* (1986) examinaram os efeitos de diferentes concentrações deste açúcar no desempenho do processo fermentativo para produção de etanol utilizando as leveduras *Candida shehatae* e *Sheffersomyces spitis* e constataram que em concentrações iniciais superiores a 90 g L⁻¹, ocorria a inibição da capacidade desses micro-organismos em metabolizá-la. McMillan (1993) reporta em seus estudos que a concentração de D-xilose pode ser considerada um fator crucial para o crescimento das linhagens *Sheffersomyces spitis*, *Candida shehatae* e *Pachysolen tannophilu*, pois, influencia de forma direta na bioconversão desse açúcar a etanol.

Codato *et al.* (2018) também reportaram ter observado em seus estudos de produção de etanol utilizando a linhagem de levedura *Dekkera bruxellensis* a inibição do crescimento em altas concentrações de pentoses. Estes autores relataram também que em concentrações de pentoses acima de 100 g L⁻¹ não houve crescimento e que nenhum produto foi formado

por essa levedura. No estudo realizado por Pham *et al.* (2020), utilizando hidrolisado de resíduo de mandioca contendo concentração de 150 g L⁻¹ de açúcares fermentescíveis (glicose, xilose e arabinose) e a levedura *Blastobotrys adenivorans* como agente fermentativo, foram obtidos resultados insatisfatórios devido ao baixo rendimento em etanol do bioprocessamento.

Considerando a importância dos micronutrientes para as células de leveduras, o magnésio é o mais requerido devido ao seu envolvimento em diversas vias metabólicas e funções fisiológicas, relacionadas ao crescimento, divisão celular e atividade enzimática, e ainda, a sua importância na proteção das células aos níveis tóxicos de etanol (UDEH *et al.*, 2013).

Slininger *et al.* (2006) estudando a necessidade nutricional da levedura *Sheffersomyces stipitidis* observaram que quando os minerais, ferro, magnésio e sódio estão em níveis satisfatórios, ocorre uma melhoria na produção de álcool durante a fase estacionária e, que, o magnésio é um elemento chave sendo o responsável pela eficácia dessa produção. Além dos minerais, as vitaminas, tais como ácido pantotênico, biotina e mio-inositol são importantes fontes que auxiliam no crescimento celular e no desempenho do processo fermentativo refletindo nas taxas de produção de etanol (ALFENORE *et al.*, 2002).

6 | CONCLUSÃO

Após quase um século de estudos sobre e com microorganismos fermentadores de pentoses, estabeleceu-se uma coleção extensa de espécies bacterianas e fúngicas fisiologicamente capazes de converter pentoses em etanol. Remanescem, entretanto, muitas lacunas científicas e todo um universo de micro-organismos ainda pouco estudados e outro paracela completamente desconhecida. Ano a ano novas espécies são reconhecidas como capazes de converter pentoses a etanol.

Desde os anos 50 e ainda hoje, a obtenção de linhagens microbianas fermentadoras de pentoses capazes de alcançar rendimentos de etanol próximos àqueles registrados para a fermentação de hexoses segue sendo um desafio. Neste sentido, a prospecção, a compreensão do metabolismo e o melhoramento de linhagens fermentadoras de pentoses, bem como o desenvolvimento de processos fermentativos, o que inclui especificação de condições operacionais e a engenharia dos bioprocessos, é um caminho necessário a ser trilhado para o aproveitamento eficiente da fração hemicelulósica presente em biomassas vegetais pela indústria de etanol de 2^a geração.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento

de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradecemos igualmente ao CNPq, FAPEMIG e à UFVJM pelo apoio concedido na forma de infraestrutura instalada.

REFERÊNCIAS

Afenore, S., Molina-Jouve, C., Guillouet, S., Uribelarrea, J. L., Goma, G., Benbadis, L. Improving ethanol production and viability of *Saccharomyces cerevisiae* by a vitamin feeding strategy during fed-batch process. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 60, n. 1, p. 67-72, **2002**.

Almeida JR, Bertilsson M, Gorwa-Grauslund MF, Gorsich S, Lidén G. Metabolic effects of furaldehydes and impacts on biotechnological processes. *Appl Microbiol Biotechnol* **2009**, 82: 625–638. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Andary, J., Maalouly, J., Ouaini, R., Chebib, H., Rutledge, D. N., Ouaini, N. Application of 2D correlation spectroscopy on olive stones acid hydrolysates: Effect of overliming. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2012**, 113, 58-67. [[CrossRef](#)]

Anderson, R. L., Wood, W. A. Pathway of L-xylose and L-xylose degradation in *Aerobacter aerogenes*. *Journal of Biological Chemistry* **1962**, 237(2), 296-303. [[Link](#)] [[PubMed](#)]

Aon, J. C., Cortassa, S. Involvement of nitrogen metabolism in the triggering of ethanol fermentation in aerobic chemostat cultures of *Saccharomyces cerevisiae*. *Metabolic engineering* **2001**, v. 3, n. 3, p. 250-264. [[CrossRef](#)]

Baldwin, S. A. Membrane transport. *Oxford University Press* **2000**. [[Link](#)]

Banerjee, S., Archana, A., Satyanarayana, T. Xylose metabolism in a thermophilic mould *Malbranchea pulchella* var. *sulfurea* TMD-8. *Current Microbiology* **1994**, v. 29, n. 6, p. 349-352. [[CrossRef](#)]

Banerjee, N., Bhatnagar, R., Viswanathan, L. Inhibition of glycolysis by furfural in *Saccharomyces cerevisiae*. *European journal of applied microbiology and biotechnology* **1981**, 11(4), 226-228. [[CrossRef](#)]

Barbosa, G. M. P., Avaliação do potencial de leveduras selvagens para a fermentação alcoólica de D-xilose. Dissertação de Mestrado. UFVJM, **2017**. [[Link](#)]

Bentil, J. A., Thygesen, A., Lange, L., Mensah, M., Meyer, A. S. Green seaweeds (*Ulva fasciata* sp.) as nitrogen source for fungal cellulase production. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2019**, 35(6), 82. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Bettiga, M., Bengtsson, O., Hahn-Hagerdal, B., Gorwa-Grauslund, M.F. Arabinose and xylose fermentation by recombinant *Saccharomyces cerevisiae* expressing a fungal pentose utilization pathway. *Microbial Cell Factories* **2009**, 8(40). [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Bianchini, I. D. A., Sene, L., da Cunha, M. A. A., Felipe, M. D. G. D. A. Short-term Adaptation Strategy Improved Xylitol Production by *Candida guilliermondii* on Sugarcane Bagasse Hemicellulosic Hydrolysate. *BioEnergy Research*, p. 1-13, **2021**.

Bideaux, C., Montheard, J., Cameleyre, X., Molina-Jouve, C., Afenore, S. Metabolic flux analysis model for optimizing xylose conversion into ethanol by the natural C5-fermenting yeast *Candida shehatae*. *Applied microbiology and biotechnology* **2016**, 100(3), 1489-1499. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- Birch, R. M., Walker, G. M. Influence of magnesium ions on heat shock and ethanol stress responses of *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and microbial technology* **2000**, v. 26, n. 9-10, p. 678-687. [[Cross-Ref](#)] [[PubMed](#)]
- Bollag, J. M., Shuttleworth, K. L., Anderson, D. H. Laccase-mediated detoxification of phenolic compounds. *Appl. Environ. Microbiol* **1988**, 54(12), 3086-3091. [[Link](#)] [[PubMed](#)]
- Bonan, C. I., Biazzi, L. E., Dionísio, S. R., Soares, L. B., Tramontina, R., Sousa, A. S., Ienczak, J. L. Redox potential as a key parameter for monitoring and optimization of xylose fermentation with yeast *Spathaspora passalidarum* under limited-oxygen conditions. *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2020**, p. 1-11. [[CrossRef](#)]
- Brandberg, T., Franzen, C.J., Gustafsson, L. The fermentation performance of nine strains of *Saccharomyces cerevisiae* in batch and fed-batch cultures in dilute-acid wood hydrolysate. *J. Biosci. Bioeng* **2004**, 98, 122–125. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Brat, D., Boles, E., Wiedemann, B. Functional expression of a bacterial xylose isomerase in *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Environ. Microbiol* **2009**, 75, 2304–2311. [[Link](#)] [[PubMed](#)]
- Bruinenberg, P. M., de Bot, P. H., van Dijken, J. P., Scheffers, W. A. NADH-linked aldose reductase: the key to anaerobic alcoholic fermentation of xylose by yeasts. *Applied microbiology and biotechnology* **1984**, 19(4), 256-260. [[CrossRef](#)]
- Cadete, R. M., Melo, M. A., Zilli, J. E., Vital, M. J., Mouro, A., Prompt, A. H., Rosa, C. A. *Spathaspora brasiliensis* sp. nov., *Spathaspora suhii* sp. nov., *Spathaspora roraimanensis* sp. nov. and *Spathaspora xylofermentans* sp. nov., four novel d-xylose-fermenting yeast species from Brazilian Amazonian forest. *Antonie Van Leeuwenhoek* **2013**, v. 103, n. 2, p. 421-431. [[CrossRef](#)]
- Cadete, R. M., Santos, R. O., Melo, M. A., Mouro, A., Gonçalves, D. L., Stambuk, B.U., Rosa, C. A. *Spathaspora arborariae* sp. nov., a D-xylose-fermenting yeast species isolated from rotting wood in Brazil. *FEMS yeast research* **2009**, 9(8), 1338-1342. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Calli, B., Schoenmaekers, K., Vanbroekhoven, K., Diels, L. Dark fermentative H₂ production from xylose and lactose effects of on-line pH control. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, v. 33, n. 2, p. 522-530.
- Campos, C. G., Veras, H. C. T., de Aquino Ribeiro, J. A., Costa, P. P. K. G., Araújo,
- K. P., Rodrigues, C. M., Abdelnur, P. V. New protocol based on UHPLC-MS/MS for quantitation of metabolites in xylose-fermenting yeasts. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2017**, 28(12), 2646-2657. [[Link](#)] [[PubMed](#)]
- Carmouze, J.P. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher / Fapesp. **1994**.
- Casal, M., Cardoso, H., Leao, C. Effects of ethanol and other alkanols on transport of acetic acid in *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied and Environmental Microbiology* **1998**, 64(2), 665–668. [[Link](#)] [[PubMed](#)]
- Casey, E., Sedlak, M., Ho, N. W., Mosier, N. S. Effect of acetic acid and pH on the cofermentation of glucose and xylose to ethanol by a genetically engineered strain of *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS yeast research* **2010**, 10(4), 385-393. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- Chandel, A. K.; Singh, O. V. Weedy lignocellulosic feedstock and microbial metabolic engineering: advanc-

- ing the generation of 'Biofuel'. *Applied microbiology and biotechnology* **2011**, 89(5), 1289-1303. [[Cross-Ref](#)] [[PubMed](#)]
- Cheng, M. H., Sun, L., Jin, Y. S., Dien, B., Singh, V. Production of xylose enriched hydrolysate from bioenergy sorghum and its conversion to β -carotene using an engineered *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technology* **2020**, p. 123275. [[CrossRef](#)]
- Chiang, L. C., Hsiao, H. Y., Ueng, P. P., Tsao, G. T. Enzymatic and microbial preparation of D-xylose from D-xylose. *Appl. Environ. Microbiol* **1981**, 42(1), 66-69. [[Link](#)] [[PubMed](#)]
- Chung, I.S., Lee, Y.Y. Ethanol fermentation of crude acid hydrolyzate of cellulose using high-level yeast inocula. *Biotechnol. Bioeng* **1984**, 27, 308-315. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Codato, C. B., Martini, C., Ceccato-Antonini, S. R., Bastos, R. G. Ethanol production from *Dekkera bruxellensis* in synthetic media with pentose. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2018**, 35(1), 11-17. [[CrossRef](#)]
- Cunha-Pereira, F., Hickert, L. R., Sehnem, N. T., de Souza-Cruz, P. B., Rosa, C. A., Ayub, M. A. Z. Conversion of sugars present in rice hull hydrolysates into ethanol by *Spathaspora arborariae*, *Saccharomyces cerevisiae*, and their co-fermentations. *Bioresource technology* **2011**, 102(5), 4218-4225. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Demeke, M. M., Dietz, H., Li, Y., Foulquié-Moreno, M. R., Mutturi, S., Deprez, S., Verplaetse, A. Development of a D-xylose fermenting and inhibitor tolerant industrial *Saccharomyces cerevisiae* strain with high performance in lignocellulose hydrolysates using metabolic and evolutionary engineering. *Biotechnology for biofuels* **2013**, 6(1), 89. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Diaz, C. A., Bennett, R. K., Papoutsakis, E. T., Antoniewicz, M. R. Deletion of four genes in *Escherichia coli* enables preferential consumption of xylose and secretion of glucose. *Metabolic engineering* **2019**, 52, 168-177. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Dmytruk, O. V., Voronovsky, A. Y., Abbas, C. A., Dmytruk, K. V., Ishchuk, O. P., Sibirny, A. A. Overexpression of bacterial xylose isomerase and yeast host xylulokinase improves xylose alcoholic fermentation in the thermotolerant yeast *Hansenula polymorpha* **2008**, *FEMS yeast research*, v. 8, n. 1, p. 165-173. [[CrossRef](#)]
- Dogaris, I., Mamma, D., Kekos, D. Biotechnological production of ethanol from renewable resources by *Neurospora crassa*: an alternative to conventional yeast fermentations? *Applied microbiology and biotechnology* **2013**, v. 97, n.4, p. 1457-1473.
- Dussán, K. J., Silva, D. D., Perez, V. H., da Silva, S. S. Evaluation of oxygen availability on ethanol production from sugarcane bagasse hydrolysate in a batch bioreactor using two strains of xylose-fermenting yeast. *Renewable energy* **2016**, 87, 703-710. [[CrossRef](#)]
- Fein JE, Tallim SR, Lawford GR Evaluation of D-xylose fermenting yeasts for utilization of a wood-derived hemicellulose hydrolysate. *Can J Microbiol* **1984**, 30:682–690. [[CrossRef](#)]
- Fernández-Sandoval, M. T., Galíndez-Mayer, J., Bolívar, F., Gosset, G., Ramírez, O. T., Martínez, A. Xylose–glucose co-fermentation to ethanol by *Escherichia coli* strain MS04 using single- and two-stage continuous cultures under micro-aerated conditions. *Microbial cell factories* **2019**, 18(1), 1-11. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Fonseca C, Spencer-Martins I, Hahn-Hägerdal B L-arabinose metabolism in *Candida arabinofementans* PYCC 5603T and *Pichia guilliermondii* PYCC 3012: influence of sugar and oxygen on product formation. *Appl Microbiol Biotechnol* **2007**. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Galafassi, S., Merico, A., Pizza, F., Hellborg, L., Molinari, F., Piškur, J., Compagno, C. *Dekkera/Brettanomyces* yeasts for ethanol production from renewable sources under oxygen-limited and low-pH conditions. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **2011**, v. 38, n. 8, p. 1079-1088. [[CrossRef](#)]

Gehlot, K., Sivakumar, R., Ghosh, S. In Situ Distillation Strategy to Improve the Sequential Fermentation Process Using *Zymomonas mobilis* and *Pichia stipitis* for Bioethanol Production from Kans Grass Biomass Hydrolysate. *BioEnergy Research*, p. 1-14, **2022**. [[Link](#)]

Gibbs, M., Cochrane, V. W., Paege, L. M., Wolin, H. Fermentation of D-xylose-1-C14 by *Fusarium lini* Bolley. *Archives of biochemistry and biophysics* **1954**, 50(2), 237-242. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Girio, F. M.; Fonseca, C.; Carneiro, F.; Duarte, L. C.; Marques, S.; Bogel-Lukasik, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. *Bioresource technology* **2010**, 101(13), 4775-4800. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Gong, C. S., LADISCH, M. R., TSAO, G. T. Biosynthesis, purification, and mode of action of cellulases of *Trichoderma reesei* **1979**. [[CrossRef](#)]

Gong, C. S., McCracken, L. D., Tsao, G. T. Direct fermentation of D-xylose to ethanol by a xylose-fermenting yeast mutant, *Candida* sp XF 217. *Biotechnology Letter* **1981**, 3(5), 245-250. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Gorsich SW, Dien BS, Nichols NN, Slininger PJ, Liu ZL, Skory C Tolerance to furfural-induced stress is associated with pentose phosphate pathway genes ZWF1, GND1, RPE1, and TKL1 in *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl Microbiol Biotechnol* **2006**, 71:339–349. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Hahn-Hägerdal, B., Karhumaa, K., Fonseca, C., Spencer-Martins, I., Gorwa-Grauslund, M. F. Towards industrial pentose-fermenting yeast strains. *Applied microbiology and biotechnology* **2007**, 74(5), 937-953. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Hahn-Hägerdal, B., Linden, T., Senac, T., Skoog, K. Ethanol fermentation of pentoses in lignocellulosic hydrolysates. *Appl. Biochem. Biotechnol* **1991**. 28/29, 13-144. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Hallsworth, J. E. Ethanol-induced water stress in yeast. *Journal of fermentation and bioengineering* **1998**, v. 85, n. 2, p. 125-137. [[CrossRef](#)]

Hasunuma, T., Ishii, J., Kondo, A. Rational design and evolutionary fine tuning of *Saccharomyces cerevisiae* for biomass breakdown. *Current opinion in chemical biology* **2015**, 29, 1-9. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Hasunuma T, Kondo A. Development of yeast cell factories for consolidated bioprocessing of lignocellulose to bioethanol through cell surface engineering. *Biotechnol Adv.* **2012** Nov-Dec;30(6):1207-18. doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.10.011.

Hou, X Anaerobic xylose fermentation by *Spathaspora passalidarum*. *Applied microbiology and biotechnology* **2012**, 94(1), 205-214. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Huang C, Wu H, Smith TJ, Liu ZJ, Lou WY, Zong MH. In vivo detoxification of furfural during lipid production by the oleaginous yeast *Trichosporon fermentans*. *Biotechnology letters*. **2012** Sep 1;34(9):1637-42. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Inokuma, K., Matsuda, M., Sasaki, D., Hasunuma, T., Kondo, A. Widespread effect of N-acetyl-d-glucosamine assimilation on the metabolisms of amino acids, purines, and pyrimidines in *Scheffersomyces stipitis*. *Microbial Cell Factories* **2018**, v. 17, n. 1, p. 153. [[CrossRef](#)]

Isern, N. G., Xue, J., Rao, J. V., Cort, J. R., Ahring, B. K. Novel monosaccharide fermentation products in *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* identified using NMR spectroscopy. *Biotechnology for biofuels*, v. 6, n. 1, p. 1-11, **2013**.

Jeffries TW, Van Vleet JR. *Pichia stipitis* genomics, transcriptomics, and geneclusters. *FEMS yeast research*. **2009** Sep 1;9(6):793-807. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Jeffries, T. W. Effects of culture conditions on the fermentation of xylose to ethanol by *Candida shehatae*. In Proceedings of 7th symposium on biotechnology for fuels and chemicals. New York: Wiley. *Biotechnology and bioengineering symposium* **1985**, 15: pages 149-166. [[Link](#)]

Jeffries, T. W. Engineering yeasts for xylose metabolism. *Current opinion in biotechnology* **2006**, 17(3), 320-326. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Jeong, D., Ye, S., Park, H., Kim, S. R. Simultaneous fermentation of galacturonic acid and five-carbon sugars by engineered *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource technology*, **2020**, v. 295, p. 122259.

Jiménez, D. J., Hector, R. E., Riley, R., Lipzen, A., Kuo, R. C., Amirebrahimi, M., Nichols, N. N. Draft genome sequence of *Coniochaeta ligniaria* NRRL 30616, a lignocellulolytic fungus for bioabatement of inhibitors in plant biomass hydrolysates. *Genome Announc* **2017**, 5(4), e01476-16. [[Link](#)] [[PubMed](#)]

Jones, R. P., Greenfield, P. F. Ethanol and the fluidity of the yeast plasma membrane. *Yeast* **1987**, 3(4), 223-232. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Jönsson, L. J., Martín, C. Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource technology* **2016**, 199, 103-112. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Jönsson, L. J., Alriksson, B., Nilvebrant, N. O. Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification. *Biotechnology for biofuels* **2013**, 6(1), 16. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Jugwanth, Y., Sewsynker-Sukai, Y., Kana, E. G. Valorization of sugarcane bagasse for bioethanol production through simultaneous saccharification and fermentation: *Optimization and kinetic studies Fuel* **2020**, v. 262, p. 116552.

Kalhorinia, S., Goli, J. K., Rao, L. V. Screening and parameters optimization of pentose fermenting yeasts for ethanol production using simulated media. *Biosci Biotechnol Resear Asia* **2014**, v. 11, p. 641-648. [[CrossRef](#)]

Karhumaa, K., Fromanger, R., Hahn-Hägerdal, B., Gorwa-Grauslund, M. F. High activity of xylose reductase and xylitol dehydrogenase improves xylose fermentation by recombinant *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied microbiology and biotechnology* **2007**, 73(5), 1039-1046. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Keller FA, Bates D, Ruiz R, Nguyen Q. Yeast adaptation on softwood prehydrolysate. *Appl Biochem Biotechnol* **1998**, 0–72: 137–148. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Khansuwan, U., Kotyk, A. Effects of the Fenton reagent on transport in yeast. *Folia microbiologica* **2000**, 45(6), 515-520. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Kilian SG, van Uden N. Transport of xylose and glucose in the xylose-fermenting yeast *Pichia stipitis*. *Appl Microbiol Biotechnol* **1988**; 27:545–8. [[CrossRef](#)]

Klinke, H. B., Thomsen, A. B., Ahring, B. K. Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass. *Applied microbiology and biotechnology* **2004**, 66(1), 10-26. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- Ko, J. K., Kim, Y., Ximenes, E., Ladisch, M. R. Effect of liquid hot water pretreatment severity on properties of hardwood lignin and enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnology and bioengineering*, v. 112, n. 2, p. 252-262, **2015**.
- Kristensen, J. B., Thygesen, L. G., Felby, C., Jørgensen, H., Elder, T. Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. *Biotechnology for biofuels* **2008**, 1(1), 5. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Krull, L. H., Inglett, G. E. Analysis of neutral carbohydrates in agricultural residues by gas-liquid chromatography. *Journal of agricultural and food chemistry* **1980**, 28(5), 917-919. [[Link](#)]
- Kumara, B.; Bhardwaja N.; Agrawala K; Chaturvedib V.; Vermaa P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass. An emerging biorefinery concept. *Fuel Processing Technology* **2020**, 199, 106244. [[CrossRef](#)]
- Kurtzman, C. P., Suzuki, M. Phylogenetic analysis of ascomycete yeasts that form coenzyme Q-9 and the proposal of the new genera *Babjeviella*, *Meyerozyma*, *Millerozyma*, *Priceomyces*, and *Scheffersomyces*. *Mycoscience* **2010**, 51(1), 2-14. [[CrossRef](#)]
- Kuyper, M., Harhangi, H. R., Stave, A. K., Winkler, A. A., Jetten, M. S., de Laat, W.T., Pronk, J. T. High-level functional expression of a fungal xylose isomerase: the key to efficient ethanolic fermentation of xylose by *Saccharomyces cerevisiae*? *FEMS yeast research* **2003**, 4(1), 69-78. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Kwak, S., Jo, J. H., Yun, E. J., Jin, Y. S., Seo, J. H. Production of biofuels and chemicals from xylose using native and engineered yeast strains. *Biotechnology advances*, **2019**, 37(2), 271-283. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Lachke, A. Biofuel from D-xylose — The second most abundant sugar. *Reson* **2002**, 7, 50–58. [[CrossRef](#)]
- Larsson S, Palmqvist E, Hahn-Hägerdal B, Tengborg C, Stenberg K, Zacchi G, Nilvebrant N. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. *Enzyme Microb Technol* **1999**, 24:151–159. [[CrossRef](#)]
- Larsson, S., Reimann, A., Nilvebrant, N. O., Jönsson, L. J. Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolyzates of spruce. *Applied biochemistry and biotechnology* **1999**, 77(1-3), 91-103. [[CrossRef](#)]
- Lawford, H. G., Rousseau, J. D. Fuel ethanol from hardwood hemicellulose hydrolysate by genetically engineered *Escherichia coli* B carrying genes from *Zymomonas mobilis*. *Biotechnology letters* **1991**, 13(3), 191-196. [[CrossRef](#)]
- Lean, D. R., Mitchell, S. F., Pick, F. R., Rueter, J. G., Downes, M. T., Payne, G. W., Woods, P. H. The effects of changes in both the abundance of nitrogen and phosphorus and their ratio on Lake Okaro phytoplankton, with comment on six other central volcanic plateau lakes. **1987**. [[CrossRef](#)]
- Lee, H., Cho, D. H., Kim, Y. H., Shin, S. J., Kim, S. B., Han, S. O., Park, C. Tolerance of *Saccharomyces cerevisiae* K35 to lignocellulose-derived inhibitory compounds. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **2011**, 16(4), 755. [[CrossRef](#)]
- Leonard, R. H., Hajny, G. J. Fermentation of Wood Sugars to Ethyl Alcohol. *Industrial & Engineering Chemistry* **1945**, 37(4), 390-395. [[Link](#)]
- Li, X., Chen, Y., Nielsen, J. Harnessing xylose pathways for biofuels production. *Current opinion in biotechnology* **2019**, v. 57, p. 56-65. [[CrossRef](#)]

- Liu, F.; Short, M. D.; Alvarez-Gaitan, J. P.; Guo, X.; Duan, J.; Saint, C.; Hou, L. A. Environmental life cycle assessment of lignocellulosic ethanol-blended fuels: A case study. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *245*, 118933. [[CrossRef](#)]
- Lonardo, D. P., Van der Wal, A., Harkes, P., de Boer, W. Effect of nitrogen on fungal growth efficiency. *BioRxiv* **2020**. [[CrossRef](#)]
- Lorliam, W., Akaracharanya, A., Jindamorakot, S., Suwannarangsee, S., Tanasupawat, S. Characterization of xylose-utilizing yeasts isolated from herbivore faeces in Thailand. *ScienceAsia* **2013**, v. 39, n. 1, p. 26-35. [[CrossRef](#)]
- Luo, X., Liu, J., Zheng, P., Li, M., Zhou, Y., Huang, L., Shuai, L. Promoting enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by inexpensive soy protein. *Biotechnology for biofuels* **2019**, *12*(1), 51. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Maddox, I. S., Murray, A. E. Production of n-butanol by fermentation of wood hydrolysate. *Biotechnology Letters* **1983**, *5*(3), 175-178. [[CrossRef](#)]
- Magee, R. J., Kosaric, N. Bioconversion of hemicelluloses. In *Agricultural feedstock and waste treatment and engineering*. Springer, Berlin, Heidelberg **1985**. [[CrossRef](#)]
- Manderson, G. J., Newland, M. M. Sodium azide enhancement and inhibition of ethanol production from D-xylose *Pachysolen tannophilus*. *Journal of biotechnology* **1987**, *6*, 2, 167-171. [[CrossRef](#)]
- Mateo, S., Roberto, I. C., Sánchez, S., Moya, A. J. Detoxification of hemicellulosic hydrolyzate from olive tree pruning residue. *Industrial crops and products* **2013**, *49*, 196-203. [[CrossRef](#)]
- Matos, J. P.; Souza, K. R.; Santos, A. S.; Pantoja, L. A.; Fermentação alcoólica de hidrolisado hemicelulósico de torta de girassol por *Galactomyces geotrichum* UFVJM- R10 e *Candida akabanensis* UFVJM-R131, *Química nova* **2017**, v.XY, p.1-8. [[CrossRef](#)]
- Matsushika, A., Sawayama, S. Characterization of a recombinant flocculent *Saccharomyces cerevisiae* strain that co-ferments glucose and xylose: II. influence of pH and acetic acid on ethanol production. *Applied biochemistry and biotechnology* **2012**, v. 168, n. 8, p. 2094-2104. [[CrossRef](#)]
- Maurya, D. P., Singla, A., Negi, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. *Biotech* **2015**, *5*(5), 597- 609. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- McKillip, W. J. and G. Collin Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Weinheim, Germany, Wiley-VCH. **2002**. [[CrossRef](#)]
- McMillan, J. D. Xylose fermentation to ethanol. A review. *National Renewable Energy Lab* **1993**, Golden, CO (United States). [[CrossRef](#)]
- Mes-Hartree, M., Hogan, C., Hayes, R. D., Saddler, J. N. Enzymatic hydrolysis of agricultural residues by *Trichoderma* cellulases and the fermentation of the liberated sugars to ethanol. *Biotechnology Letters* **1983**, *5*(2), 101-106. [[CrossRef](#)]
- Millati, R., Niklasson, C., Taherzadeh, M. J. Effect of pH, time and temperature of overliming on detoxification of dilute-acid hydrolyzates for fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry* **2002**, *38*(4), 515-522. [[CrossRef](#)]
- Mishra, A., Ghosh, S. Saccharification of kans grass biomass by a novel fractional hydrolysis method followed by co-culture fermentation for bioethanol production. *Renewable Energy* **2020**, *146*, 750-759. [[CrossRef](#)]

- Morard, M., Macías, L. G., Adam, A. C., Lairón-Peris, M., Pérez-Torrado, R., Toft, C., Barrio, E. Aneuploidy and ethanol tolerance in *Saccharomyces cerevisiae*. *Frontiers in genetics* **2019**,10, 82. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Moreno, A. D., Carbone, A., Pavone, R., Olsson, L., Geijer, C. Evolutionary engineered *Candida intermedia* exhibits improved xylose utilization and robustness to lignocellulose-derived inhibitors and ethanol. *Applied microbiology and biotechnology* **2019**, 103(3), 1405-1416. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Moysés, D. N., Reis, V. C. B., Almeida, J. R. M. D., Moraes, L. M. P. D., Torres, F. A. G. Xylose fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*: challenges and prospects. *International journal of molecular sciences* **2016**, 17(3), 207. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Muso Cachumba, J. J., Terán Hilaes, R., Brumano, L. P., Marcelino, P. R. F., Antunes, F. A. F., Santos, J. C., da Silva, S. S. Extracellular L-asparaginase production in solid- state fermentation by using sugarcane bagasse as support material. *Preparative Biochemistry and Biotechnology* **2019**, 49(4), 328-333. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Mussatto, S. I., Roberto, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. *Bioresource technology* **2004**, 93(1), 1-10. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Nguyen, N. H., Suh, S. O., Marshall, C. J., Blackwell, M. Morphological and ecological similarities: wood-boring beetles associated with novel xylose-fermenting yeasts, *Spathaspora passalidarum* gen. sp. nov. and *Candida jeffriesii* sp. nov. *Mycological research* **2006**, 110(10), 1232-1241. [[CrossRef](#)]
- Nichols, N. N., Sharma, L. N., Mowery, R. A., Chambliss, C. K., Van Walsum, G. P., Dien, B. S., Iten, L. B. Fungal metabolism of fermentation inhibitors present in corn stover dilute acid hydrolysate. *Enzyme and Microbial Technology* **2008**, 42(7), 624-630. [[CrossRef](#)]
- Nilsson A, Gorwa-Grauslund MF, Hahn-Hagerdal B, Liden G Cofactor dependence in furan reduction by *Saccharomyces cerevisiae* in fermentation of acid-hydrolyzed lignocellulose. *Appl Environ Microbiol* **2005**, 71:7866–7871. [[Link](#)] [[PubMed](#)]
- Nitiyon, S., Boonmak, C., Am-In, S., Jindamorakot, S., Kawasaki, H., Yongmanitchai, W., Limtong, S. *Candida prachuapensis* sp. nov., xylose-utilizing yeast species isolated in Thailand. *International journal of systematic and evolutionary microbiology* **2011**, v. 61, n. 2, p. 462-468. [[CrossRef](#)]
- Oberoi HS, Vadlani PV, Brijwani K, Bhargav VK, Patil RT. Enhanced ethanol production via fermentation of rice straw with hydrolysate-adapted *Candida tropicalis* ATCC 13803. *Process Biochemistry* **2010** Aug 1;45(8):1299-306. [[CrossRef](#)]
- O'Brien, E. J., Monk, J. M., and Palsson, B. O. Using Genome-scale Models to Predict Biological Capabilities. *Cell* **2015**, 161, 971-987. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Oh, D. K., Kim, S. Y. Increase of xylitol yield by feeding xylose and glucose in *Candida tropicalis*. *Applied microbiology and biotechnology* **1998**, 50(4), 419-425. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Oliveira, D. M., Finger-Teixeira, A., de Freitas, D. L., Barreto, G. E., de Lima, R. B., Soares, A. R., ... Santos, W. D. dos. **2017**. Phenolic Compounds in Plants: Implications for Bioenergy. *Advances of Basic Science for Second Generation Bioethanol from Sugarcane*, 39–52. [[CrossRef](#)]
- Olsson, L., Hahn-Hagerdal, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production. *Enzyme Microb. Technol* **1996**. 18, 31-331. [[CrossRef](#)]
- Olsson, L., Lindén, T., Hahn-Hägerdal, B. Performance of microorganisms in spent sulfite liquor and enzymatic hydrolysate of steam-pretreated *Salix*. *Applied biochemistry and biotechnology* **1992**, 34(1), 359. [[CrossRef](#)]

Osiro, K. O., de Camargo, B. R., Satomi, R., Hamann, P. R. V., Silva, J. P., de Sousa, M. V., Noronha, E. F. Characterization of *Clostridium thermocellum* (B8) secretome and purified cellulosomes for lignocellulosic biomass degradation. *Enzyme and microbial technology* **2017**, 97, 43-54. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Ourique, L. J., Rocha, C. C., Gomes, R. C. D., Rossi, D. M., Ayub, M. A. Z. Bioreactor production of 2, 3-butanediol by *Pantoea agglomerans* using soybean hull acid hydrolysate as substrate. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 43, n. 9, p. 1689-1701, **2020**.

Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. *Bioresource technology* **2000**, 74(1), 17-24. [[CrossRef](#)]

Pandey, A. K., Kumar, M., Kumari, S., Gaur, N. A. Integration of acid pre-treated paddy straw hydrolysate to molasses as a diluent enhances ethanol production using a robust *Saccharomyces cerevisiae* NGY10 strain. *Renewable Energy*, **2022**.

Parawira, W., Tekere, M. Biotechnological strategies to overcome inhibitors in lignocellulose hydrolysates for ethanol production. *Critical reviews in biotechnology* **2011**, 31(1), 20-31. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Perlman, D. Production of 2, 3-butylene glycol from wood hydrolyzates. *Industrial & Engineering Chemistry* **1944**, 36(9), 803-804. [[Link](#)]

Peterson, W. H., Fred, E. B. Butyl-Acetone Fermentation of Corn Meal Interrelations of Substrate and Products. *Industrial & Engineering Chemistry* **1932**, 24(2), 237-242. [[Link](#)]

Pham, P., Tuyet-Le, D., ThuHuong, L., Trong-Anh, N. Recycling cassava stem to bioethanol by inoculating a novel xylose–glucose fermenting yeast at high initial concentration. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2020**, v. 39, n. 1, p. 13286. [[CrossRef](#)]

Phisalaphong, M., Srirattana, N., Tanthapanichakoon, W. Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. *Biochemical engineering journal* **2006**, 28(1), 36-43. [[CrossRef](#)]

Pignal, M. C. Une nouvelle espece de levure isolee de larves d'insectes: *Pichia stipitis*. *Publications de la Société Linnéenne de Lyon* **1967**, 36(4), 163-168. [[Link](#)]

Pitkänen, J. P., Rintala, E., Aristidou, A., Ruohonen, L., Penttilä, M. Xylose chemostatisolates of *Saccharomyces cerevisiae* show altered metabolite and enzyme levels compared with xylose, glucose, and ethanol metabolism of the original strain. *Applied microbiology and biotechnology* **2005**, v. 67, n. 6, p. 827-837. [[CrossRef](#)]

Pluskal, T., Yanagida, M. Metabolomic Analysis of *Schizosaccharomyces pombe*: Sample Preparation, Detection, and Data Interpretation. *Cold Spring Harbor protocols* **2016**, pdb top079921. [[Link](#)] [[PubMed](#)]

Posno, M., Heuvelmans, P. T., Van Giezen, M. J., Lokman, B. C., Leer, R. J., Pouwels, P. H. Complementation of the inability of *Lactobacillus* strains to utilize D-xylose with D-xylose catabolism-encoding genes of *Lactobacillus pentosus*. *Appl. Environ. Microbiol* **1991**, 57(9), 2764-2766. [[Link](#)] [[PubMed](#)]

Preez, J. C. Process parameters and environmental factors affecting D-xylose fermentation by yeasts. *Enzyme and Microbial Technology* **1994**, 16(11), 944-956. [[CrossRef](#)]

Preez, J. C., Bosch, M., Prior, B. A. The fermentation of hexose and pentose sugars by *Candida shehatae* and *Pichia stipitis*. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 23, n. 3, p. 228-233, **1986**.

Rawat, U., Phadtare, S., Deshpande, V., Rao, M. A novel xylose isomerase from *Neurospora crassa*. *Biotechnology letters* **1996**, v. 18, n. 11, p. 1267-1270. [[CrossRef](#)]

Ribeiro, N. N., Freita, L. A., Tralli, L. F., Silva, A. F., Freita, C. M., Mendes, F. Q., Mutton, M. J. Otimização das condições fermentativas de *Pichia membranifaciens* para produção de etanol de segunda geração. *Química Nova* **2019**, 42(7), 720-728. [CrossRef]

Rivard C, Engel R, Hayward T, Nagle N, Hatzis C, Philippidis G. Measurement of the inhibitory potential and detoxification of biomass pretreatment hydrolysate for ethanol production. *Appl Biochem Biotechnol* **1996**, 57–58: 183–191. [CrossRef]

Rizzi, M., Erlemann, P., Bui-Thanh, N. A., Dellweg, H. Xylose fermentation by yeasts. *Applied microbiology and biotechnology* **1988**, 29(2-3), 148-154. [CrossRef]

Rosenberg, S. L. Fermentation of pentose sugars to ethanol and other neutral products by microorganisms. *Enzyme and microbial technology*, v. 2, n. 3, p. 185-193, **1980**.

Rodrussamee, N., Lertwattanasakul, N., Hirata, K., Limtong, S., Kosaka, T., & Yamada, M. Growth and ethanol fermentation ability on hexose and pentose sugars and glucose effect under various conditions in thermotolerant yeast *Kluyveromyces marxianus*. *Applied microbiology and biotechnology* **2011**, v. 90, n. 4, p. 1573. [CrossRef]

Roque, L. R., Morgado, G. P., Nascimento, V. M., Ienczak, J. L., Rabelo, S. C. Liquid-liquid extraction: A promising alternative for inhibitors removing of pentoses fermentation. *Fuel* **2019**, v. 242, p. 775-787. [CrossRef]

Ruchala, J., Kurylenko, O. O., Dmytruk, K. V., Sibirny, A. A. Construction of advanced producers of first- and second-generation ethanol in *Saccharomyces cerevisiae* and selected species of non-conventional yeasts (*Scheffersomyces stipitis*, *Ogataea polymorpha*). *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **2020**, 47(1), 109-132. [CrossRef]

Ryabova, O. B., Chmil, O. M., Sibirny, A. A. Xylose and cellobiose fermentation to ethanol by the thermotolerant methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha*. *FEMS Yeast Research* **2003**, v. 4, n. 2, p. 157-164. [CrossRef]

Sánchez, S., Bravo, V., Castro, E., Moya, A. J., Camacho, F. The influence of pH and aeration rate on the fermentation of D-xylose by *Candida shehatae*. *Enzyme and microbial technology* **1997**, 21(5), 355-360. [CrossRef] [PubMed]

Sánchez, S., Bravo, V., Moya, A. J., Castro, E., Camacho, F. Influence of temperature on the fermentation of D-xylose by *Pachysolen tannophilus* to produce ethanol and xylitol. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 6, p. 673-679, **2004**.

Sanda, T., Hasunuma, T., Matsuda, F., Kondo, A. Repeated-batch fermentation of lignocellulosic hydrolysate to ethanol using a hybrid *Saccharomyces cerevisiae* strain metabolically engineered for tolerance to acetic and formic acids. *Bioresource technology* **2011**, 102(17), 7917-7924. [CrossRef] [PubMed]

Santos, Alexandre S.; PANTOJA, LÍLIAN A. ; Barcelos, Mayara C. S. ; Vespermann, Kele A. C. ; Molina, Gustavo . Strategies for Obtaining Biofuels Through the Fermentation of C5-Raw Materials: Part 1. In: Neha Srivastava, Manish Srivastava. (Org.). Bioenergy Research: Evaluating Strategies for Commercialization and Sustainability. 1ed. Chichester: John Wiley & Sons, **2021**, v. 1, p. 69-84. <https://doi.org/10.1002/9781119772125.ch4>

Sarthy, A. V., Mcgonigal, T., Capobianco, J. O., Schmidt, M., Green, S. R., Moehle,

C. M., Goldman, R. C. Identification and kinetic analysis of a functional homolog of elongation factor 3, YEF3 in *Saccharomyces cerevisiae*. *Yeast* **1998**, 14(3), 239-253. [CrossRef] [PubMed]

Schneider, H. Conversion of Pentoses to Ethanol by Yeasts and Fungi. *Critical Reviews in Biotechnology* **1989**, 9, 1, 1-2. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Schneider, H., Wang, P. Y., Chan, Y. K., Maleszka, R. Conversion of D-xylose into ethanol by the yeast *Pachysolen tannophilus*. *Biotechnology Letters* **1981**, 3(2), 89-92. [[Link](#)]

Schwartz, T. J., Lawoko, M. Removal of acid-soluble lignin from biomass extracts using Amberlite XAD-4 resin. *BioResources* **2010**, 5(4), 2337-2347. [[Link](#)]

Seike, T., Kobayashi, Y., Sahara, T., Ohgiya, S., Kamagata, Y., Fujimori, K. E. Molecular evolutionary engineering of xylose isomerase to improve its catalytic activity and performance of micro-aerobic glucose/xylose co-fermentation in *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology for biofuels* **2019**, 12(1), 139. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Selim, K. A., Easa, S. M., El-Diwany, A. I. The Xylose Metabolizing Yeast *Spathaspora passalidarum* is a Promising Genetic Treasure for Improving Bioethanol Production. *Fermentation* **2020**, v. 6, n. 1, p. 33. [[CrossRef](#)]

Shafiei, R., Leprince, P., Delvigne, F. Effect of sequential acclimation to various carbon sources on the proteome of *Acetobacter senegalensis* and its tolerance to downstream process stresses. *Frontiers in microbiology* **2019**, 10, 608. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]

Shi, J., Zhang, L., Li, Y., Yu, Q., Qiu, W., Liu, L. Impact of Lignin-Derived Phenolic Compounds on the Growth and Butanol Production of *Clostridium beijerinckii* ZL01. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* **2020**, 14(1), 146-154. [[CrossRef](#)]

Silva, E. G., Borges, A. S., Maione, N. R., Castiglioni, G. L., Suarez, C. A., Montano,

I. D. Fermentation of hemicellulose liquor from Brewer's spent grain using *Scheffersomyces stipitis* and *Pachysolen tannophilus* for production of 2G ethanol and xylitol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2020**, v. 14, n. 2, p. 127-137. [[CrossRef](#)]

Skoog, K.; Hahn-Hagerdal, B. Xylose Fermentation. *Enzyme and Microbial Technology* **1988**, 10, 66-80. [[CrossRef](#)]

Slininger, P. J., Bothast, R. J., Van Cauwenberge, J. E., Kurtzman, C. P. Conversion of D-xylose to ethanol by the yeast *Pachysolen tannophilus*. *Biotechnology and Bioengineering* **1982**, v. 24, n. 2, p. 371-384. [[CrossRef](#)]

Slininger, P. J., Dien, B. S., Gorsich, S. W., Liu, Z. L. Nitrogen source and mineral optimization enhance D-xylose conversion to ethanol by the yeast *Pichia stipitis* NRRL Y-7124. *Applied microbiology and biotechnology* **2006**, v. 72, n. 6, p. 1285-1296. [[CrossRef](#)]

Smullen, E., Finnan, J., Dowling, D., Mulcahy, P. The environmental performance of pretreatment technologies for the bioconversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Renewable Energy* **2019**, 142, 527-534. [[CrossRef](#)]

Spencer-Martins I. Transport of sugars in yeasts: implications in the fermentation of lignocellulosic materials. *Bioresour Technol* **1994**, 50:51–57. [[CrossRef](#)]

Stambuk, B. U., Batista, A. S., De Araujo, P. S. Kinetics of active sucrose transport in *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of bioscience and bioengineering* **2000**, 89(2), 212- 214. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Su, Y., Seguinot, P., Sanchez, I., Ortiz-Julien, A., Heras, J. M., Querol, A., Guillamón, J. M. Nitrogen sources preferences of non-*Saccharomyces* yeasts to sustain growth and fermentation under winemaking conditions. *Food microbiology* **2020**, 85, 103287. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- Sukpipat, W., Komeda, H., Prasertsan, P., Asano, Y. Purification and characterization of xylitol dehydrogenase with l-arabitol dehydrogenase activity from the newly isolated pentose-fermenting yeast *Meyerozyma caribbica* 5XY2. *Journal of bioscience and bioengineering* **2017**, v. 123, n. 1, p. 20-27. [CrossRef]
- Sun, Z.; Shupe, A.; Liu, T., Hu, R.; Amidon, T. E.; Liu, S. Particle properties of sugarmaple hemicellulose hydrolysate and its influence on growth and metabolic behavior of *Pichia stipitis*. *Bioresource technology* **2011**, 102(2), 2133-2136. [CrossRef] [PubMed]
- Tanimura, A., Nakamura, T., Watanabe, I., Ogawa, J., Shima, J. Isolation of a novel strain of *Candida shehatae* for ethanol production at elevated temperature. *SpringerPlus*, **2012**, 1(1), 27. [CrossRef] [PubMed]
- Toivola, A., Yarrow, D., Van Den Bosch, E., Van Dijken, J. P., Scheffers, W. A. Alcoholic fermentation of D-xylose by yeasts. *Appl. Environ. Microbiol* **1984**, 47(6), 1221-1223. [Link]
- Toor, M.; Kumar, S. S.; Malyan S. K.; Bishnoi N. R.; Mathimani, T.; Rajendran, K.; Pugazhendhi, A. An overview on bioethanol production from lignocellulosic feedstocks. *Chemosphere* **2020**, 242, 125080. [CrossRef] [PubMed]
- Turner, K. W., Robertson, A. M. Xylose, arabinose, and rhamnose fermentation by *Bacteroides rumicola*. *Appl. Environ. Microbiol* **1979**, 38(1), 7-12. [Link] [PubMed]
- Udeh, H. O., Kgatla, T. E. Role of magnesium ions on yeast performance during veryhigh gravity fermentation. *J. Brew. Distilling* **2013**, 4(2), 19-45. [CrossRef]
- Ueng, P. P., Gong, C. S. Ethanol production from pentoses and sugar-cane bagasse hemicellulose hydrolysate by *Mucor* and *Fusarium* species. *Enzyme and Microbial Technology* **1982**, 4(3), 169-171. [CrossRef]
- Valinhas, R. V., Pantoja, L. A., Maia, A. C. F., Miguel, M. G. C., Vanzela, A. P. F., Nelson, D. L., Santos, A. S. Xylose fermentation to ethanol by new *Galactomyces geotrichum* and *Candida akabanensis* strains. *PeerJ* **2018**, 6, e4673. [CrossRef] [PubMed]
- Van der Pol, E. C., Bakker, R. R., Baets, P., Eggink, G. By-products resulting from lignocellulose pretreatment and their inhibitory effect on fermentations for (bio) chemicals and fuels. *Applied microbiology and biotechnology* **2014**, 98(23), 9579-9593. [CrossRef] [PubMed]
- Veras, H. C., Campos, C. G., Nascimento, I. F., Abdelnur, P. V., Almeida, J. R., Parachin, N. S. Metabolic flux analysis for metabolome data validation of naturally xylose-fermenting yeasts. *BMC biotechnology* **2019**, 19(1), 1-14. [CrossRef] [PubMed]
- Verho, R., Penttilä, M., Richard, P. Cloning of two genes (LAT1, 2) encoding specific L-arabinose transporters of the L-arabinose fermenting yeast *Ambrosiozyma monospora*. *Applied biochemistry and biotechnology* **2011**, v. 164, n. 5, p. 604-611. [CrossRef]
- Vidal, B. C., Dien, B. S., Ting, K. C., Singh, V. Influence of feedstock particle size on lignocellulose conversion—a review. *Applied biochemistry and biotechnology* **2011**, 164(8), 1405-1421. [CrossRef] [PubMed]
- Vongsuvanert, V., Tani, Y. Purification and characterization of xylose isomerase of amethanol yeast, *Candida boidinii*, which is involved in sorbitol production from glucose. *Agricultural and biological chemistry* **1988**, v. 52, n. 7, p. 1817-1824. [CrossRef]
- Wahlborn CF, Hahn–Hägerdal B. Furfural, 5-hydroxymethyl furfural, and acetoin act as external electron acceptors during anaerobic fermentation of xylose in recombinant *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and bioengineering* **2002** Apr 20;78(2):172-8. [CrossRef] [PubMed]

- Wang, H.; Pu, Y.; Ragauskas, A.; Yang, B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. *Bioresource Technology* **2019**, 271, 449-461. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- Ward, O. P. Fermentation and Cell Culture Processes. In *Bioprocessing*. Springer, Boston, MA **1991**. [[Link](#)]
- Watanabe, S., Saleh, A. A., Pack, S. P., Annaluru, N., Kodaki, T., Makino, K. Ethanol production from xylose by recombinant *Saccharomyces cerevisiae* expressing protein-engineered NADH-preferring xylose reductase from *Pichia stipitis*. *Microbiology* **2007**, 153(9), 3044-3054. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Watanabe, I., Ando, A., Nakamura, T. Characterization of *Candida* sp. NY7122, a novel pentose-fermenting soil yeast. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **2012**, v. 39, n. 2, p. 307-315. [[CrossRef](#)]
- Wheals, A. E., Basso, L. C., Alves, D. M., Amorim, H. V. Fuel ethanol after 25 years. *Trends in biotechnology* **1999**, 17(12), 482-487. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- White, M. G., Willaman, J. J. Biochemistry of plant diseases: Fermentation of pentoses by *Fusarium lini*. *Biochemical Journal* **1928**, 22(2), 583. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Wiegel, J., Ljungdahl, L. G. *Thermoanaerobacter ethanolicus* gen. nov., spec. nov., a new, extreme thermophilic, anaerobic bacterium. *Archives of Microbiology* **1981**, 128(4), 343-348. [[Link](#)]
- Wohlbach DJ, Kuo A, Sato TK, Potts KM, Salamov AA, Labutti KM, Sun H, Clum A, Pangilinan JL, Lindquist EA, Lucas S, Lapidus A, Jin M, Gunawan C, Balan V, Dale BE, Jeffries TW, Zinkel R, Barry KW, Grigoriev IV Comparative genomics of xylose-fermenting fungi for enhanced biofuel production. *PNAS* **2011**, 108(32):13212–13217. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Wolfe, A. J. Glycolysis for microbiome generation. *Microbiology spectrum*, v. 3, n. 3, p. 3.3. 14, **2015**.
- Ye, S., Kim, J. W., Kim, S. R. Metabolic engineering for improved fermentation of L-arabinose. *J Microbiol Biotechnol* **2019**, 29, 339-346. [[Link](#)] [[PubMed](#)]
- Zabed, H., Sahu, J. N., Suely, A., Boyce, A. N., Faruq, G. Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, v. 71, p. 475-501. [[CrossRef](#)]

REVISÃO: MÉTODOS DE SÍNTESE EM NANOMATERIAIS INORGÂNICOS

Data de aceite: 01/05/2022

Data de submissão: 23/03/2022

Lidiane Maria dos Santos

IFG- Instituto Federal de Goiás, Campus Uruaçu.

Uruaçu - Goiás.

<http://lattes.cnpq.br/5578299105335204>

Mariane Silva Lopes

IFG- Instituto Federal de Goiás, Campus Uruaçu.

Uruaçu - Goiás.

<http://lattes.cnpq.br/7446637109736645>

Mateus de Paula Alves Fidélis

IFG- Instituto Federal de Goiás, Campus Uruaçu.

Uruaçu - Goiás.

<http://lattes.cnpq.br/3093193437489935>

Paulo Ricardo Honorio Meneses

UnB- Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro.

Brasília - DF.

<http://lattes.cnpq.br/4386722584209284>

RESUMO: Devido ao grande avanço das pesquisas no que se refere à síntese de nanoestruturas inorgânicas, levando em conta suas inúmeras aplicações advindas de suas propriedades ópticas, elétricas e fotoelétricas, se faz necessário o estudo das condições e possíveis rotas para fabricação de tais produtos. Contudo, o presente material consiste de uma revisão de literatura que aborda algumas das possíveis rotas de síntese para tais materiais,

com vista para efeitos morfológicos e estruturais.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese, Fases Inorgânicas, Sol-gel, Hidrotermal, Micro-ondas.

REVIEW: SYNTHESIS METHODS IN INORGANIC NANOMATERIALS

ABSTRACT: Due to the great advance of research regarding the synthesis of inorganic nanostructures, taking into account their numerous applications arising from their optical, electrical and photoelectric properties, it is necessary to study the conditions and possible routes for the manufacture of such products. However, the present material consists of a literature review that addresses some of the possible synthesis routes for such materials, with a view to morphological and structural effects.

KEYWORDS: Synthesis, Inorganic Phases, Sol-gel, Hydrothermal, Microwave.

1 | INTRODUÇÃO

Um crescimento exponencial de estudos em nanociência e nanotecnologia, preponderante nas últimas décadas, asseveram um impacto importante nas áreas de Engenharia e Ciências Naturais (Chen & Mao, 2007). Profusas pesquisas na área de nanomateriais (NM's) perscrutam suas propriedades físicas, químicas, morfológicas, térmicas, ópticas, magnéticas e adsorptivas através de distintas técnicas de fabricação e dopagem de suas estruturas, permitindo uma performance excepcional em diversas aplicações, tais como:

nanosensores, nanosorventes, aplicações fotocatalíticas e em células combustíveis (Mazari et al., 2021).

No que se concerne à materiais semicondutores em escala nanométrica, além da presença de efeitos de aumento da superfície de contato devido a escala reduzida, há a ocorrência de fenômenos de formação de pares elétron/buraco, característico do confinamento quântico e que contribuem para eventuais reações radicalares e formação de agentes altamente oxidantes (Lotfi et al., 2020), quando aplicados em Processos Oxidativos Avançados (Neto et al., 2020), sendo uma opção viável e de baixo custo no tratamento de efluentes e águas residuais contaminadas por poluentes orgânicos biorrecalcitrantes (Kamarudin et al., 2021). A síntese desses materiais é realizada por meio de diferentes métodos e deve ter em vista a demanda de propriedades presentes no produto final e, usualmente, obedece a duas abordagens principais: a primeira denominada “de cima para baixo” (top-down), onde moléculas grandes são reduzidas à escalas nanométricas e uma segunda intitulada “de baixo para cima” (bottom-up), em que pequenas moléculas e átomos são combinados para produzir NM’s, podendo ambas envolverem vários métodos, sejam de origem química, física, biológica e/ou mecânica (Prasad et al., 2018).

Comumente, os Processos Oxidativos Avançados (POA), uma tecnologia emergente no tratamento de água, podem fazer uso de nanoestruturas baseadas em semicondutores para degradação e mineralização de compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Akyol et al., 2004). Para melhor proficuidade dos NM’s aplicados a essas tecnologias, é inescusável investigar diversos meios de síntese e dopagem destes, uma vez que a literatura existente indica que, ao sintetizar esses nanocompósitos, diferentes estruturas e formas são passíveis de ocorrência, influenciando em sua relação superficial, propriedades elétricas, magnéticas e ópticas e, conseqüentemente, na eficiência de mineralização dos contaminantes orgânicos (Feng et al., 2016; Ambigadevi et al., 2021). Diante do contexto apresentado, o presente material trata-se de uma revisão bibliográfica que busca reunir alguns dos métodos de síntese de semicondutores fotocatalisadores mais comuns, se fazendo essencial para melhor compreensão dos produtos de formação, suas características e propriedades.

SÍNTESE DE FASES INORGÂNICAS SÓLIDAS

Ao mencionarmos a síntese de materiais inorgânicos não-metálicos é usual nos depararmos com métodos de síntese no estado sólido, uma vez que oferece baixo custo e uma rota simples de reação. Tal método sintético, assim, possui como principais características uma operação simples, em condições amenas e de baixa poluição, podendo ser aplicado para a aquisição de materiais nanométricos e unidimensionais, contando com uma rota direta de mistura dos precursores, com posterior trituração dos mesmos em meio adequado, podendo haver banho-maria para garantia de reação e calcinação do produto

obtido, conforme demonstrado na **Tabela 1** (Sheng et al., 2021).

No entanto, ainda que esse procedimento seja normalmente aplicado para a obtenção de pós, apresenta uma série de desvantagens que acabaram por fazê-lo cair em desuso, tal qual baixa pureza e formação de partículas com dimensões variadas e, em partes, muito grandes para determinadas aplicações (Suvaci e Özel, 2021).

Método Empregado	Composto sintetizado	Ref.
Síntese no estado sólido assistida por banho-maria	MnMoO ₄	Sheng et al., 2021

Tabela 1: Sínteses no estado sólido

2 | SÍNTESE SOL-GEL

Hodiernamente, a utilização do dióxido de titânio (TiO₂) como semicondutor em processos de fotocatalise heterogênea se tornou algo bastante comum (Han et. al., 2016) e sua síntese em laboratório oferece diversas vantagens, entre as quais temos controle da estequiometria, do tamanho e da forma das nanopartículas e até mesmo na obtenção de um produto homogêneo. Segundo Feltrin e colaboradores (2013), a síntese controlada de materiais inorgânicos como o TiO₂ proporciona o controle de sua atividade fotocatalítica, área superficial, cristalinidade e estabilidade da fase. A técnica mais comumente utilizada é sol-gel a partir de um precursor como tetraisopropóxido de titânio (Piwóński et. al., 2011; Seabra et. al., 2011; Gelover et. al., 2004).

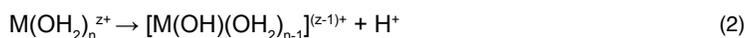
A designação sol-gel é empregada para denominar uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido (sol), enquanto que o gel é interpretado como o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais, fazendo com que esses géis coloidais resultem da agregação linear de partículas primárias, permitindo o preparo de materiais nanométricos com estruturas singulares através do controle de variáveis de cinética de transformação. Tal método pode ser aplicado de diversas maneiras, dependendo de como se desencadeia as etapas reacionais, assim orientadas (Hiratsuka et al., 1995; Anfsten et. al., 1984):

1. Hidrólise do precursor, resultando em ligações M-OH. A hidroxilação de precursores inorgânicos, geralmente obtida por alteração de pH, sucedendo em:

- protonação de oxo-íons aniônicos (**Equação 1**):



- ou desprotonação de aquo-íons catiônicos (**Equação 2**):



2. Processamento das reações de condensação, que podem se processar por olação ou oxolação, ainda podendo ser catalisada por ácidos e bases, com diferentes estudos para os possíveis efeitos do pH (Dorosheva et. al., 2017; Jaramillo et. al., 2016). A **Tabela 2** apresenta determinados estudos acerca da síntese de materiais inorgânicos pela rota sol-gel.

Método Empregado	Composto sintetizado	Ref.
Sol-gel convencional	TiO ₂	Seabra et al., 2011
Sol-gel convencional	TiO ₂	Anton et al., 2015
Revestimento por imersão em sol-gel	AgNP/TiO ₂	Piwonski et al., 2011
Sol-gel convencional com estudo de pH	TiO ₂	Dorosheva et al., 2017

Tabela 2: Sínteses Sol-gel.

3 | SÍNTESE HIDROTÉRMAL

No íterim das últimas duas décadas, a síntese hidrotérmica tornou-se um método de síntese chave para materiais em pó. Esta técnica é bastante utilizada para a aquisição de propriedades superiores, como alta pureza, estabilidade de fase (estequiometria), tamanho de partícula adaptável, tamanho e morfologia controláveis de acordo com as aplicações desejáveis, além da adaptação de características físicas segundo a demanda do material. A síntese hidrotérmica envolve a formação direta de cristais a partir de soluções em meio aquoso à temperatura e pressão elevadas ($T > 25^{\circ}\text{C}$, $P > 100 \text{ kPa}$). Neste método, os pós nucleados crescem de maneira controlada e, subsequentemente, resultam em partículas cristalizadas com tamanho e morfologia controlados, bem como baixo grau de agregação/aglomeração (Suvaci e Özel, 2021).

Dessa maneira, a síntese hidrotérmica é normalmente conduzida em tanques de aquecimento hermeticamente fechados denominados autoclaves com ou sem revestimento de Teflon, com as reações químicas ocorrendo em soluções aquosas sob pressão e/ou temperatura controlada, com capacidade de se alcançar pressão de saturação de vapor elevando-se a temperatura acima do ponto de ebulição da água, tendo a quantidade de solução como determinante essencial da pressão interna produzida juntamente com a ação da temperatura, sendo amplamente utilizada na produção de pequenas partículas na indústria cerâmica (Chen e Mao, 2007).

A preparação de partículas de TiO₂ por utilização de hidrotérmal é investigada por vários pesquisadores da área de nanomateriais, com vista para ensaios de autoclave em diferentes condições (Castro et al., 2008). A metodologia de síntese ainda é descrita na

obtenção de heteroestruturas de nanocompósitos, como realizado por Li e colaboradores (2021), onde uma rota típica de duas etapas com posterior calcinação é aplicada na obtenção de $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{FeS}_2$, demonstrando alta performance como material anódico em baterias de íons de lítio. A técnica hidrotérmica ainda é descrita em pesquisas acerca da utilização de nanocompósitos na área de Fotocatálise Heterogênea para degradação de poluentes orgânicos (Dhal et al., 2015; Das et al., 2020; Sánchez-Albores et al., 2020).

Dentre os inúmeros trabalhos em que é explicitada a técnica hidrotérmica para síntese de nanomateriais inorgânicos, várias metodologias são incrementadas a fim de produzir novos sólidos com características específicas em termos de tamanho, composição e forma, influenciando em fatores internos relacionados ao sistema de reação, onde é possível destacar a utilização de aditivos orgânicos, utilização de micro-ondas (Marinho et al., 2015), campo elétrico e campo magnético, com diversas contribuições e efeitos nas propriedades das nanopartículas geradas (Suvaci e Özel et al., 2021; Yang e Park, 2019). A **Tabela 3** apresenta a síntese de diferentes nanomateriais por meio da utilização de rotas que abordam o hidrotermal.

Método Empregado	Composto sintetizado	Ref.
Hidrotermal em duas etapas	$\text{TiO}_2/\text{C}/\text{FeS}_2$	Li et al., 2021
Hidrotermal assistido por micro-ondas	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	Marinho et al., 2015
Hidrotermal Convencional	Nanotubos de Titanato (TNT)	Xiong et al., 2011
Hidrotermal assistido por micro-ondas	$\text{BiVO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Sánchez- Albores et al., 2020
Hidrotermal convencional	TiO_2 anatase	Castro et al., 2008

Tabela 3: Sínteses Hidrotérmicas.

4 | SÍNTESE EM SISTEMA MICRO-ONDAS

A promoção da utilização da tecnologia de micro-ondas na preparação de nanomateriais, principalmente aqueles adsorventes, ocorreu uma vez que as tecnologias convencionais de aquecimento, como o forno, consomem parte considerável do tempo e energia em trabalhos de síntese, requerendo equipamentos de grande porte e com taxa de aquecimento inadequada, fator que pode acarretar em efeitos adversos à estabilidade, propriedades físico-químicas, capacidade de adsorção e morfologia do material em tratamento (Ewis e Hameed, 2021), enquanto ações em reatores de micro-ondas ocorrem de maneira mais ágil e seletiva, caracterizados por uma produtividade superior

e menor ocorrência de formação de subprodutos, apresentando uma tecnologia atrativa em processos de separação química, como extração de drogas, secagem de produtos, destilação, separação de membranas e regeneração adsorvente, entre outras (Długosz e Banach, 2020; Li et al., 2019).

A energia de micro-ondas (MW) pode ser entendida como uma radiação não ionizante que induz o movimento molecular através da migração de íons e rotação de dipolos sem alteração da estrutura molecular, acarretando em um rápido aquecimento dos materiais dielétricos (Li et al., 2019), com diversos estudos apontando para os efeitos do emprego de sínteses assistidas por micro-ondas, como feito por Wang e colaboradores (2016), cujo indicou uma melhoria na capacidade de degradação de compostos orgânicos para um nanocompósito de MrGO/TiO₂ fabricado via redução assistida por micro-ondas, fator atribuído à não sobreposição das camadas e distribuição uniforme de nanopartículas em comparação com material semelhante tratado sem a presença de MW. A **Tabela 4** reúne trabalhos de pesquisa acerca da utilização de micro-ondas em sínteses de materiais inorgânicos.

Método Empregado	Composto sintetizado	Ref.
Síntese por redução assistida por micro-ondas	MrGO/TiO ₂	Wang et al., 2019
Síntese em reator de micro-ondas	CuO, SnO	Długosz e Banach, 2020

Tabela 4: Sínteses em sistema micro-ondas.

5 | CONCLUSÃO

No decorrer das últimas décadas, um enorme esforço foi despendido na tentativa de descrição de rotas de síntese de materiais nanoestruturados inorgânicos de maneira a potencializar suas inúmeras aplicações na indústria moderna, resultando em um rico banco de dados que abrange distintas e únicas propriedades, modificações e morfologias. A busca por melhores tecnologias, de baixo custo e mais sustentáveis motiva diariamente a inovação na área de Nanotecnologias, fazendo com que apanhados literários como aqui apresentado representam suma importância para a atualização dos pesquisadores da área.

REFERÊNCIAS

Akyol, A.; Yatmaz, H.C.; Bayramoglu, M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 19-24, 2004.

Ambigadevi, J.; Kumar, P. Senthil; Vo, Dai-Viet N.; Haran, S. Hari; Raghavan, T.N. Srinivasa. Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 104881, 2021.

Anfsten, N. J.; Kaufmann, R.; Dislich, H.; in: Proc. Int. Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, ed. Hench, L. L. Ulrich, D. R., **Wiley**, Nova York, 1984.

Anton, Luana de Brito; Braga, Neila de Almeida. Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v. 4, n. 2, p. 36-59, 2015.

Castro, A.L.; Nunes, M.R.; Carvalho, A.P.; Costa, F.M.; Florêncio, M.H. Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity. **Solid State Sciences**, v. 10, p. 602-606, 2008.

Chen, Xiaobo; Mao, Samuel S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

Das, Abinash; Kumar, P. Mathan; Bhagavathiachari, Muthuraaman; Nair, Ranjith G. Hierarchical ZnO-TiO₂ nanoheterojunction: A strategy driven approach to boost the photocatalytic performance through the synergy of improved surface area and interfacial charge transport. **Applied Surface Science**, v. 534, n. 147321, 14 p., 2020.

Dhal, Jyoti Prakash; Mishra, Braja Gopal; Hota, Garudadhvaj. Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of ternary Fe₂O₃/ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposite through cascade electron transfer. The Royal Society of Chemistry, **RSC Advances**, v. 5, p. 58072–58083, 2015.

Długosz, Olga; Banach, Marcin. Continuous synthesis of metal and metal oxide nanoparticles in microwave reactor. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 606, p. 125453, 2020.

Dorosheva, I. B.; Valeeva, A. A.; Rempel, A. A. Sol-gel synthesis of nanosized titanium dioxide at various pH of the initial solution, **AIP Conference Proceedings**, v. 1886, n. 020006, p. 02006-1 - 02006-5, 2017.

Ewis, Dina; Hameed, B.H. A review on microwave-assisted synthesis of adsorbents and its application in the removal of water pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, p. 102006, 2021.

Feng, Zhouzhou; Yu, Jiajie; Kong, Jinming; Wang, Tianhe. A novel porous Al₂O₃ layer/AgNPs–Hemin composite for degradation of azo dyes under visible and UV irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 236-245, 2016.

Feltrin, J; Sartor, M. N; Júnior, A. De Noni; Bernardin, A. M; Hotza, D; Labrincha, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 620-632, 2013.

Gelover, Silvia; Mondragón, Pedro; Jiménez, Antonio. Titanium dioxide sol–gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 165, p. 241–246, 2004.

Han, Changseok; Lalley, Jacob; Namboodiri, Devi; Cromer, Keeley; Nadagouda, Mallikarjuna N. Titanium dioxide-based antibacterial surfaces for water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 11, p. 46-51, 2016.

Hiratsuka, Renato Satoshi; Santilli, Celso Valentim; Pulcinelli, Sandra Helena. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

Jaramillo, J.; Garzón, B. A.; Mejía, L. Tirado. Influence of the pH of the synthesis using sol-gel method on the structural and optical properties of TiO₂. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 687, n. 012099, p. 012099-1 - 012099-4, 2016.

Kamarudin, Nur Syahirah; Jusoh, Rohayu; Setiabudi, Herma Dina; Sukor, Nuramira Fateha; Shariffuddin, Jun Haslinda. Potential nanomaterials application in wastewater treatment: Physical, chemical and biological approaches. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, p. 107-114, 2021.

Li, Guanghui; Cao, Shiyue; Fu, Likang; Wan, Shuyun; Liu, Qiming. A two-step hydrothermal synthesis of TiO₂/C/FeS₂ composite as high performance anode for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 386, n. 138470, 9 p., 2021.

Li, Hong; Zhao, Zhenyu; Xiouras, Christos; Stefanidis, Georgios D.; Li, Xingang; Gao, Xin. Fundamentals and applications of microwave heating to chemicals separation processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, p. 109316, 2019.

Lotfi, Sogol; Zhang, Ziyang; Fortenberry, Gayatri Viswanathan Kaitlyn; Tehrani, Aria Mansouri; Brgoch, Jakoah. Targeting Productive Composition Space through Machine-Learning-Directed Inorganic Synthesis. **Matter**, v. 3, p. 261-272, 2020.

Marinho, Juliane Z.; Santos, Lidiane M.; Macario, Leilane R.; Longo, Elson; Machado, Antonio E. H.; Patrocínio, Antonio O. T.; Lima, Renata C. Rapid Preparation of (BiO)₂CO₃ Nanosheets by Microwave-Assisted Hydrothermal Method with Promising Photocatalytic Activity Under UV-Vis Light. **Brazilian Chemistry Society**, v. 26, n. 3, p. 498-505, 2015.

Mazari, Shaukat Ali; Ali, Esfandyar; Abro, Rashid; Khan, Fahad Saleem Ahmed; Ahmed, Israr; Ahmed, Mushtaq; Nizamuddin, Sabzoi; Siddiqui, Tahir Hussain; Hossain, Nazia; Mubarak Nabisab Mujawar; Shah, Asif. Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges – A review, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 105028, 2021.

Neto, Irineu Ferreira da Silva; Souza, Maria Nathalya Costa; Almeida, Sheyla Cristiane Xenofonte de. Degradação de Corantes por Processos Fotocatalíticos no Tratamento de Efluentes Industriais: Uma Revisão Integrativa. **Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management**, v. 16, p. 365-373, 2020.

Prasad, Sudha; Kumar, Vijayalakshmi; Kirubanandam, Sangeetha; Barhoum, Ahmed. Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures (Ahmed Barhoum, Abdel Salam Hamdy Makhlouf). **Elsevier**, versão on-line, 2018.

Piwonski, Ireneusz; Kadziola, Kinga, Kisielewskaa, Aneta; Soliwodaa, Katarzyna; Wolszczak, Marian; Lisowskac, Katarzyna; Wronska, Natalia; Felczakc, Aleksandra. The effect of the deposition parameters on size, distribution and antimicrobial properties of photoinduced silver nanoparticles on titania coatings. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 16, p. 7076-7082, 2011.

Sánchez-Albores, Rocío Magdalena; Pérez-Sariñana, Bianca Yadira; Meza-Avendaño, C.A.; Sebastian, P.J.; Reyes-Vallejo, Odín; Robles-Ocampo, J. Billerman. Hydrothermal synthesis of bismuth vanadate-alumina assisted by microwaves to evaluate the photocatalytic activity in the degradation of methylene Blue. **Catalysis Today**, v. 353, p. 126-133, 2020.

Seabra, M.P.; Salvado, I.M. Miranda; Labrincha, J.A. Pure and (zinc or iron) doped titania powders prepared by sol-gel and used as photocatalyst. **Ceramics International**, v.37, n. 8, p. 3317-3322, 2011.

Sheng, Rui; Hu, Jindou; Lu, Xiaoyan; Jia, Wei; Xie, Jing; Cao, Yali. Solid-state synthesis and superior electrochemical performance of MnMoO₄ nanorods for asymmetric supercapacitor. **Ceramics International**, v. 47, n. 11, p. 16316-16323, 2021.

Suvaci, Ender; Özel, Emel. Hydrothermal Synthesis. In: Elsevier. **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses**. (Michael Pomeroy). Elsevier, 2021. p. 59-68.

Wang, H.; Gao, H.; Chen, M.; Xu, X.; Wang, X.; Pan, C.; Gao, J. Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/titania nanocomposites as an adsorbent for methylene blue adsorption. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 840-848, 2016.

Xiong, Lin; Sun, Weiling; Yang, Ye; Chen, Cheng; Ni, Jinren. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 211-216, 2011.

Yang, Guijun; Park, Soo-Jin. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. **Materials**, v. 12, n. 7, p. 1177/1 - 1177/18, 2019.

CAPÍTULO 10

FATOR DE ENRIQUECIMENTO DE CA, K, MG E NA EM SEDIMENTOS DE FUNDO DE RIOS NA REGIÃO METALOGÊNICA DO SUDESTE DO CRÁTON AMAZÔNICO

Data de aceite: 01/05/2022

Data de submissão: 03/03/2022

Mauricio Willians de Lima

Universidade Federal do Amazonas, Manaus,
AM.

Edinaldo Rodrigues Palheta Junior

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Belém, PA.

Maria Carolina Sarto Fernandes Rodrigues

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Belém, PA.

Jaqueline Silva de Oliveira

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Belém, PA.

Deimid Rodrigues da Silva

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Belém, PA.

Kelson do Carmo Freitas Faial

Instituto Evandro Chagas, Belém, PA.

Maria de Lourdes Souza Santos

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Belém, PA.

João Elias Lopes Fernandes Rodrigues

Embrapa Amazônia Oriental

Flávia Kelly Siqueira de Souza

Universidade Federal do Amazonas, Manaus,
AM.

maior parte da crosta terrestre, sendo importantes constituintes da fauna e da flora dos ecossistemas. No ambiente aquático, participam de variados processos biogeoquímicos, principalmente nos sedimentos onde se processam acumulação, redistribuição e transferência para coluna d'água. Em regiões geologicamente anômalas, suas concentrações são mais elevadas em decorrência da grande variabilidade de depósitos minerais. O objetivo deste trabalho é avaliar o enriquecimento de Ca, Mg, K, e Na em sedimentos de fundo das bacias hidrográficas do Sudeste do Cráton Amazônico. As áreas de amostragens estão inseridas nas bacias dos rios Tapirapé, Itacaiúnas, Igarapé Gelado e Parauapebas. Foram coletadas 500g de sedimentos por dragagem (tipo Ekman-Birge) em cada área analisada, posteriormente, foi realizada a abertura com ácido nítrico e clorídrico. Os teores Ca, Mg, K, e Na foram quantificados por espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente. Os resultados determinaram uma variação superior a 30 % e indicam grande variabilidade dos macroelementos nas áreas de estudo e o fator de enriquecimento revelou que as concentrações dos elementos estudados são de origem natural, mostrando que a geologia local exerce forte influência sobre suas concentrações.

PALAVRAS-CHAVE: Ação antrópica, Metais alcalino terrosos, Província mineral de Carajás

RESUMO: Os macroelementos compreendem

MACROELEMENT ENRICHMENT FACTOR IN BOTTOM SEDIMENTS IN HYDROGRAPHIC BASINS OF THE SOUTHEAST OF THE AMAZON CRATON

ABSTRACT: Macroelements comprise most of the earth's crust, being important constituents of the fauna and flora of ecosystems. In the aquatic environment, they participate in various biogeochemical processes, especially in sediments where accumulation, rearrangement and transfer to the water column take place. In geologically anomalous regions, their concentrations are higher due to the great variability of mineral deposits. The objective of this work is to evaluate the enrichment of Ca, Mg, K, and Na in bottom sediments of the Southeastern Amazon Craton hydrographic basins. The sampling areas are located in the basins of the Tapirapé, Itacaiúnas, Igarapé Gelado and Parauapebas rivers. 500g of sediments were collected by dredging (Ekman-Birge type) in each area analyzed, subsequently opening with nitric and hydrochloric acid. Ca, Mg, K, and Na contents were quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. The results determined a variation greater than 30% and indicate great variability of macroelements in the study areas and the enrichment factor revealed that the concentrations of the elements studied are of natural origin, showing that the local geology exerts a strong influence on their concentrations.

KEYWORDS: Anthropogenic action, Alkaline earth metals, Carajás mineral province.

1 | INTRODUÇÃO

Os microelementos e metais correspondem a cerca de 1% da litosfera, enquanto que os macroelementos são aproximadamente 99% e possuem importantes funções químicas (OLIVEIRA, 2007). Apesar da sua abundância e participação em reações e processos bióticos e abióticos, estudos avaliando as concentrações dos macroelementos ainda são pouco difundidos, principalmente em sedimentos de ambientes aquáticos da Amazônia Oriental. Por outro lado, o conhecimento de suas concentrações nos sedimentos é importante para caracterização e compreensão da geoquímica atual e futura, assim como, entender seus efeitos sobre interações ecológicas e toxicológicas nos ambientes amazônicos.

No ambiente natural, esses elementos estão distribuídos nos seres vivos e diversos ecossistemas, tais como, solo, água e sedimentos. Os sedimentos têm sido reconhecidos como um dos maiores repositórios de elementos (poluentes) no ambiente aquático, mesmo quando as concentrações na água são baixas ou inexpressivas. Por isso, a contaminação dos sedimentos é utilizada como um importante indicador ambiental de poluição, servindo para mapear, traçar e monitorar fontes antropogênicas de contaminação e/ou anomalias causadas por processos geoquímicos naturais (HORTELLANI et al. 2005).

Além disso, os elementos minerais são constituintes necessários para os processos naturais da vida, e todos os animais, incluindo peixes, necessitam desses elementos. Os peixes podem retirar esses elementos da dieta e também do ambiente aquático. De acordo com Watanabe et al. (1997) são responsáveis pela formação óssea, manutenção de sistemas coloidais, regulação do equilíbrio ácido-base e para compostos biologicamente

importantes, tais como hormônios e enzimas. Deficiências podem causar patologias bioquímicas, estruturais e funcionais que dependem de vários fatores, incluindo a duração e o grau da deficiência deles.

O cálcio é de vital de grande importância em sistemas hídricos, logo que sua presença influencia a ciclagem de elementos como os fosfatos, geralmente acham-se sobre duas formas principais: bicarbonato e carbonato de cálcio (ESTEVES et al. 2011).

O magnésio é essencial como cofator de muitas reações enzimáticas no metabolismo, assim como desempenha papel importante na respiração de peixes de água doce. Assim como cálcio atua no sistema esquelético no metabolismo do tecido, além da osmorregulação e transmissão neuromuscular (NRC, 1993). O potássio é um elemento em grande abundância na crosta terrestre, presente em rochas, solos, oceanos e lagos, além disso oxida-se com o oxigênio e é bastante reativo com a água (PEIXOTO, 2004). O sódio assim como o potássio é um eletrólito abundante no organismo, juntamente com o cloro são cátions e ânions, respectivamente que atuam no fluido extracelular corpóreo. Algumas espécies de peixes demandam suplementação de sódio, entretanto em excesso afeta o crescimento e a eficiência alimentar (NRC, 1993).

O objetivo deste estudo foi avaliar enriquecimento de macronutrientes em sedimentos de fundo em bacias hidrográficas do sudeste do Cráton Amazônico.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo está localizada na Região de Integração de Carajás, sudeste do estado do Pará, marcada por terrenos montanhosos, com área aproximada de 120 mil quilômetros quadrados (PARADELLA; CHENG, 2013), vem experimentando prolongados períodos de clima quente e úmido, tipo Aw definido por Köppen (SALVARES, 2013), com alta precipitação anual e um período claramente definido de seca, com precipitação de 2,033 mm e temperaturas mensais entre 25,1° C e 26,3° C (VIANA et al. 2016).

Os principais cursos hídricos que banham os municípios de Canaã dos Carajás, Parauapebas e Marabá são as bacias dos rios Parauapebas e Itacaiúnas, além de outros rios de menor expressividade em termos de extensão como o Igarapé Gelado e rio Tapirapé. O rio Igarapé Gelado, oriundo da região montanhosa de Carajás, é um afluente do rio Parauapebas muito utilizado para recreação e pesca. O rio Parauapebas micro bacia do Tapirapé são importantes afluentes do rio Itacaiúnas. A micro bacia do rio Tapirapé encontra-se a oeste do rio Itacaiúnas, margeando a Reserva Biológica do Tapirapé (ReBio), município de Marabá (LIMA, 2019).

Os sedimentos foram coletados nos rios da região (Figura 1) com uso de uma draga do tipo Ekman-Birge, realizando-se amostragens compostas de aproximadamente 500 g por dragagem. Para determinar as concentrações de macronutrientes foram utilizados 0,5 g de amostras de sedimento (<0,15 mm) com 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl concentrado,

digerido em um forno de microondas de acordo com a EPA 3051A (USEPA, 2007). Os extratos digeridos foram diluídos com água deionizada até um volume final de 50 mL e filtrada (0,45 µm de PTFE). Os teores de Ca, Mg, K e Na foram quantificados por espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES), modelo Vista- MPX CCD simultâneo, axial da VARIAN, com um sistema de amostragem automático (SPS- 5). Para confiabilidade dos dados, as amostras foram analisadas em triplicata e, uma amostra em branco, juntamente com uma amostra certificada do material de referência ERM-CC141 foi incluído em cada bateria de 22 amostras.

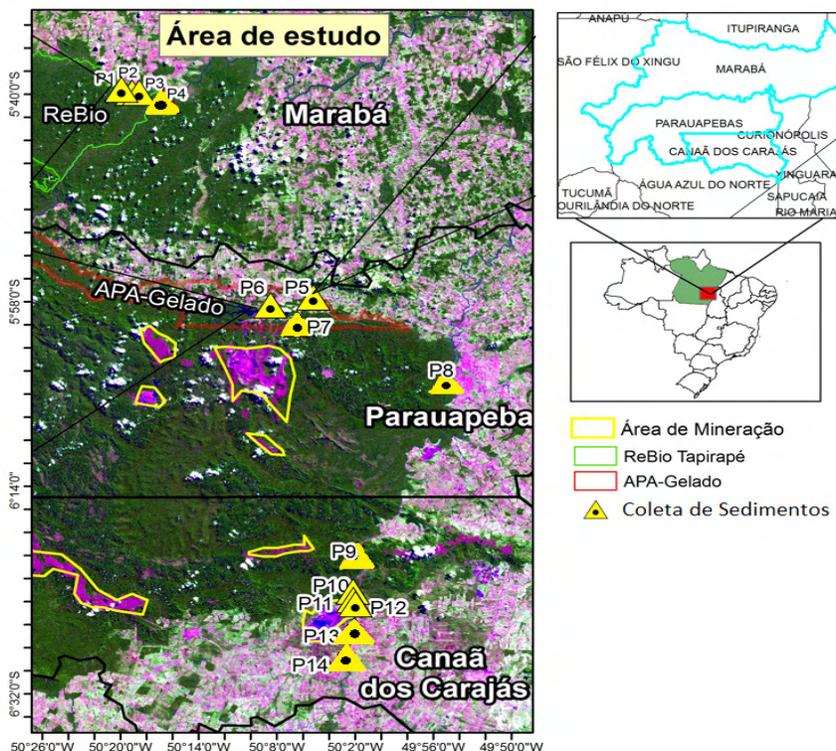


Figura 1. Mapa de localização das coletas de sedimentos de fundo nos rios das áreas investigadas.

Foi calculado o fator de enriquecimento (FE) para avaliar a contribuição geoquímica de Ca, K, Na e Mg, de acordo com a equação 1. Para material de referência foi utilizado as concentrações do elemento (mg kg⁻¹) na Crosta Continental Superior (WEDEPOHL, 1995). O Al foi usado para a normalização geoquímica, por ser considerado um elemento conservador (BHUIYAN et al., 2010).

$$FE = \frac{X_1/Y_1}{X_2/Y_2}$$

Equação 01

Onde, X1 é a concentração do elemento (mg kg⁻¹) na amostra; Y1 é a contração de

Al (mg kg^{-1}) na amostra; X_2 é a concentração média do elemento na Crosta Continental Superior () e Y_2 é a concentração média de Al (mg kg^{-1}) na Crosta Continental Superior.

Por convenção, se o valor $0,5 < FE < 1,5$ considera-se que os EPTs são provenientes da contribuição crustal (produto de intemperismo), por outro lado, se $FE > 1,5$ é indicativo de que a fonte principal é a contribuição antrópica (ZHANG et al., 2002).

Para as análises estatísticas, foram aplicados o teste de normalidade de Shapiro-Wilk e calculados a estatística descritiva dos dados. As correlações de Pearson foram calculadas entre o conjunto de macroelementos analisados nos sedimentos de fundo. Nesse trabalho considerou-se como correlação significativa os valores: correlação bem fraca (0,0 a 0,19), fraca (0,20 a 0,39), moderada (0,40 a 0,69), forte (0,70 a 0,89) e muito forte (0,90 a 1,00). Portanto indicam que valores apresentam forte correlação quando estão mais próximos de 1 ou -1, sendo correlação positiva quando $r > 0$ e negativa quando $r < 0$. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software PAST 4.0.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos para o coeficiente de variação foram superiores a 30 % e indicam grande variabilidade dos macroelementos. O magnésio foi o elemento que apresentou maior média. É válido ressaltar que os rios da região se situam em áreas de grande diversidade mineralógica e isso pode refletir na distribuição dos elementos nos sedimentos dos rios.

As concentrações de cálcio obtidas tiveram concentração média de $642,93 \text{ mg kg}^{-1}$. As concentrações mais elevadas foram verificadas no rio Parauapebas ($1146,16 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto que, as menores no Igarapé Gelado ($274,97 \text{ mg kg}^{-1}$). Para o magnésio, foram verificadas concentrações mais elevadas no Igarapé gelado ($6717,06 \text{ mg kg}^{-1}$) e mais baixas no rio Tapirapé ($166,39 \text{ mg kg}^{-1}$), conforme verificado na Tabela 01.

Elementos	Ca (mg kg^{-1})	K (mg kg^{-1})	Mg (mg kg^{-1})	Na (mg kg^{-1})
Nº Pontos	14	14	14	14
Mín	274,97	147,08	166,39	109,41
Máx	1146,16	1094,86	6717,06	7298,93
Média	642,93	503,47	963,70	649,88
E.P.*	74,01	86,61	449,49	511,48
D.P.**	276,92	324,08	1681,83	1913,78
Mediana	591,17	437,75	398,89	138,14
25 percentil	413,49	207,28	333,13	128,36
75 percentil	881,94	714,22	954,80	154,58
C.V. (%)***	43,07	64,37	174,52	294,48

Tabela 1 Análise descritiva da concentração dos macroelementos nos sedimentos.

*E.P.: Erro Padrão; **D.P.; Desvio Padrão; ***C.V.; Coeficiente de Variação.

Possivelmente as descargas dos diversos tipos de tributários lançadas nestes rios estejam contribuindo para essa grande variação entre os pontos. O cálcio e o magnésio possuem relação direta com a dureza das águas, dureza é a concentração de cátions multimetálicos em solução. Os cátions frequentemente associados à dureza são cálcio e magnésio (Ca^{2+} , Mg^{2+}), e em menor escala ferro (Fe^{2+}), manganês (Mn^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}) e alumínio (Al^{3+}) (USEPA, 2015; BRASIL, 2006). Segundo a UNEP (2008) a dureza é influenciada pela geologia da bacia de drenagem e por atividades antrópicas. As principais fontes de dureza são a dissolução de minerais contendo cálcio e magnésio, exemplificando, as rochas calcárias e os despejos industriais (VON SPERLING, 2007).

O potássio apresentou concentração média de 503,47 mg kg^{-1} . A concentração mais elevada foi verificada no rio Itacaiunas (1094,86 mg kg^{-1}) e a menor no rio Parauapebas. (147,08 mg kg^{-1}). O potássio é um elemento que possui geralmente baixas concentrações nas águas naturais, conseqüentemente nos sedimentos superficiais, sendo a lixiviação das rochas a sua principal fonte natural. (ZUIN et al. 2009). Isso revela que suas concentrações estão associadas a geoquímica local, por ser uma região metalogênica altamente influenciada por fatores ambientais tropicais que favorecem processos erosivos nas rochas e solos.

O sódio apresentou teve concentração média de 649,88 mg kg^{-1} . As concentrações mais altas (109,408 mg kg^{-1}) foram obtidas no Igarapé Gelado, enquanto que, as menores concentrações (109,408 mg kg^{-1}) no rio Parauapebas. O sódio pode entrar nos corpos d'água por fontes naturais ou antrópicas. No primeiro caso pode ser por lixiviação das rochas e no segundo caso por esgotos sanitários, efluentes industriais e/ou atividades agrícolas (VON SPERLING, 2007; CETESB, 2012).

Segundo a CETESB (2012), as concentrações de sódio em águas superficiais variam consideravelmente por fatores como a geologia do local, as descargas de efluentes, o uso sazonal de sais nas rodovias e o uso de fertilizantes na agricultura. O aumento das concentrações de sódio no rio Igarapé Gelado pode estar associado à sua localização em relação ao relevo e geologia local. Além disso, nas áreas onde ocorreram maiores concentrações ocorrem grandes perturbações nas rochas e solos como resultado da atividade industrial e isso favorece a liberação e incremento de vários elementos para os ambientes adjacentes.

O Fator de enriquecimento foi calculado para avaliar a contribuição natural ou antrópica de cálcio, magnésio, potássio e sódio para todas as áreas analisadas. Foi constatado que o cálcio, magnésio, potássio e sódio não apresentaram enriquecimento superior a 1,5 ($FE > 1,5$) o que sugere que a presença desses elementos nos sedimentos de fundo dos rios analisados é proveniente da contribuição crustal (intemperismo natural).

Por outro lado, mesmo o fator de enriquecimento (Tabela 2) sugerindo que as concentrações dos elementos analisados são naturais, foi possível identificar os rios onde esses elementos são mais enriquecidos. Partindo desta análise, o magnésio e sódio foram

ligeiramente mais enriquecido no rio Igarapé Gelado, por outro lado, cálcio e sódio no rio Parauapebas.

Áreas	Ca	K	Mg	Na
Rio Tapirapé				
01	0,03	0,06	0,08	0,02
02	0,11	0,07	0,14	0,06
03	0,07	0,06	0,11	0,02
Rio Itacaiunas				
04	0,15	0,08	0,23	0,04
Rio Igarapé Gelado/Piscicultura				
05	0,01	0,05	0,04	0,01
Rio Igarapé Gelado				
06	0,02	0,03	0,04	0,01
07	0,06	0,01	0,84	0,48
Rio Parauapebas/área urbana				
08	0,18	0,12	0,39	0,05
Rio Parauapebas/área rural				
09	0,15	0,18	0,43	0,03
10	0,14	0,09	0,30	0,02
11	0,17	0,26	0,58	0,04
12	0,37	0,06	0,23	0,06
13	0,18	0,05	0,17	0,05
14	0,11	0,05	0,13	0,03

Tabela 2 Fatores de enriquecimentos nos sedimentos.

O cálcio ocorre predominantemente como silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfatos e boratos. O cálcio está presente nos carbonatos, mais comumente na calcita e na dolomita e nos minerais acessórios apatita e fluorita (WEDEPOHL, 1978). Isso revela que as concentrações desse elemento são naturais e estão associadas a mineralogia local. O magnésio participa da composição de minerais de vários grupos: óxidos e hidróxidos; silicatos; carbonatos; sulfatos; fosfatos, arseniados; boratos, haloides e outros minerais. Nos sedimentos, além dos minerais evaporitos, que é um caso especial, está presente principalmente na dolomita e nos filossilicatos (WEDEPOHL, 1978). Os minerais que contém potássio como principal constituinte são os feldspatos, micas (moscovitas), leucita e nefelina. (WEDEPOHL, 1978). O maior resultado do fator de enriquecimento (FE= 0,6) para sódio, no ponto 07, sendo a amostra mais enriquecida, no entanto, ainda é caracterizada de origem natural e não antrópica.

Foi utilizado o cálculo de correlação de Pearson (Tabela 3) para analisar o grau de

correlação entre dois resultados obtidos dos macroelementos estudados.

Elementos	Ca	K	Mg	Na
Ca	-	0,50*	0,05	0,09
K	-0,20	-	0,64*	0,38
Mg	0,53*	-0,14	-	2,32e-10
Na	0,46*	-0,26	0,98**	-

Tabela 3 Correlação de Pearson entre os macroelementos em sedimentos.

*Moderada **Muito forte

A correlação mais significativa foi caracterizada por “muito forte” entre sódio-magnésio (0,98). Os demais elementos se correlacionaram “moderadamente” entre cálcio-potássio (0,50), potássio-magnésio (0,64), magnésio-cálcio (0,53) e sódio-cálcio (0,46).

4 | CONCLUSÃO

As concentrações dos macroelementos apresentaram grande variabilidade nos sedimentos de fundo das áreas analisadas, com valores ligeiramente elevados de Ca, Mg e Na na região de Carajás. Por outro lado, o fator de enriquecimento revelou que as concentrações dos elementos estudados são de origem natural, o que mostra que a geologia local exerce forte influência sobre suas concentrações.

A análise estatística indicou que os macroelementos analisados estão moderadamente a fortemente correlacionados e suas associações podem estar ligados a composição mineralógica das áreas de amostragens.

Apesar de não serem estipulados valores máximos para a concentração de macroelementos pela legislação, os resultados encontrados constituem uma importante ferramenta para desenvolvimento de política ambiental regional para áreas de exploração mineral.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), Universidade Federal Rural da Amazônia e Instituto Evandro Chagas.

REFERÊNCIAS

BAIRD, C. Química Ambiental. Porto Alegre: Bookman; 2002, 300 p.

BHUIYAN, M. A; ISLAM, M; DAMPARE, S.B; PARVEZ, L; SUZUKI, S. Evaluation of hazardous metal pollution in irrigation and drinking water systems in the vicinity of a coal mine area of northwestern Bangladesh. J. Hazard Materials. 2010;179(3):1065–1077.

- BRASIL (Secretaria de Vigilância em Saúde). Vigilância e controle da qualidade da água para o consumo. Brasília: Ministério da Saúde. 2006. 212 p.
- BRYAN, G. W. The effects of heavy metals (other than Mercury) on marine and estuarine organisms. *Proc. Roy. Soc. Lond. B.* 1971;177:389–410.
- CAMPOS, M. L. A. M. Introdução a Biogeoquímica de Ambientes Aquáticos. Campinas: Átomo, 2010, 212 p.
- CETESB (Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo). São Paulo. 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso: 20 set., 2012.
- COTTA, J. A. O; REZENDE, M. O. O; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais e sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil. *Quim. Nova.* 2006;29(1):40-45.
- ESTEVES, F. A; FIGUEIREDO-BARROS, M. P; PETRUCIO, M. M. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência; 2011. 790 p.
- FORSTNER, U. Inorganic chemistry and elemental spectrum. In sediments: Chemistry and toxicity of enplane pollutants. Lewis Publishers. 1990.
- FÖRSTNER, U.; PATCHINEELAM, S. R. Chemical associations of metals in marine deposits with special reference to pollution in the German North Sea. *Reun. Cons. Int. Explor. Mer.* 1981;181:49-58.
- HORTELLANI, M. A; SARKIS, J. E. S; BONETTI, J.; BONETTI, C. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos – São Vicente estuarine System, São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chemistry Society.* 2005;16(6):1140-1149.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2018. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: 2 de jan., 2018.
- LIMA, M. W. Elementos potencialmente tóxicos em solos, sedimentos, água e peixes da província mineral de Carajás, sudeste do Craton Amazônico. [Tese]. Belém: Universidade Federal Rural da Amazônia; 2019. 91 p.
- MASUTTI, M. B. O Manouezal do Itacorubi como Barreira Biogeoquímica: estudo de Caso [Dissertação]. Santa Catarina: Universidade Regional de Santa Catarina; 1999. 199 f.
- MINEROPAR (Minerais do Paraná S. A.). Atlas Geoquímico da Folha de Curitiba. Curitiba: Governo do Estado do Paraná, 2001. 80 p.
- MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. Referência Geoquímica Regional para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos do Lago Paranoá-DF. *Química Nova.* 2003;26(6):812-820.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). Nutrient Requirements of Fish. Washington, D.C.: National Academy of Sciences, 1993. 115 p.
- OLIVEIRA, M. R. Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais. Tese de doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais, p. 150, 2007.
- PARADELLA, W. R.; CHENG, P. Using GeoEye-1 stereo data in mining applications: automatic DEM generation, *Geoinformatics.* 2013;16:10–12.
- PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico-Cálcio. *Química Nova na Escola.* 2004;20. Disponível em: <http://qnesc.sbj.org.br/online/qnesc20/v20a12.pdf>. Acesso em: 7 de out. 2020.

- PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico-Magnésio. Química Nova na Escola. 2000;12. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc12/v12a11.pdf>. Acesso em: 7 de out. 2020.
- PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico-Potássio. Química Nova na Escola. 2004;19. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc19/a14.pdf>. Acesso em: 7 de out. 2020.
- PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico-Sódio. Química Nova na Escola. 1999;10. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc10/elemento.pdf>. Acesso em: 7 de out. 2020.
- SALAMONS, W.; FÖRSTNER, U. Metals in hydrocycle. New York: Springer-Verlag. 1984. p. 349.
- SALVARES, C. A. Köppen's climate classification map for Brazil. Meteorologische Zeitschrift. 2013;22:711-728.
- TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G.; MUNTAU, H.; LEEUWEN, H. P. V.; LUBINSKI, R. Guidelines for Terms Related to Chemical Speciation and Fractionation of Elements. Definitions, Structural Aspects, and Methodological Approaches (IUPAC Recommendations 200). Pure Appl. Chem. 2000;72(8):1453-1470.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Vital water graphics: an overview of the state of the World's Fresh and marine Waters. Nairobi, Kenya: Nairobi: United Nations Environment Programme. 2008;2.
- UNITED STATES. ENVIRONMENTAL PROTECTION Agency (USEPA). Secondary maximum contaminant levels: a strategy for drinking water quality and consumer acceptability. 2015. Disponível em: <http://www.waterrf.org/PublicReportLibrary/4537.pdf>. Acesso em: 20 set. 2018.
- VIANA, P. L.; MOTA, N. F. O.; GIL, A. S. B.; SALINO, A.; ZAPPI, D. C.; HARLEY, R. M.; LKIU-BORGES, A. L.; SECCO, R. S.; ALMEIDA, T. E.; WATANABE, M. T. C.; SANTOS, J. U. M.; TROVÓ, M.; MAURITY, C.; GIULIETTI, A. M. Flora of the cangas of the Serra dos Carajás, Pará, Brazil: history, study area and methodology. Rodriguésia. 2016;67:1107-1124.
- VON SPERLING, M. Estudos de modelagem da qualidade da água de rios. Belo Horizonte: UFMG. 2007. 452 p.
- WATANABE, T.; KIRON, V.; SATOH, S. Trace minerals in fish nutrition. Aquaculture. 1997;151:185-207.
- WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995;59(7):1217-1232.
- ZHANG, L.; WAN, L.; CHANG, N.; LIU, J.; DUAN, C.; ZHOU, Q. Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide. J. Hazard Mater. 2002;190:848-855..
- ZUIN, V. G.; IORIATTI, M. C. S.; MATHEUS, C. E. O emprego de parâmetros físicos e químicos para a avaliação da qualidade de águas naturais: uma proposta para a educação química e ambiental na perspectiva CTSA. São Paulo: Química Nova na Escola. 2009;31:6.

ASSESSMENT OF BTEX CONCENTRATIONS IN AIR AMBIENT OF GAS STATIONS USING PASSIVE SAMPLING AND THE HEALTH RISKS FOR WORKERS

Data de aceite: 01/05/2022

Lícia Passos Santos Cruz

Federal University of Bahia - Chemistry Institute - Analytical Chemistry Department
Salvador-Bahia-Brazil

Lidmary Palma Alves

Faculty of Technology and Science. Feira de Santana
Bahia-Brazil

Akácia Victória Silva dos Santos

Federal University of Bahia - Chemistry Institute - Analytical Chemistry Department
Salvador-Bahia-Brazil

Mabel Barbosa Esteves

Bahia School of Medicine and Public Health
Salvador-Bahia-Brazil

Ícaro Vinícius Santana Gomes

Federal University of Bahia - Chemistry Institute - Analytical Chemistry Department
Salvador-Bahia-Brazil

Luis Sergio Santos Nunes

Bahia School of Medicine and Public Health
Salvador-Bahia-Brazil

ABSTRACT: Gas stations are establishments which carry out resale activities of liquid fuels derivate petroleum, fuel alcohol and other automotive fuels. This activity is an important emission source of benzene (C₆H₆), toluene (C₇H₈), ethylbenzene (C₈H₁₀), and ortho, meta and para-xylene (C₈H₁₀) - better known by the

acronym BTEX. The objective of this study was to determine the concentrations of BTEX compounds in the ambient air of ten gas stations in the cities of Salvador and Feira de Santana, Bahia, Brazil, as well as to evaluate the health risks to the workers. Passive samplers diffusive of the Radiello® were used containing activated carbon as adsorbent. The samplers were exposed for 8 h and the analytes were recovered by chemical desorption with CS₂ and determined by GC-FID. The concentrations of BTEX found in the ambient air of gas stations ranged from 46.72 - 435.43 mg m⁻³ for benzene; 25.54 - 342.46 mg m⁻³, for toluene, 7.10 - 30.07 mg m⁻³ for ethylbenzene, 9.36 - 89.73 mg m⁻³ for m, p-xylene and 9.79 - 52.29 mg m⁻³ for o-xylene. The concentrations of toluene, ethylbenzene and xylenes found in gas stations were lower than the limits recommended by the US NIOSH and NR-15 of the Ministry of Labour of Brazil, however, should be considered the risks due to chronic exposure of workers. Concentrations of benzene in three gas stations were above the recommended exposure limit by NIOSH (320.0 mg m⁻³). Samplings were also carried out in outdoor environments 250 m from two gas stations. The concentrations of the BTEX compounds were equal to 24.97 and 35.51 µg m⁻³ in these sites, and concentrations of benzene were about 3-4 times higher than the annual pattern of 5.0 µg m⁻³ established by Union European, as limit for outdoor environments. This data confirms that areas near gas stations are subject the effects of volatilization of these compounds. Additionally, the values found in the 10 gas stations for the cancer risk varied between 4.06x10⁻⁵ - 3.78x10⁻⁴ (mean of 1.82 x10⁻⁴) for

workers exposed to benzene for 30 years (acceptable limit - 1.00×10^{-6}). The cancer risk is very high, because the values found are about 40-378 times above the acceptable limit and reinforces the need to adopt urgent measures to reduce or eliminate exposure of workers to the BTEX compounds. The average non-carcinogenic risk to benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes compounds were 1.84, 5.76×10^{-3} , 4.59×10^{-3} and 1.37×10^{-1} , respectively (acceptable limit <1). Only for benzene the average value this risk is above 1, thus confirming non-carcinogenic risks on workers' health due exposure to this compound.

KEYWORDS: BTEX, Gas stations, Passive sampling, Health risk

1 | INTRODUCTION

In recent decades, the global concern about air quality degradation has been increasing, and many studies have shown the impacts on the environment and human health resulting from gas emissions and potentially harmful particles into the atmosphere. In occupational environments, air pollution is directly related to the specific activities carried out on site and reaches direct way workers due to the long exposure time.

Gas stations are establishments which carry out resale activities of liquid fuels derivate petroleum, fuel alcohol and other automotive fuels [1]. These activities, added with the high rate of evaporation fuels and evaporative losses from vehicle emissions are the main sources of change in the air quality in these occupational environments.

Gasoline is one of the most important petroleum fuels, and it is chemically composed of hydrocarbons containing 4 to 12 carbon atoms, which mainly belong to the classes of paraffins (normal and branched), olefins, naphthenics and aromatics [2]. The gasoline Brazilian type A is produced by refineries and delivered directly to the distributing companies, and the gasoline type C marketed in the gas stations is a mixture of gasoline type A with 27% v/v anhydrous ethyl alcohol used as additive and at most 1% v/v of benzene and 45% v/v aromatic hydrocarbons [3] [4].

Among the aromatic hydrocarbons present in gasoline are compounds benzene (C_6H_6), toluene (C_7H_8), ethylbenzene (C_8H_{10}), and ortho, meta and para-xylenes (C_8H_{10}) - known by the acronym BTEX. These compounds are emitted into the atmosphere by the vehicle fleet (fossil fuel combustion and evaporative losses), gas stations (distribution and storage of fuels) and industrial processes [5] [6] [7], and are classified as priority environmental pollutants because of the high toxicity and mobility [8]. Among the BTEX compounds, benzene is considered the most dangerous and has become one of the most intensely regulated substances in the world to be classified as carcinogenic to humans (group 1) by the International Agency for Research on Cancer - IARC [9]. The WHO estimated that benzene concentration of 1.7 mg m^{-3} can cause leukemia in 10 cases per 1 million people [10].

Health effects from exposure to compounds BTEX depends on the dose and duration of exposure as acute or chronic effects. Chronic exposure primarily to benzene can lead

to neurological, endocrine, immunological and hematological disorders such as aplastic anemia and myeloid leukemia. The increased incidence of reproductive problems, birth defects, including cleft lip are also associated with exposure to benzene [8] [11] [12] [13]. In gas stations, adverse health effects of workers are reported due to acute exposure to BTEX, such as: headache, cough, fatigue, skin irritation and eyes, nausea, dizziness, depression and asthma [14] [15] [16].

Few recent studies on emissions of BTEX in gas stations have been reported in the world, to evaluate the air quality in these establishments [17] [18] [19] [20], and the health risks to workers associated with these compounds [5] [15] [21] [22] [23] [24] [25], but no study has been carried out previously in the Bahia state, Brazil. In addition, most of the work uses active air sampling techniques, where a vacuum pump is used to suck air into the sampling device. The application of such techniques is often ineffective, mainly due to the high cost of equipment and the need for continuous supply of electricity [26].

Passive sampling is based on physical processes such as diffusion and permeation, without involving the active movement of air through the sampler, not requiring suction pump to force air into the sampler. The application of passive samplers when compared to conventional active techniques also have other advantages, such as simple are small and portable, easier handling and transportation to places of difficult access, and the use by workers in occupational environments; They do not need to use pumps and electricity. These features make these samplers suitable for applications in air monitoring indoor and outdoor environments [27] [28] [29].

Thus, the objective of this study was to determine the concentrations of BTEX in the air of ten gas stations using passive samplers, as well as to evaluate the health risks to workers associated with occupational exposure to these compounds by inhalation. In addition, outdoor environments 250 m from two gas stations were chosen to verify the influence of these compounds in the surrounding areas.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 Description of the study areas

The data were obtained in 10 gas stations in the city of Salvador, capital of the state of Bahia, and in the city of Feira de Santana located 100 km from city of Salvador (Figure 1). Two gas stations are located near highways (S1 and S2), four are located in commercial areas (S3, S4, S6 and S7) and four are located in residential areas (S5, S8, S9 and S10). The samplings occurred after request to the respective managers of gas stations for access to the physical space, through the terms of agreement previous and research intent. Outdoor environments 250 m from two gas stations (S5 and S7) designated L1 250 and L2 250, and near hospitals, medical centers, schools, universities and / or residences

were also chosen for sampling in order to check the dispersion of BTEX compounds in the areas surrounding the gas stations.



Figure 1. Location of ten selected gas stations in cities of Salvador and Feira de Santana, Bahia, Brazil.

2.2 Sample Collection and Analytical Method

The samplings of the BTEX compounds in the gas stations were performed using Radiello diffusive passive samplers patented by Foundation Salvatore Maugeri (<http://www.radiello.com>). These samplers consist of a cylindrical diffusive surface of microporous polyethylene having thickness of 1.7 mm, medium porosity 25 ± 5 mm and a diffusive path of 18 mm, and a cylindrical adsorbing cartridge of stainless steel, opening 100 mesh and a diameter of 5.8 mm, filled with approximately 530 ± 30 mg of activated carbon with particle size 35-50 mesh.

The passive samplers were exposed in gas stations near the supply pumps, in local free of barriers, at a minimum height of 2 m, for periods of 8 h (hours daily of workers). After the exposure period, the samplers were removed, sealed with Parafilm, packed in box thermic with ice and immediately transported to the laboratory.

The analytes were subsequently recovered by desorption chemical with 1.0 ml of carbon disulfide (CS_2) in an ultrasound bath Bransonic 3510 R-MT with ice water ($T \approx 10^\circ \text{C}$) to avoid any possibility of evaporation of BTEX or CS_2 for 10 min with manual agitation every 2 min to ensure that the solvent keep in touch with the analytes contained in the cartridge. The gas chromatography (GC) with ionization detection (FID) was used for determination of the BTEX compounds, under the following analytical conditions: gas chromatograph (7820A GC System, Agilent), using a HP-5 Agilent column (5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane),

with 30 m length x 0.32 mm ID x 0.25 mm thick film; the initial oven temperature was maintained at 40 °C for 3 min, then high to 140 °C at a heating rate of 8 °C min⁻¹ and raised to 220 °C at a heating rate of 20 °C min⁻¹ lasting for 4.5 min at this temperature; injector with flow division (split) in the ratio 1:20, using as carrier gas helium at a rate of 1.5 mL min⁻¹ and nitrogen as make-up gas, with the arrival of both the detector at a flow rate of 30 mL min⁻¹, the flame detector maintained with synthetic air at 300 mL min⁻¹ and hydrogen at 30 mL min⁻¹.

Calibration curves were constructed using with a standard mixture UST HC BTEX MIX (2000 mg mL⁻¹ in methanol, Sigma-Aldrich) for obtaining a response signal (peak area in the chromatogram) as a function of concentration known of standard. The curves were composed of 7 points (0.7 to 20 mg mL⁻¹) with the following correlation coefficients: Benzene (R = 0.9993), toluene (R = 0.9987), ethylbenzene (R = 0, 9996), m, p-xylene (R = 0.9996) and o-xylene (R = 0.9998). The precision of the method was evaluated by triplicate of the standard mixture of BTEX in three different levels, and results expressed in terms of relative standard deviation were less than 5%.

2.3 Health Risks Calculation

The health risk assessment is used to estimate the potential carcinogenic and non-carcinogenic adverse health effects [30]. The risks were calculated based on recommended reference doses and in working conditions of the workers of the gas stations studied (Table 1). The cancer risk was calculated according to the equation (1):

$$\text{Cancer Risk (CR)} = \text{CDI}_L \times \text{SF} \quad (1)$$

where CDI_L is the chronic daily intake average lifetime calculated based on the equation (2) and SF is the slope factor (the slope of the dose–response curve at very low exposures). According to the Integrated Risk Information System (IRIS) the slope factor for benzene is equal 0.029 mg kg⁻¹ day⁻¹ [31]. A cancer risk > 1.00x10⁻⁶ was considered carcinogenic effects and a value ≤ 1.00x10⁻⁶ was considered an acceptable level.

$$\text{CDI}_L = \frac{\text{CA} \times \text{IR} \times \text{ED} \times \text{D} \times \text{EF} \times \text{L}}{\text{BW} \times \text{ATL} \times \text{NY}} \quad (2)$$

Variable	Description	Value	Unit
CA	Contaminant concentration	---	mg m ⁻³
IR	Inhalation rate, adult	0.83	m ³ h ⁻¹
ED	Exposure duration, adult	8	hours day ⁻¹
EF	Exposure frequency	48	week year ⁻¹
L	Length of exposure	30	years
ATL	Average lifetime	75	years

BW	Body weight	70	kg
NY	Number of days per year	365	days
D	Days of work	6	days
SF _{Benzene}	Slope factor	0.029	mg Kg ⁻¹ day ⁻¹
RfD _{Benzene}	Reference dose to benzene	0.00855	mg Kg ⁻¹ day ⁻¹
RfD _{Toluene}	Reference dose to toluene	1.43	mg Kg ⁻¹ day ⁻¹
RfD _{Ethylbenzene}	Reference dose to ethylbenzene	0.286	mg Kg ⁻¹ day ⁻¹
RfD _{Xylene}	Reference dose to xylene	0.029	mg Kg ⁻¹ day ⁻¹

Table 1. Description of the variables used in the calculation of cancer and non-cancer risks.

The non-cancer risk is expressed in terms of the hazard quotient (HQ). The HQs were calculated based to the following equation:

$$HQ = \frac{CDI_Y}{RfD} \quad (3)$$

Where CDI_Y is the chronic daily intake average yearly and RfD is the reference dose (a level below which adverse health effects are not likely to occur) [30]. Values RfDs for benzene, toluene, ethylbenzene and xylene were showed in **Table 1** [31] [32] [33] [34]. A value of $HQ > 1$ was considered non-carcinogenic risks and a value of $HQ \leq 1$ was considered acceptable level.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Concentrations of BTEX compounds in the air of the gas stations and outdoor environments

The concentrations of BTEX compounds present in the air of the gas stations are shown in **Figure 2**. The variation of the results can be attributed to the different conditions in each gas station as: volumes of fuel sold, flow of cars, heavy traffic nearby and meteorological parameters.

A previous study shows that volume of fuel sold is one of the variables that can affect the concentrations of BTEX in the air of gas stations, because during the process of supply, saturated air stream with gasoline vapor is released from automobile fuel tank, and the volume of air is exactly equal to the volume of fuel pumped, which may have a decisive influence on air pollution in these establishments [35].

In this study could not get the exact volume of fuel sold at each gas station due to market competition and only an estimated sale was informed. Thus, higher total concentrations of BTEX (871.8, 644.8 and 609.9 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively) found in gas stations S1, S6 and S8 are compatible with the fact that these have the largest volumes of commercialized fuels (> 500,000 Lmonth⁻¹).

Current Brazilian environmental legislation which treats of gas stations (CONAMA

Resolution 273/2000) [1] only establishes guidelines for environmental licensing and provides for the prevention and control of pollution, focusing on possible accidents involving fires and leaks into the ground and in groundwater, but no reference is made to air pollution. For occupational environments, as gas stations, are used the tolerance limits established in the Regulatory Standard Number 15 (NR 15) of the Ministry of Labor - unhealthy activities and operations [36], as shown in **Table 2**. A Brazilian national agreement established that after 1 January 1997 it is forbidden to use benzene for any activity, except in industries and laboratories that produce or use it in chemical synthesis, chemical analysis and in petroleum fuels. Thus, in this study for benzene was used recommended exposure limit (REL) by the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) [37] (**Table 2**).

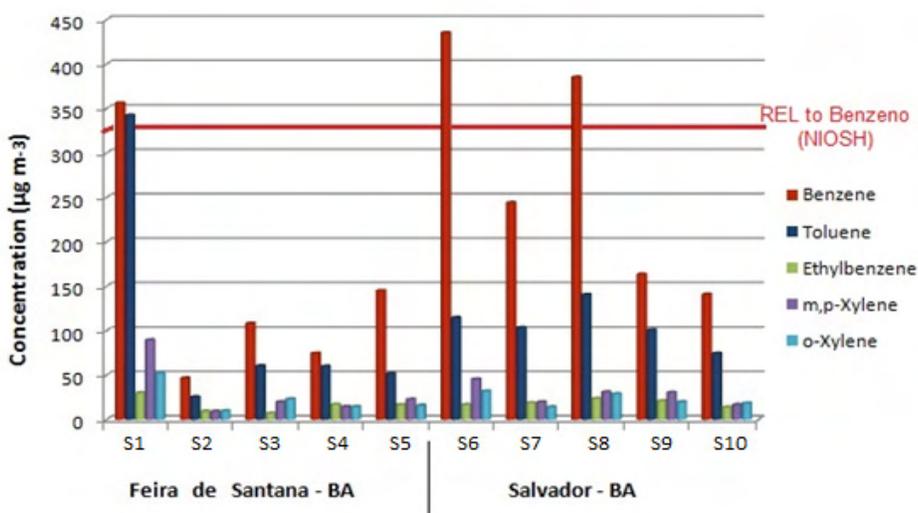


Figure 2. Average concentrations of BTEX (mg m^{-3}) in ambient air of the gas stations studied.

BTEX	Maximum	Minimum	Average	NR- 15	NIOSH
Benzene	435.43	46.72	211.87	0	3.20×10^2
Toluene	342.46	25.54	107.50	2.90×10^5	3.75×10^5
Ethylbenzene	30.07	7.10	17.48	3.40×10^5	4.35×10^5
Xylenes	142.02	19.15	52.99	3.40×10^5	4.35×10^5

Table 2. Maximum, minimum and average concentrations of BTEX (mg m^{-3}) in ambient air of the gas stations and exposure limits established by NIOSH and NR-15.

The concentrations of toluene, ethylbenzene and xylenes found in the air of the gas stations in this study did not exceed the limits established by NIOSH and NR15 (**Table**

2). However, comparing the concentrations of benzene (compound carcinogen group 1 by IARC) found in the gas stations S1, S6 and S8 (356.3; 435.5 and 385.4 mg m⁻³, respectively), with the exposure limits established by NIOSH for this compound (320.0 mg m⁻³), it appears that concentrations are above this limit (Figure 2), contributing to increase the cancer risk among workers.

Comparing the concentration levels of BTEX obtained in this study with other cities in Brazil and the world (Figure 3), the concentrations found these compounds were generally higher those obtained in Rio de Janeiro/ Brazil [18], but much smaller those obtained in Bangkok/Thailand [15], Ardabil/Iran [20] and Murcia/ Spain [35]. These variations can be attributed to differences in the composition of the fuels used in other countries, and the influence of seasonal and/or weather local factors. The direct comparison between different studies is difficult due to the use of different experimental conditions, sampling and analysis methods. In the study conducted in the city of the Rio de Janeiro [18] the authors affirm that the concentrations of BTEX obtained were lower than those found in gas stations from other countries, because the Brazilian gasoline is mixed with 27% v/v of anhydrous ethanol, what contributes to change the volatility of BTEX and reducing emissions of these compounds into the atmosphere, which certainly can be considered as an advantage of the gasoline commercialized in Brazil.

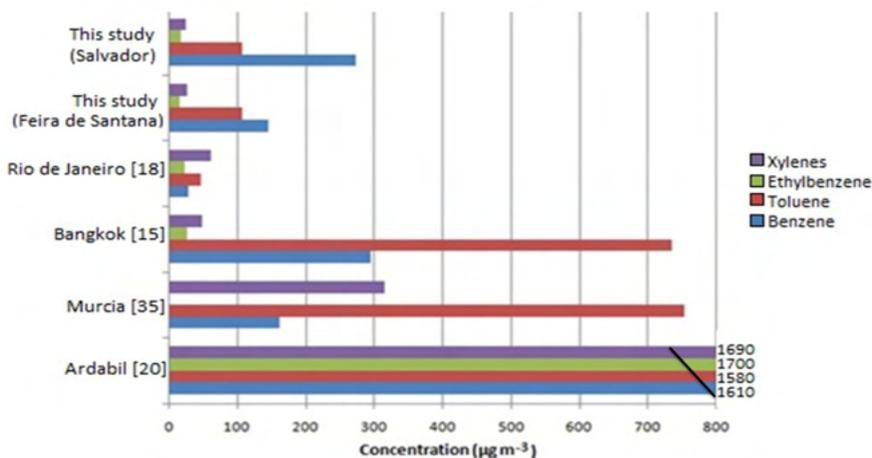


Figure 3. Average concentrations of BTEX (mg m⁻³) in gas stations of other localities compared to this study.

Current Brazilian environmental legislation (CONAMA 2018) [38], which establishes national air quality standards in outdoor environments, does not define standards for BTEX compounds. The outdoor environments (L1 250 and L2 250) located 250 m of the gas stations (S5 and S7), the concentrations of BTEX found were 24.97 and 35.51 mg m⁻³, respectively,

being that for benzene the concentrations were 3 - 4 times higher what annual standard of $5.0 \mu\text{g m}^{-3}$ established by European Union by Directive 2008/50/EC [39], as limit for outdoor environments (**Figure 4**). In these sites there are in the vicinity of the gas stations, hospitals including maternity hospitals, medical centers, schools, universities and/or residences. In Brazil, no restrictions regarding the location of gas stations allowing the installation these establishments near residential and commercial areas. These data reinforce the need of a revision the current Brazilian legislation, aiming to restrict the installation of gas stations mainly near these areas, and to set standards for the BTEX compounds in occupational and outdoor environments.

The concentrations of the BTEX compounds obtained in outdoor environments 250 m from two gas stations in this study were compatible to values obtained in Rio de Janeiro [18] e Murcia [40] in similar studies confirming the dispersion these pollutants emitted from gas stations to nearby areas. Other study reports that people in the vicinity of these establishments have an increased cancer risk 3-21% [41], confirming the influence of the emission of BTEX for upcoming sites.

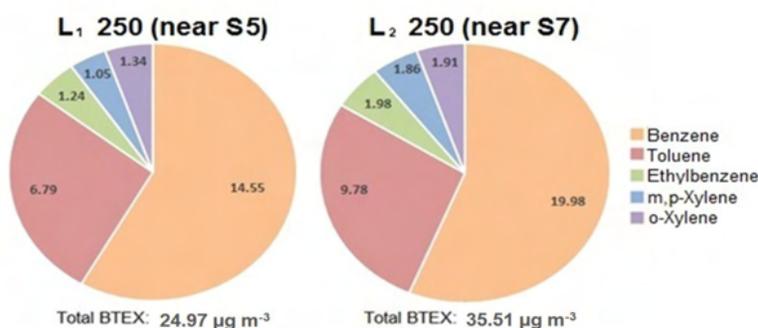


Figure 4. Concentrations of BTEX (mg m^{-3}) in outdoor environments 250 m from two gas stations.

3.2 Health Risks Assessment

The results of cancer risk (CR) and non-carcinogenic risk (HQ) for workers using the BTEX concentrations in the air of the gas stations in this study, in the 30-year period are shown in Table 3. It is noted that except benzene, other compounds showed a non-carcinogenic risk lower than 1 ($\text{HQ} < 1$), indicating that no health adverse effect of the workers will be observed during the exposure time. In contrast, HQ values for benzene is above 1 in 7 of the 10 gas stations (70%), revealing health adverse effects of workers due exposure to benzene emitted of the gas stations.

Gas Stations	Benzene			Toluene			Ethylbenzene			Xylenes		
	CDI _L	HQ	CR	CDI _L	HQ	CR	CDI _L	HQ	CR	CDI _L	HQ	CR
	(mg Kg ⁻¹ dia ⁻¹)			(mg Kg ⁻¹ dia ⁻¹)			(mg Kg ⁻¹ dia ⁻¹)			(mg Kg ⁻¹ dia ⁻¹)		
S1	1.07x10 ⁻²	3.13	3.09x10 ⁻⁴	1.03x10 ⁻²	1.84x10 ⁻²	-	9.00x10 ⁻⁴	7.89x10 ⁻³	-	4.25x10 ⁻³	3.68x10 ⁻¹	-
S2	1.40x10 ⁻³	4.10x10 ⁻¹	4.05x10 ⁻⁵	7.65x10 ⁻⁴	1.37x10 ⁻³	-	2.84x10 ⁻⁴	2.49x10 ⁻³	-	5.73x10 ⁻⁴	4.96x10 ⁻²	-
S3	3.24x10 ⁻³	9.5x10 ⁻¹	9.40x10 ⁻⁵	1.82x10 ⁻³	3.25x10 ⁻³	-	2.13x10 ⁻⁴	1.86x10 ⁻³	-	1.29x10 ⁻³	1.12x10 ⁻¹	-
S4	2.23x10 ⁻³	6.55x10 ⁻¹	6.47x10 ⁻⁵	1.80x10 ⁻³	3.21x10 ⁻³	-	5.11x10 ⁻⁴	4.48x10 ⁻³	-	8.74x10 ⁻⁴	7.55x10 ⁻²	-
S5	4.34x10 ⁻³	1.27	1.26x10 ⁻⁴	1.55x10 ⁻³	2.77x10 ⁻³	-	5.03x10 ⁻⁴	4.41x10 ⁻³	-	1.17x10 ⁻³	1.01x10 ⁻¹	-
S6	1.30x10 ⁻²	3.82	3.78x10 ⁻⁴	3.44x10 ⁻³	6.16x10 ⁻³	-	5.06x10 ⁻⁴	4.43x10 ⁻³	-	2.32x10 ⁻³	2.01x10 ⁻¹	-
S7	7.31x10 ⁻²	2.14	2.12x10 ⁻⁴	3.10x10 ⁻³	5.56x10 ⁻³	-	5.64x10 ⁻⁴	4.95x10 ⁻³	-	1.02x10 ⁻³	8.83x10 ⁻²	-
S8	1.15x10 ⁻²	3.38	3.35x10 ⁻⁴	4.21x10 ⁻³	7.55x10 ⁻³	-	7.11x10 ⁻⁴	6.23x10 ⁻³	-	1.80x10 ⁻³	1.55x10 ⁻¹	-
S9	4.90x10 ⁻³	1.44	1.42x10 ⁻⁴	3.02x10 ⁻³	5.40x10 ⁻³	-	6.26x10 ⁻⁴	5.48x10 ⁻³	-	1.51x10 ⁻³	1.31x10 ⁻¹	-
S10	4.22x10 ⁻³	1.24	1.22x10 ⁻⁴	2.23x10 ⁻³	4.00x10 ⁻³	-	4.17x10 ⁻⁴	3.65x10 ⁻³	-	1.06x10 ⁻³	9.13x10 ⁻²	-
Average		1.84	1.82x10 ⁻⁴		5.76x10 ⁻³			4.59x10 ⁻³			1.37x10 ⁻¹	
SD		1.21	1.19x10 ⁻⁴		4.79x10 ⁻³			1.74x10 ⁻³			9.15x10 ⁻²	

Table 3. Risks assessment due to exposure to the BTEX compounds of workers in gas stations studied.

The values found for cancer risk in 10 gas stations are range from 4.06×10^{-5} - 3.78×10^{-4} (mean of 1.82×10^{-4}) for workers exposed to benzene by 30 years are above the acceptable limit established by USEPA of 1.00×10^{-6} (Table 3). These results show that the cancer risks are very high in all gas stations because the values found are 40-378 times above the limit, reinforcing the need to adopt measures to minimize these risks as mandatory use of personal protective equipment (PPE) by workers, accompanied by oversight by agencies responsible and carrying out monitoring of personal exposure. Furthermore, as suggested in other study [18] the use of self-service and vapor recovery technology systems during the supply of the cars not yet implemented in Brazil would help to reduce or eliminate the exposure of workers to BTEX compounds in gas stations. Similar results for cancer risk were reported by other authors [15], which determined the cancer risk for workers in gas stations in Bangkok/Thailand equal to 1.75×10^{-4} for exposure period also of 30 years.

The USEPA [42], by cancer risk assessment, estimates that an exposed individual to benzene levels between $13\text{--}45 \text{ mg m}^{-3}$, the risk of developing cancer, particularly leukemia, is 1/1000. Benzene concentrations in the samples collected in gas stations in this study are 2 to 10 times larger than these levels confirming the most likely risk of workers of contracting cancer.

4 | CONCLUSIONS

Concentrations of BTEX compounds found showed that gas stations are potentially dangerous locations, especially considering exposure to benzene. The concentrations of toluene, ethylbenzene and xylenes found in the air of the ten gas stations did not exceed the limits established by national and international agencies. The concentrations of benzene exceeded the recommended exposure limit by NIOSH in three gas stations. The continuous

exposure to these compounds mainly benzene, causes a physiological accumulation promoting long term damage such as cancer, mutations and cellular changes.

The values obtained in two outdoor environments near of gas stations showed concentrations of benzene 3 - 4 times higher what annual standard of 5.0 mg m⁻³ established by the European Union, confirming the dispersion of pollutants emitted from gas stations to nearby areas.

The estimated cancer risk is very high, because the values found in the gas stations are about 40-378 times above the acceptable limit set by the USEPA and reinforces the need to adopt urgent measures to reduce or eliminate the exposure of the workers to BTEX compounds.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the CNPq and FAPESB for fellowships.

REFERENCES

- [1] Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 273 de 29 de novembro de 2000. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição dos postos revendedores de combustíveis. Brasília, 2000.
- [2] Takeshita, E.V., Rezende, R.V.P., Guelli, S.M.A., Souza, U. and Ulson, S.A.A. (2008) Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. *Fuel*, **87**, 2168–2177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.11.003>
- [3] Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA (2015). Estabelece o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina. Portaria 75, 05/03/2015.
- [4] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Resolução ANP N° 57 de 20/10/2011.
- [5] Periago, J.F. and Prado C. (2005) Evolution of Occupational Exposure to Environmental Levels of Aromatic Hydrocarbons in Service Stations, *Air Quality, Atmosphere and Health*, **49**, 233–240. <http://dx.doi.org/10.1093/annhyg/meh083>.
- [6] Buczynska, A.J., Krata, A., Stranger, M., Godoi, A.F.L., Deutsch, V.K., Bencs, L., Naveau, I., Roekens, E. and Van Grieken, R. (2009) Atmospheric BTEX-concentrations in a area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment*, **43**, 311-318. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.071>
- [7] Al-Khulaifi, N. M., Al-Mudhaf, H. F., Alenezi, R., Abu-Shady, A-S. I. and Selim, M. I. (2014) Seasonal and Temporal Variations in Volatile Organic Compounds in Indoor and Outdoor Air in Al-Jahra City, Kuwait. *Journal of Environmental Protection*, **5**, 310-326. <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2014.54034>
- [8] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004) Interaction profile for: benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX). Atlanta, GA: U.S: Department of Public Health and Human Services, Public Health Service.

- [9] International Agency for Research on Cancer (IARC), (1987) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Overall Evaluations of Carcinogenicity, **1-42**, Suppl 7.
- [10] World Health Organization - WHO (2000) Air Quality Guidelines for Europe. 2nd ed. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91.
- [11] U.S. Environmental Protection Agency (1998) Carcinogenic Effects of Benzene: An Update (Final). Washington, DC, EPA/600/P-97/001F.
- [12] Smith, M. T. (2010) Advances in Understanding Benzene Health Effects and Susceptibility, *Annual Review of Public Health*, **31**, 133-148. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.publhealth.012809.103646>
- [13] Snyder, R. (2012) Leukemia and Benzene. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **9**, 2875-2893. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph9082875>
- [14] Gordian, M.E., Stewart, A.W. and Morris, S.S. (2010) Evaporative Gasoline Emissions and Asthma Symptoms. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **7**(8), 3051-62. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph7083051>
- [15] Tunsaringkarn, T., Siriwong, W., Rungsiyothin, A. and Nopparatbundit, S. (2012) Occupational exposure of gasoline station workers to BTEX compounds in Bangkok, Thailand. *The International Journal of Occupational and Environmental Medicine*, **3**, 117-125.
- [16] Tunsaringkarn, T., Ketkaew, P., Siriwong, W., Rungsiyothin, A. and Zupuang, K. (2013) Benzene Exposure and Its Association with Sickness Exhibited in Gasoline Station Workers. *International Journal of Environmental Pollution and Solutions*, **1**, 1-8. <http://dx.doi.org/10.7726/ijeps.2013.1001>
- [17] Oliveira, K.M.P.G., Martins, E.M., Arbilla G. and Gatti, L.V. (2007) Exposure to Volatile Organic Compounds in an Ethanol and Gasoline Service Station. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **79**, 237-241. <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-007-9181-z>
- [18] Correa, S.M., Arbilla, G., Marques, M.R.C. and Oliveira, K.M.P.G. (2012) The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere, *Atmospheric Pollution Research*, **3**, 163-169. <http://dx.doi.org/10.5094/APR.2012.016>
- [19] Esmaelnejad, F., Hajizadeh, Y., Pourzamani, H. and Mehdi, M. (2015) Monitoring of benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene isomers emission from Shahreza gas stations in 2013. *International Journal Environmental Health Engineering*, **4**, 1-7. <http://dx.doi.org/10.4103/2277-9183.157716>
- [20] Hazrati, S., Rostami, R., Fazlzadeh, M. and Pourfarzi, F. (2016) Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene concentrations in atmospheric ambient air of gasoline and CNG refueling stations, *Air Quality, Atmosphere and Health*, **9**, 403-409. <http://dx.doi.org/10.1007/s11869-015-0349-0>
- [21] Guo, H., Lee, S.C., Chan, L.Y. and Li, W.M. (2004) Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments. *Environmental Research*, **94**(1), 57-66. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-9351\(03\)00035-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-9351(03)00035-5)
- [22] Carrieri, M., Bonfiglio, E., Scapellato, M. L., Maccà, I., Tranfo, G., Faranda, P., Paci, E., Bartolucci, G. B. (2006) Comparison of exposure assessment methods in occupational exposure to benzene in gasoline filling-station attendants, *Toxicology Letters*, **162**, 146-152. <http://dx.doi.org/10.1016/j.toxlet.2005.09.036>
- [23] Majumdar, D., Dutta C., Mukherjee A. K. and Sen, S. (2008) Source apportionment of VOCs at the petrol pumps in Kolkata, India: exposure of workers and assessment of associated health risk. *Transportation Research Part D*, **13**, 524-530. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trd.2008.09.011>

- [24] Yimrungruang, D., Cheevaporn, V., Boonphakdee, T., Watchalayann, P., Helander, H.F. (2008) Characterization and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Gas Service Station Workers. *EnvironmentAsia*, **2**, 21-29. <http://dx.doi.org/10.14456/ea.2008.10>
- [25] Edokpolo, B., Yu, Q.J. and Connell, D. (2014) Health Risk Assessment of Ambient Air Concentrations of Benzene, Toluene and Xylene (BTX) in Service Station Environments, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **11**, 6354-6374. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph110606354>
- [26] Cruz, L.P.S., Campos, V.P., Novaes, J.A.P. and Tavares, T.M. (2005) Laboratory validation of a passive sampler for SO₂ atmospheric monitoring, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **16**, 50-57. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532005000100008>
- [27] Marć, M., Tobiszewski, M., Zabiegata, B., de la Guardia, M., Namieśnik, J. (2015) Current air quality analytics and monitoring: A review. *Analytica Chimica Acta*, **853**, 116–126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.018>
- [28] Cruz, L.P.S., Campos, V.P., Silva, A. M. C. and Tavares, T.M. (2004) A field evaluation of a SO₂ passive sampler in tropical industrial and urban air. *Atmospheric Environment*, **38**, 6425 – 6429. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.07.022>
- [29] Campos, V.P., Cruz, L.P.S., Godoi, R.H.M., Godoi, A.F.L. and Tavares, T.M. (2010) Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas. *Microchemical Journal*, **96**, 132.<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2010.02.015>
- [30] U. S. Environmental Protection Agency (1989). Risk assessment guidance for superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A), Washington, DC.
- [31] U.S. Environmental Protection Agency (2012), Integrated Risk Information System [IRIS]. Substance file – benzene. Washington, DC.
- [32] U.S. Environmental Protection Agency (2012) Integrated Risk Information System [IRIS]. Integrated risk information for ethylbenzene. Washington, DC.
- [33] U.S. Environmental Protection Agency (2012) Integrated Risk Information System [IRIS]. Integrated risk information system for xylene. Washington, DC.
- [34] U.S. Environmental Protection Agency (2013) Integrated Risk Information System [IRIS]. Integrated risk information for toluene Washington, DC.
- [35] Periago, J.F., Zambudio, A. and Prado, C. (1997) Evaluation of environmental levels of aromatic hydrocarbons in gasoline service stations by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, **778**, 263-268. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00390-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00390-7)
- [36] Brasil. Ministério do Trabalho (1978) NR 15 – Atividades e Operações Insalubres- Anexos 11 e 13A, Portaria n.º 3.214, 08/06/1978.
- [37] National Institute for Occupational Safety and Health - NIOSH (1994) Recommended exposure limits. Cincinnati.
- [38] CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução n.º 491, de 19 de novembro de 2018. <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>.
- [39] European Council (EC) Diretive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. (2008) Official Journal of the European Union, 152, 1-44.

- [40] Terrés, I.M.M., Miñarro, M.D., Ferradas, E.G., Caracena, A.B. and Rico, J.B. (2010) Assessing the impact of petrol stations on their immediate surroundings, *Journal of Environmental Management*, **91**, 2754-2762. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.009>
- [41] Karakitsios, S. P., Delisa, V. K., Kassomenos, P. A. and Pilidis, G. A. (2007) Contribution to Ambient Benzene Concentrations in the Vicinity of Petrol Stations: estimation of the associated health risk. *Atmospheric Environment*, **41**, 1889-1902. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.052>
- [42] U.S. Environmental Protection Agency (2005) Supplemental guidance for assessing cancer susceptibility from early-life exposure to carcinogens. Risk Assessment Forum, Washington, DC.

IDENTIFICAÇÃO DOS MEDICAMENTOS ANALGÉSICOS MAIS USADOS NO MÉXICO, ATRAVÉS DE REAÇÕES DE IDENTIFICAÇÃO E CROMATOGRAFIA DE CAMADA FINA

Data de aceite: 01/05/2022

Fernando León Cedeño

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, División de Estudios de
Posgrado, Departamento de Química Orgánica

Patricia Elizalde Galván

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, División de Estudios de
Posgrado, Departamento de Química Orgánica

José Mauel Méndez Stivalet

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, División de Estudios de
Posgrado, Departamento de Química Orgánica

Martha Menes Arzate

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, División de Estudios de
Posgrado, Departamento de Química Orgánica
Facultad de Medicina, Departamento de
Farmacología
Ciudad de México, México

Gloria Pérez Cendejas

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, División de Estudios de
Posgrado, Departamento de Química Orgánica

RESUMO: Dentro do Programa das Olimpíadas de Ciências, organizado pela Academia Mexicana de Ciências e pela Faculdade de Química da UNAM, foi realizada a XI Olimpíada Nacional de Química. Dentro dos exames realizados pelos alunos do ensino médio, foi realizado um experimento no qual eles tiveram

que identificar por meio de testes de queda três compostos padrão, desconhecidos por eles e que eram o ácido acetilsalicílico, o paracetamol e a cafeína. Uma vez identificados estes compostos, tiveram de deduzir, através de uma análise por Cromatografia em Camada Fina, quais foram as duas amostras problemáticas que lhes foram dadas, sendo uma delas Aspirina (ácido acetilsalicílico) ou Panadol (paracetamol). A outra amostra poderia ser Cafiaspirina (ácido acetilsalicílico + cafeína) ou Saridon (paracetamol + cafeína). Os resultados obtidos pelos alunos foram muito satisfatórios.

PALAVRAS-CHAVE: Analgésico, testes de gota, cromatografia de camada fina, olimpíadas químicas.

IDENTIFICATION OF THE MOST USED ANALGESIC DRUGS IN MEXICO, THROUGH IDENTIFICATION REACTIONS AND THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

ABSTRACT: Within the Programa Olimpiadas de la Ciencia, organized by Academia Mexicana de Ciencias y la Facultad de Química at UNAM, the XI National Chemistry Olympiad was held. Among the tests performed students of high school level, it was conducted an experiment through which they had to identify by testing to drop three compounds patterns, unknown to them and which were aspirin, paracetamol and caffeine. Once identified these compounds, they had deduced through analysis by Thin Layer Chromatography, what were the two samples problems were given, one of which aspirin (acetylsalicylic acid) or Panadol (paracetamol). The other sample could

be Cafiaspirina (acetylsalicylic acid + caffeine) or Saridon (paracetamol + caffeine). The results obtained by the students were very satisfactory.

KEYWORDS: Analgesic, drop tests, thin layer chromatography, chemical olympics.

IDENTIFICACIÓN DE LOS ANALGÉSICOS MÁS UTILIZADOS EN MÉXICO, POR MEDIO DE REACCIONES DE IDENTIFICACIÓN Y DE LA CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

RESUMEN: Dentro del Programa Olimpiadas de la Ciencia, organizadas por la Academia Mexicana de Ciencias y la Facultad de Química de la UNAM, se realizó la XI Olimpiada Nacional de Química. Dentro de los exámenes que realizaron los alumnos de nivel medio superior, se llevó a cabo un experimento a través del cual tuvieron que identificar por medio de pruebas a la gota tres compuestos patrones, desconocidos para ellos y los cuales eran el ácido acetilsalicílico, el paracetamol y la cafeína. Una vez que identificaron estos compuestos, tuvieron que deducir por medio de un análisis por Cromatografía en Capa Fina, cuáles fueron las dos muestras problemas que se les entregaron, siendo una de ellas la Aspirina (**ácido acetilsalicílico**) o el Panadol (**paracetamol**). La otra muestra podría ser la Cafiaspirina (**ácido acetilsalicílico + cafeína**) o el Saridón (**paracetamol + cafeína**). Los resultados obtenidos por los alumnos fueron muy satisfactorios.

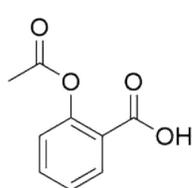
PALABRAS CLAVE: Analgésicos, pruebas a la gota, cromatografía en capa fina, olimpiada química.

1 | ANTECEDENTES

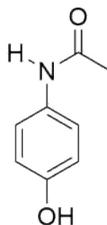
Dentro del Programa Olimpiadas de la Ciencia, organizadas por la Academia Mexicana de Ciencias y la Facultad de Química de la UNAM, hasta el momento se han realizado 25 Olimpiadas Nacionales de Química. Estos eventos académicos han permitido seleccionar a los 15 mejores alumnos de nivel medio superior de todo México, para integrar la selección mexicana que representó y/o va a representar a México en las Olimpiada Internacionales de Química en las que participa México, la International Chemistry Olympiad (IChO) y la Olimpiada Iberoamericana de Química. En tres de ellas: a) La XI en la Ciudad de Xalapa, Veracruz en 2002. b) La XVII en la Ciudad de Oaxaca, Oaxaca en 2008 y c) La XXV en la Ciudad de Guanajuato, Guanajuato, en 2016, dentro de los exámenes que realizaron los alumnos, se llevó a cabo un experimento a través del cual tuvieron que identificar por medio de pruebas a la gota tres compuestos patrones, desconocidos para ellos y los cuales eran el ácido acetilsalicílico, el paracetamol y la cafeína. Una vez que identificaron estos compuestos, tuvieron que deducir por medio de un análisis por Cromatografía en Capa Fina, cuales fueron las dos muestras problema que se les entregaron, siendo una de ellas la Aspirina (ácido acetilsalicílico) o el Panadol (Tylenol o paracetamol). La otra muestra podría ser Cafiaspirina (ácido acetilsalicílico + cafeína) o Saridón (paracetamol + cafeína) (León-Cedeño, 2002).

En la actualidad entre los analgésicos que más se utilizan en México y que se

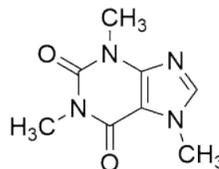
encuentran en cualquier farmacia de México, contienen en su formulación alguno de los siguientes compuestos:



ÁCIDO ACETILSALICÍLICO



PARACETAMOL



CAFEÍNA

Figura 1. Estructura de los tres compuestos activos que forman parte de las formulaciones de los analgésicos.

Dentro de las marcas comerciales que se pueden encontrar en estos momentos en México, se muestran en la tabla 1.

NOMBRE COMERCIAL	PRODUCIDO POR:	COMPOSICIÓN POR TABLETA:	
ASPIRINA	Bayer de México, S.A. de C.V.	ÁCIDO ACETILSALICÍLICO	500 mg
CAFIASPIRINA	Bayer de México, S.A. de C.V.	ÁCIDO ACETILSALICÍLICO CAFEÍNA	500 mg 30 mg
PANADOL	SmithKline Beecham, México, S.A. de C.V.	PARACETAMOL	500 mg
TYLENOL	Janssen Cilag, S.A. de C.V.	PARACETAMOL	500 mg
XL-DOL	Selder, S.A. de C.V.	PARACETAMOL	500 mg
SARIDÓN	Productos Roche, S.A. de C.V.	PARACETAMOL CAFEÍNA	500 mg 30 mg

Tabla 1. Nombres comerciales de los principales analgésicos utilizados en México y composición de los mismos.

En todas las presentaciones se utiliza como excipiente al almidón o bien la metilcelulosa, en la cantidad suficiente para formar la tableta (cbp).

2 | OBJETIVOS

(1) Que el alumno identifique por medio de pruebas a la gota, los siguientes grupos funcionales: un ácido carboxílico, un fenol y por pruebas de solubilidad en medio ácido un grupo amino.

(2) Que conozca y aplique la técnica de Cromatografía en Capa Fina, para realizar un análisis cualitativo con el fin de identificar 2 muestras problema.

(3) Que el alumno compruebe que, en los analgésicos de uso común, y que muy probablemente él ha llegado a utilizar, se encuentran los principios activos ya mencionados.

3 I PARTE EXPERIMENTAL (PAVIA, 1988; MAYO, 2000)

En este experimento, el alumno tuvo que identificar, por medio de reacciones características de un grupo funcional (pruebas a la gota), pruebas de solubilidad y un análisis por cromatografía en capa fina, los 5 sólidos que se encontraban en su mesa de trabajo, en los recipientes de plástico que tenían las letras **A**, **B**, **C**, **D** y **E**.

Los compuestos **A**, **B** y **C**, se encontraban puros y podrían ser cualquiera de los ya indicados en la figura 1.

El sólido **D** era una tableta, que podría ser de Aspirina o Panadol.

Y finalmente el sólido **E** era una tableta que podría ser de Saridón o Cafiaspirina.

3.a. Primera parte

IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS A, B y C:

El alumno siguió cada uno de los siguientes pasos, para que tuviera las evidencias necesarias para que pudiera identificar a los compuestos **A**, **B** y **C** (Shriner, 1995).

Para lograr lo anterior, el alumno colocó una pequeña cantidad de cada uno de compuestos, por ejemplo, del compuesto **A**, en tres tubos de ensayo (tubos 1, 2 y 3) y se le pidió que anotara sus observaciones y completara con ellas la tabla 2.

1. Al tubo No. 1 agregó 15 gotas de solución de HCl 5% y agitó.
2. Al tubo No. 2, agregó 15 gotas de solución NaHCO₃ 5% y agitó.
3. Al tubo No. 3, agregó 15 de gotas de agua y adiciona 5 gotas de una solución de cloruro férrico al 3%. (**NOTA:** un fenol da una coloración azul intensa).

Pruebas de identificación	COMPUESTO (+) se disolvió o dio reacción colorida			OBSERVACIONES
	A	B	C	
a) HCl 5%				
b) NaHCO ₃ 5%				
c) Prueba con FeCl ₃ (cloruro férrico)				

Tabla 2. Pruebas que tenía que realizar el alumno.

3.b Segunda parte

IDENTIFICACIÓN DE LAS TABLETAS D y E:

INTRODUCCIÓN TEÓRICA CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

No hay que olvidar que de los alumnos que participan en las Olimpiadas Nacionales de Química, son alumnos de Nivel Medio Superior, y que el tema de **CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA** lo pudieron estudiar durante su entrenamiento en su Estado de origen o en el peor de los casos no lo habían visto hasta el día del examen práctico. Por esta razón antes de ir al laboratorio, se les proyectó un video en el que se les daban los fundamentos de esta técnica experimental y se les ilustraba cada uno de los pasos a seguir empleando esta técnica de análisis. Posteriormente pasaron a trabajar en el laboratorio.

Para identificar las **tabletas D y E**, se debe de extraer el principio activo de la tableta problema. Para esto todo el contenido molido de cada una de las dos tabletas **se coloca por separado** en los matraces Erlenmeyer de 50 ml. En cada uno de ellos se adicionan 10 ml de acetona y se agita la mezcla durante 5 minutos. La mezcla se filtra por gravedad por medio de un embudo de vidrio con tallo corto, recibándose el filtrado de cada tableta en sus respectivos tubos de ensayo (**disoluciones D y E**).

En la parte superior e inferior de la placa se trazan con un lápiz dos líneas a 0.5 cm de los bordes. La línea inferior se divide en 5 partes equidistantes entre sí, se marcan, y sobre las tres primeras marcas se aplican las soluciones de los tres estándares (se le proporcionaron a cada alumno sus disoluciones en acetona) de ácido acetilsalicílico, paracetamol y de cafeína. En los siguientes dos puntos el alumno aplicó las soluciones en acetona de las **tabletas D y la E** respectivamente.

Una vez que el alumno aplicó todas las disoluciones sobre la fase estacionaria (tanto de los 3 estándares como las de las dos tabletas), se dejó evaporar la acetona y la placa la introdujo en la cámara de elución (frasco con tapa de 8 cm de alto) el cual contenía una mezcla de hexano-acetona (40:60). Dejó eluir la mezcla de disolventes hasta la parte superior de la placa (la cual esta marcada con lápiz), con cuidado sacó la cromatoplaque y dejó evaporar la mezcla de disolventes. Se dejó revelar la placa con vapores de yodo. El alumno determinó los valores de R_f , los cuales reportó y así mismo tuvo que deducir con base a los datos de las pruebas a la gota y el análisis por cromatografía en placa fina, la composición de las dos tabletas **D y F**.

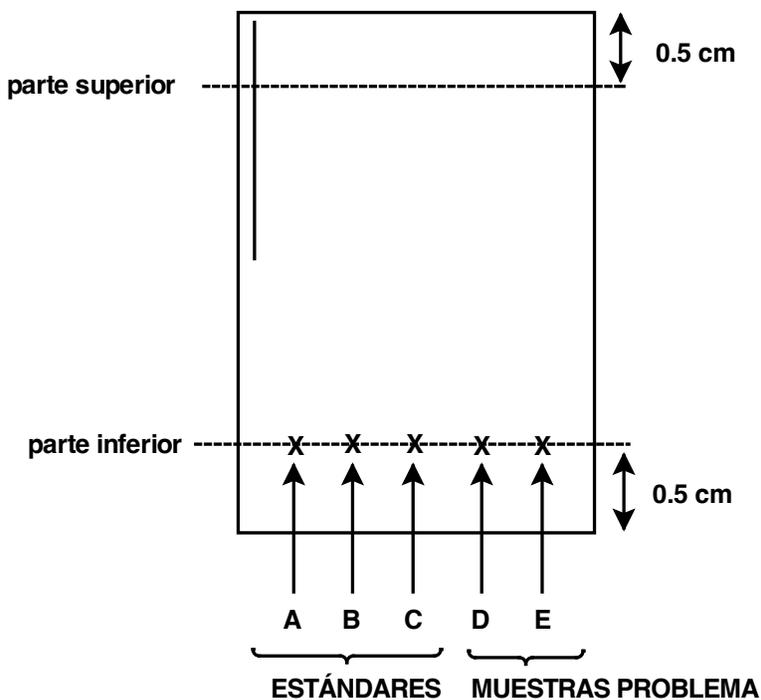


Figura 2. Dibujo de la cromatoplaaca una vez que se marcaron las líneas de aplicación de las muestras y la marca superior marcando el límite de la elución del eluyente.

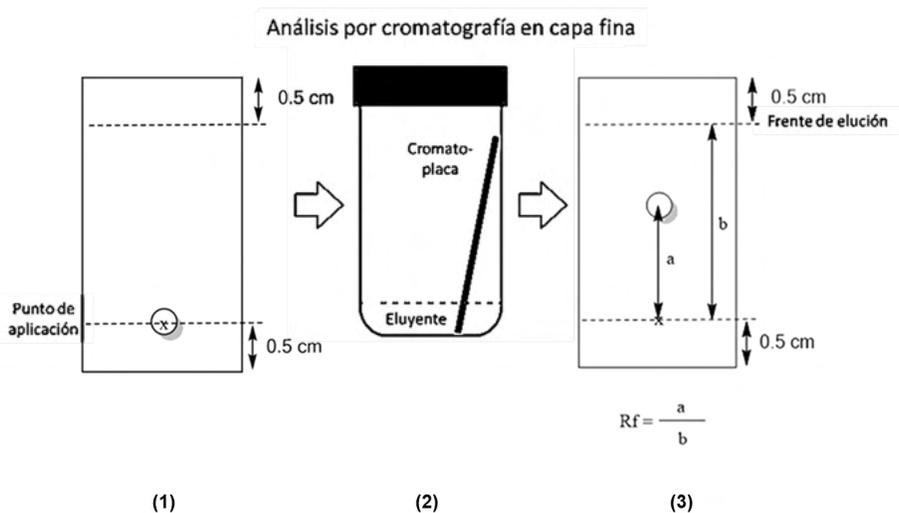


Figura 3. Pasos a seguir: 1) Aplicar la muestra sobre la cromatoplaaca. 2) Elución de la mezcla de disolventes. 3) Determinar el Rf de cada uno de los compuestos de referencia de los problemas.

4 | RESULTADOS OBTENIDOS.

De los 60 alumnos que realizaron este experimento, 50 acertaron correctamente cuales eran sus compuestos A, B y C. Y de los mismos 60 alumnos, 40 acertaron correctamente cuales eran sus compuestos D y E.

En cuanto a las pruebas a la gota, el resumen de las pruebas se muestra en la tabla 3.

Pruebas de identificación	COMPUESTO (+) se disolvió o dio reacción colorida			OBSERVACIONES
	A	B	C	
a) HCl 5%			+	Se disolvió
b) NaHCO ₃ 5%	+			Desprendimiento de un gas (CO ₂)
c) Prueba con FeCl ₃ (cloruro férrico)		+		Coloración azul intensa

Tabla 3. Resultados de las pruebas realizadas por el alumno.

Los valores de los R_f de los 3 compuestos se muestran en la figura 4.

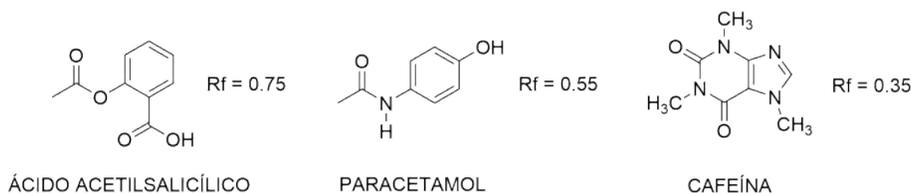


Figura 4. Estructura de los tres compuestos activos y sus respectivos valores de R_f determinados experimentalmente (ver parte experimental).

5 | CONCLUSIONES

Este es un experimento que ha resultado ser interesante para los alumnos. Se hace uso de dos técnicas analíticas, como lo son las pruebas a la gota y el análisis por cromatografía en capa fina. Se les hace patente a los alumnos que en los analgésicos comerciales están los principios activos que ya se mencionaron.

REFERENCIAS

1. LEÓN-CEDENO, F., CERVERA, E.F., JIMÉNEZ, C.C.C.; MÉNDEZ, S.J.M.; PÉREZ, C. G.; RINCÓN, L.S.A.; "Identificación de los analgésicos más utilizados en México por medio de reacciones de identificación y de la cromatografía en capa fina". Trabajo presentado en el **XXV CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA**, Cancún Quintana Roo, México, el 24 de septiembre del 2002. Memorias Revista de la Sociedad Química de México. Vol. 46, Número Especial, 2002, Resumen: C/83, pág. 373.

2. MAYO, D.W.; PIKE, R.M.; and TRUMPER, P.K.; ***Microscale organic laboratory with multistep and multiscale synthesis***, pp. 82-84, 4th. Edition, Ed. John Wiley & Sons, New York, N.Y., 2000.

3. PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; and KRIZ, G.S.; ***Introduction to Organic Laboratory Techniques, A contemporary approach***, pp 45-49, 3rd. Edition, Ed, Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers, Fort Worth, USA, 1988.

4. SHRINER, R.; FUSON, R.C.; CURTIN, D.Y.; and MORRIL, T.C.; ***The Systematic Identification of Organic Compounds***, pp 284-289, 348-350, 6th. Edition, John Wiley & Sons, New York, N.Y., 1995.

CAPÍTULO 13

AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO E DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE MODELO AZUL DE METILENO EMPREGANDO BIOCÁRVÃO DE MACADÂMIA

Data de aceite: 01/05/2022

Data de submissão: 18/03/2022

Lucas Destefani Paquini

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Química (DQui), Centro de Ciências Exatas (CCE), Vitória – Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/3239593331960071>

Lília Togneri Marconsini

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Química e Física, Alegre- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/2030424424386369>

Lívia Francisca Araújo Dias

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Química e Física, Alegre- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/3423526849181918>

Ruan de Oliveira Alves

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Química e Física, Alegre- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/4048238039903865>

Gilberto Branquinho Fernandes

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Engenharia Química, Alegre- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/6353764236951277>

Danilo Andrade Santos

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Agronomia, Alegre- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/7543705744207270>

Renato Ribeiro Passos

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Agronomia, Alegre- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/3882320619443256>

Luciene Paula Roberto Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Química e Física, Alegre- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/6517975282316378>

Demetrius Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Química e Física, Alegre- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/5030262115789096>

RESUMO: No presente estudo buscou-se avaliar a capacidade de adsorção de um biocarvão produzido a partir de resíduos do processamento da macadâmia (BNM) frente ao corante modelo azul de metileno (AM) presente em solução aquosa. Para tanto, estudos foram conduzidos visando investigar a cinética e o equilíbrio pertinentes ao processo de adsorção. Os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem foram tomados para as investigações cinéticas. Além disso, os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para validar o equilíbrio de adsorção. Os resultados mostraram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudossegunda ordem; e o equilíbrio de adsorção do AM no biocarvão foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de 3,044

mg/g. Além disso, estudos cinéticos conduzidos em diferentes temperaturas permitiram elucidar a energia de ativação do processo de adsorção, sendo essa de $+24,240 \text{ kJ mol}^{-1}$, com processo governado majoritariamente por quimissorção. Com isso foi possível observar que o biocarvão é adequado para ser utilizado como adsorvente. Entretanto, investigações futuras serão necessárias para se otimizar as características do material adsorvente afim de se melhorar sua capacidade de remoção frente a diversos corantes presentes em meio aquoso.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção, Corante, Macadâmia, Biocarvão, Adsorção.

EVALUATION OF EQUILIBRIUM AND KINETICS ADSORPTION OF METHYLENE BLUE, A STANDARD DYE, USING MACADÂMIA BIOCHAR AS ADSORBENT

ABSTRACT: In this study, the adsorption capacity of biochar produced from macadamia processing residues (NMB) was evaluated using methylene blue (AM) as a model dye present in aqueous solution. Therefore, studies were addressed to investigate the kinetics and equilibrium relevant to the adsorption process. Pseudo-first and pseudo-second order kinetic models were taken for the kinetic investigations. Moreover, the Langmuir and Freundlich models were applied to validate the adsorption equilibrium. The results showed that the experimental data fit better to the pseudo-second order kinetic model; and the equilibrium of AM adsorption on biochar was best described by the Langmuir model, with a maximum adsorption capacity of 3.044 mg g^{-1} . Furthermore, the kinetic studies performed at different temperatures allowed us to calculate the activation energy of the adsorption process ($+24.240 \text{ kJ mol}^{-1}$), which is governed mainly by chemisorption. Thus, it was possible to observe that the biochar is suitable to be used as an adsorbent. Nevertheless, future investigations will be necessary to optimize the characteristics of the adsorbent material in order to improve its removal capacity against various dyes present in aqueous media.

KEYWORDS: Removal, Dye, Macadamia, Biochar, Adsorption.

1 | INTRODUÇÃO

A indústria de transformação têxtil exibe um elevado potencial poluidor e degenerativo ao contexto ambiental, sobretudo quando seus resíduos de processamento não recebem atenção necessária. Partindo disso, os frequentes despejos de efluentes líquidos em corpos aquosos, os quais contém altas cargas de contaminantes de grande toxicidade como, por exemplo, metais pesados, poluentes orgânicos persistentes (POPs), corantes e pigmentos, representam um substancial risco à biota aquática, em primeiro plano, e aos subsequente níveis tróficos posteriormente (RAJKUMAR; KIM, 2006; STETER; BRILLAS; SIRÉS, 2016).

Nas indústrias têxteis, a água é aplicada em diversas etapas do processo de confecção/tinturaria, sendo usada principalmente como veículo para os produtos químicos no processamento de fibras, bem como na remoção dos excessos de espécies consideradas indesejáveis para o produto final (GUARATINI; ZANONI, 2010). Dentre os produtos químicos usados na produção têxtil, destacam-se os corantes e pigmentos, os quais são

considerados como as substâncias mais prejudiciais presentes nas emissões de efluentes líquidos industriais. Corantes são substâncias químicas que conferem cor às superfícies, sendo moléculas orgânicas complexas oriundas de fontes naturais ou sintéticas.

Em virtude de apresentarem sua estrutura química complexa, moléculas de corantes são resistentes à desagregação/degradação por tratamentos químicos, físicos ou biológico. Além disso, devido aos seus efeitos tóxicos e teratogênicos, essas espécies têm gerado grande preocupação quanto a sua utilização e descarte no meio ambiente, tendo em vista que o consumo dessas substâncias em todo o mundo ultrapassa 10.000 toneladas/ano. De acordo com pesquisas recentes, estima-se que cerca de 100 toneladas de corantes e pigmentos são despejadas diretamente em cursos d'água (YAGUB; SEN; ANG, 2012). Mesmo estando presentes em pequenas quantidades, os corantes podem ser prejudiciais a hidrosfera, já que além de causar severos danos aos organismos vivos, como impedir a penetração de luz solar e, conseqüentemente, diminuir a disponibilidade de oxigênio (oxigênio dissolvido); também representam perigo a saúde humana, podendo ser mutagênicos e carcinogênicos (SAHU et al., 2020; PAPIC; KOPRIVANAC; METES, 2000).

Nesse contexto, o azul de metileno (AM) é um corante pertencente ao grupo dos corantes catiônicos, e possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lãs e papel, tinturas temporárias para cabelos (SARKAR; ACHARYA; BHATTACHARYA, 2003). Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o AM, pode servir como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas. Ainda que o AM não seja tão tóxico quanto os metais pesados, a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano (SARKAR; ACHARYA; BHATTACHARYA, 2003).

Uma vez que a remoção de corantes de águas residuais é considerada um desafio ambiental e a legislação governamental exige que os efluentes têxteis sejam tratados, há necessidade de um processo eficaz que possa remover esses corantes de forma eficiente. Em comparação com os métodos convencionais de tratamento de água como coagulação, floculação, sedimentação e filtração, a adsorção surge como alternativa (SALLEH et al., 2011). A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, no qual um soluto existente em um fluido líquido ou mesmo gasoso, se concentra na superfície de espécies sólidas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, é chamada de adsorvente (RUTHVEN, 1984). O fenômeno de adsorção pode ser classificado como químico ou físico de acordo com a natureza das forças envolvidas no processo. A adsorção física, ou fisissorção consiste na ligação do adsorvato à superfície do adsorvente. Já na adsorção química, ou quimissorção, envolve o compartilhamento de elétrons entre essas espécies, resultando em uma reação química (YAGUB; SEN; ANG, 2012) – é preciso esclarecer que nenhum desses processos ocorre de maneira independente.

Desse modo, o método de adsorção pode ser uma alternativa viável ao tratamento de águas residuais, pois além de constituir uma técnica de baixo custo/eficiência e de ser de simples operação, também pode empregar o uso de materiais alternativos (*e.g.*, compósitos e biocarvões oriundos de resíduos agroindustriais) como adsorventes para remoção desses contaminantes. Em relação aos materiais adsorventes alternativos, os biocarvões são materiais que provém do beneficiamento e conversão pirolítica de materiais orgânicos ou biomassas provenientes de diversas fontes como, por exemplo, de resíduos agrícolas.

Nesse sentido, a pirólise está entre as técnicas mais promissoras aplicadas na conversão de biomassas em carbonos. Esta técnica consiste em submeter a biomassa a um processo de decomposição térmica, sob uma atmosfera de gás inerte, ou seja, em condições limitadas ou em ausência de oxigênio (LEHMANN; JOSEPH, 2015).

Em relação as biomassas, a casca da macadâmia, em especial, é um tipo de resíduo (biomassa) que pode ser usado como material de partida para produção de biocarvões, já que a sua produção e consumo vem crescendo de maneira significativa nos últimos 20 anos e os resíduos de seu processamento não têm destinação específica (DE TOLEDO PIZA; MORIYA, 2014). Com isso, o biocarvão proveniente do processamento da noz da macadâmia (BNM) tem um grande potencial para transformar-se em um material residual de valor agregado, bem como num recurso a ser utilizado no campo de controle e tratamento de poluentes (FAN et al., 2017) biochar was produced from municipal sludge and was characterized by Surface area and porosity analysis, Scanning Electron Microscope–Energy Dispersive Spectrometer (SEM-EDS. Nesse sentido, o presente estudo buscou investigar a possibilidade de utilização de biocarvões produzidos por pirólise da casca da macadâmia como material adsorvente para remoção do corante modelo azul de metileno presente em meio aquoso. Para este propósito, estudos acerca da cinética e do equilíbrio de adsorção foram conduzidos em batelada empregando o sistema (BNM + AM) sob condições otimizadas de pH, tempo e faixa de concentração.

2 | METODOLOGIA

2.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho são de grau analítico. A solução estoque do corante azul de metileno (Synth Produtos Químicos, 95%) foi preparada pela dissolução do corante em água deionizada na concentração de 1000 mg L⁻¹. As soluções de trabalho foram obtidas por diluição da solução estoque. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18 MΩ.cm⁻¹), obtida a partir do sistema purificação de água da marca Megapurity RO/UP.

2.2 Obtenção e Preparação do biocarvão da macadâmia

A matéria-prima que utilizada na produção do biocarvão foi o resíduo de processamento de macadâmia, composto majoritariamente pela casca (endocarpo), fornecido por uma indústria localizada no norte do estado do Espírito Santo. O resíduo da macadâmia foi submetido, de forma fracionada, a um processo de pirólise lenta. Este processo foi conduzido em um forno tubular em atmosfera de gás nitrogênio (N_2), a uma temperatura de 600 °C, com tempo de permanência nessa temperatura de 180 minutos, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Após decorrido o tempo de permanência, o carvão produzido foi triturado e uma classificação granulométrica adequada foi conduzida.

2.3 Efeito do pH inicial

O efeito do pH inicial foi estudado variando seu valor de 2,0 a 10,0. Soluções 0,1 M de NaOH e HCl foram usadas para o ajuste do pH. Todas as medidas de pH foram realizadas com pHmetro (Digimed, DM-22). A concentração inicial da solução de AM foi de 50 mg L^{-1} e as suspensões de foram mantidas sob agitação constante a 100 rpm durante 24 horas em uma temperatura de aproximadamente 25 °C. Por fim, o adsorvente foi separado das soluções por filtração com membrana e a concentração residual de AM foi determinada por espectrofotometria na região do UV-Vis (ThermoScientific™ GENESYS™ 10S) a um comprimento de onda de 665 nm (região de máxima absorção na região do visível). Para este ensaio, a capacidade de adsorção do BNM foi avaliada com base na porcentagem de remoção, a qual pode ser apresentada pela equação (1).

$$RE(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde, C_0 é a concentração inicial de AM (mg L^{-1}) e C_e é a concentração de AM no equilíbrio (mg L^{-1}).

2.4 Ensaios de Adsorção

Experimentos em batelada foram conduzidos visando avaliar a capacidade de adsorção do biocarvão proveniente de resíduos da produção de macadâmia em presença do corante modelo AM. A razão entre a massa adsorvente e a solução de adsorvato foi mantida em 10 g L^{-1} (m/v), ou seja, 0,1 g de biocarvão para 10 mL de solução aquosa de AM em erlenmeyers de 125 mL. A agitação foi mantida em 100 rpm. Essas variáveis foram mantidas constantes para todos os ensaios.

Para os experimentos intrínsecos a cinética de adsorção, foram montados sistemas constituídos pela utilização de uma dosagem de adsorvente de 10 g L^{-1} adicionados a erlenmeyers de 125mL, seguido pelo acréscimo de 10,0 mL de solução de azul de metileno

(AM) na concentração fixa de 50 mg L⁻¹. Após, o sistema (corante + adsorvente) foi levado a uma mesa agitadora orbital (Lucadema, luca-223) com ciclos de 100 rpm, a uma faixa de temperatura de 25°C – 55°C. Nesse sentido, para essa análise as amostras foram retiradas do agitador em intervalos de tempo pré-determinados (1-540 min), filtradas e analisadas por espectrofotometria de absorção no UV-Vis (Thermo Scientific™ GENESYS™ 10S) em comprimento de onda de 665 nm. Os dados de absorbância obtidos foram convertidos em medidas de concentração por meio do método da curva de calibração.

Para o equilíbrio de adsorção, os experimentos foram conduzidos pela medida da concentração residual de AM após um tempo de 24 horas, variando-se as concentrações iniciais das soluções AM de 40 a 200 mg L⁻¹, para uma temperatura de 25 °C. Em todos os experimentos, as suspensões foram separadas por filtração com membrana. A concentração residual de AM foi analisada por espectrofotômetro UV-Vis (ThermoScientific™ GENESYS™ 10S) a um comprimento de onda de 665 nm (máxima absorção do corante). A capacidade de adsorção (q_e) pode se evidenciada pela Equação (2).

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

onde q_e é a capacidade de adsorção (mg g⁻¹); C_0 é a concentração inicial de AM (mg L⁻¹); C_e é a concentração de AM no equilíbrio (mg L⁻¹); m é a massa de biocarvão (g); e V é o volume da solução de AM (L).

2.5 Tratamento de dados

Após estabelecer uma relação entre q_e e C_e , e entre q_t e t , foram empregados modelos matemáticos lineares de equilíbrio (Langmuir e Freundlich) e de cinética (Pseudoprimeira Ordem e Pseudossegunda Ordem) para descrever o comportamento do processo de adsorção. Os tratamentos estatísticos conduzidos no estudo da adsorção envolveram o uso dos coeficientes de determinação (R^2) nos casos de regressão linear. A Tabela 1 apresenta os modelos lineares empregados no presente estudo.

Modelo	Equação	Parâmetros
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max}}\right) C_e + \frac{1}{q_{max}K_L}$	q_{max} : Quantidade máxima adsorvida (mg g ⁻¹) K_L : Constante de Langmuir (L mg ⁻¹)
Freundlich	$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$	K_F : Constante de Freundlich n : Grau de Heterogeneidade da superfície

Pseudoprimeira Ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_t : Capacidade de adsorção no instante t (mg g^{-1}) q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}) k_1 : Constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
Pseudossegunda Ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$	q_t : Capacidade de adsorção no instante t (mg g^{-1}) q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}) k_2 : Constante de velocidade de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

Tabela 1. Modelos lineares de equilíbrio e de cinética empregados nos estudos de adsorção.

Fonte: Os autores, adaptado de Lima, Adebayo e Machado (2015).

2.6 Efeito da Temperatura na Cinética de Adsorção

O efeito da temperatura na cinética de remoção de AM empregando o BNM foi investigado por meio da variação da temperatura de 25 °C a 55 °C durante a realização dos experimentos de cinética de adsorção, conforme descrito na seção 2.4. Para esta determinação faz-se necessário empregar o modelo empírico de Arrhenius, o qual permite relacionar a constante cinética com a temperatura do sistema.

No contexto da adsorção, o modelo de Arrhenius tem sido aplicado com grande efetividade para a determinação da energia de ativação dos processos, e para validação do caráter químico ou físico da adsorção. A equação 3 corresponde ao modelo linear de Arrhenius aplicado à constante de velocidade de ordem n .

$$\ln k_n = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (3)$$

A interpolação de pontos de $\ln k_n$ contra $1/T$ resultará em uma reta com inclinação correspondente a $-\frac{E_A}{RT}$ e intercepto com as ordenadas em $\ln A$. A partir de tais considerações, o valor de E_A pode ser facilmente obtido a partir da equação da reta (TUNÇ; TANACI; AKSU, 2009).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito do pH na Adsorção

O pH do meio pode influenciar sobre o processo de adsorção, uma vez que ele pode afetar a carga superficial do biocarvão e ter impacto no grau de ionização do corante (JI et al., 2019), ou seja, determina o grau de distribuição das espécies químicas em solução. Por isso, foi necessário um estudo para avaliar o efeito do pH inicial do meio sobre a adsorção do AM. A Figura 1 mostra os resultados obtidos com o experimento.

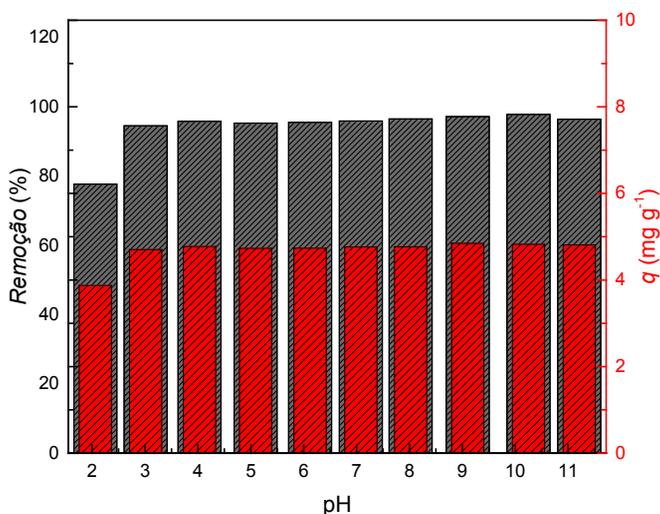


Figura 1 – Remoção de AM em função do pH da solução. Condições experimentais: concentração inicial de AM – 50 mg L⁻¹, massa de adsorvente – 0,1 g e temperatura – 25 °C.

Fonte: O autor (2022).

Pode-se observar que a remoção de AM não variou significativamente entre o pH 3,0 e 11,0 (Figura 1). O pH da solução em que o total de cargas positivas e negativas se igualam, é dito ponto de carga zero (pH_{pcz}). O pH_{pcz} do biocarvão obtido do resíduo da macadâmia possui o valor de 8,26 e, uma vez que as cargas superficiais do material adsorvente não tiveram uma influência significativa na capacidade de adsorção em valores próximos ao pH_{pcz}, o pH inicial foi mantido em 7,0 para o restante dos ensaios realizados.

3.2 Avaliação da Cinética de Adsorção

Cinética química é o ramo da química que estuda as velocidades e os mecanismos das reações. A velocidade de uma reação é a medida da rapidez com que se formam os produtos e se consomem os reagentes. Assim, o mecanismo de uma reação consiste na descrição detalhada da sequência de etapas individuais que conduzem os reagentes aos produtos (NASCIMENTO et al., 2014). Partindo disso, o estudo da cinética do processo de adsorção fornece importantes informações acerca do mecanismo de adsorção para um determinado adsorvente em uma dada concentração inicial de corante. A adsorção foi rápida durante os 60 minutos iniciais e o equilíbrio foi alcançado em cerca de 400 minutos, de acordo com o gráfico mostrado na Figura 2.

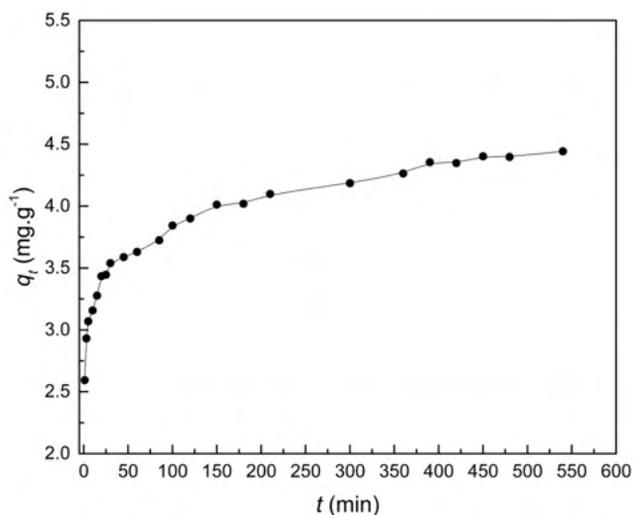


Figura 2 - Cinética de adsorção de AM em biocarvão de resíduo de macadâmia. Condições experimentais: concentração inicial de AM – 50 mg L⁻¹, temperatura – 25 °C, pH inicial – 7,0 e dosagem de adsorvente – 10 g L⁻¹.

Fonte: O autor (2022).

Desse modo, nesse trabalho foram utilizados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem para determinação dos parâmetros cinéticos, os quais estão descritos na Tabela 2 em diferentes condições de temperaturas.

T (°C)	25	35	45	55
Pseudoprimeira ordem				
k_1 (min ⁻¹)	0,002610	0,00855	0,0106	0,01312
q_e (exp.) (mg g ⁻¹)	1,600	1,2189	1,134	0,9522
R ²	0,9188	0,9797	0,9471	0,8734
Pseudosegunda ordem				
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,02376	0,03233	0,04347	0,05820
q_e (exp.) (mg g ⁻¹)	4,4405	4,8851	4,9402	4,9701
R ²	0,99873	0,99968	0,99989	0,99993

Tabela 2 - Parâmetros obtidos por meio de ajustes lineares dos dados experimentais aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem.

Condições experimentais: concentração inicial de AM – 50 mg L⁻¹, pH inicial – 7,0 e dosagem de adsorvente – 10 g L⁻¹. Fonte: a própria autora.

Para avaliar a fidedignidade do ajuste dos dados experimentais em relação a um modelo teórico em um tratamento de regressão, alguns indicadores como, por exemplo, os coeficientes de determinação (R^2) podem ser tomados. Com isso, o modelo que melhor representou o processo de adsorção foi escolhido tomando o maior valor de R^2 . Assim, é possível dizer que ambos os modelos tiveram ajustes satisfatórios, porém os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudossegunda ordem com $R^2 = 0,9987$ no tratamento conduzido a 25°C (BURAKOV et al., 2018). Uma vez se ajustando ao modelo de Pseudossegunda ordem, pode-se assumir que o processo é de natureza química (quimissorção), envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO; MCKAY, 2006). Além disso, ao contrário do modelo de Pseudoprimeira ordem, este prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (FEBRIANTO et al., 2009).

Outro aspecto importante observado foi que tanto a constante cinética de pseudossegunda ordem (k_2) quanto a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) aumentaram consideravelmente com a temperatura. Esse comportamento corrobora com os estudos de remoção de azul de metileno em compósitos MIL-100(Fe)@SBA-15 e de remoção de azul de metileno empregando biocarvão oriundo de lodo de esgoto (FAN et al., 2017; MAHMOUDI; AMINI; SILLANPÄÄ, 2020).

3.3 Efeito da Temperatura na Cinética de Adsorção

A variação na temperatura impacta diretamente na capacidade de adsorção e, por consequência, na eficiência do processo. Os ensaios compreenderam uma variação de temperatura de 25 °C a 55 °C, assim, uma elevação da temperatura do sistema proporcionou uma elevação proporcional nos valores das constantes cinéticas avaliadas. Isso evidencia que a velocidade de adsorção tende a ser maior à medida que a temperatura é elevada. A Figura 3 apresenta uma interpolação típica do modelo linear de Arrhenius.

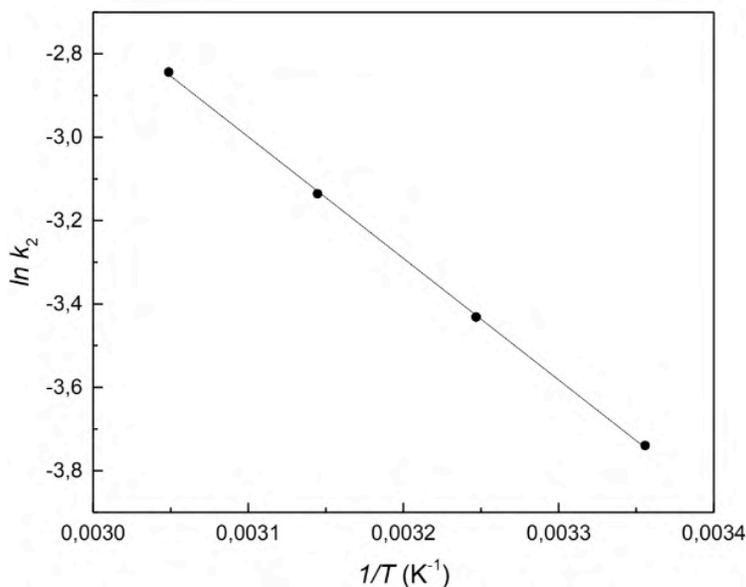


Figura 3 –Gráfico de Arrhenius para a adsorção de AM em biocarvão de resíduo de macadâmia. Condições experimentais: concentração inicial de AM – 50 mg L⁻¹, pH inicial – 7,0 e dosagem de adsorvente – 10 g L⁻¹.

Fonte: O autor (2022).

Ao construir este gráfico, os valores de adotados foram aqueles provenientes do modelo cinético em que os dados experimentais melhor se ajustaram, no caso, ao modelo de pseudossegunda ordem. Com isso, a partir da interseção e inclinação do seguimento de reta, os valores do fator pré-exponencial e a energia de ativação da reação podem ser estimados. O valor calculado para o fator pré-exponencial foi de 419,55 mg⁻¹ min⁻¹ e para a energia de ativação foi de +24,240 kJ mol⁻¹. O valor de energia de ativação obtido indica a ocorrência de adsorção química ou quimissorção, uma vez que as energias envolvidas em processos de adsorção física dificilmente superam o patamar de +4,2 kJ mol⁻¹. Valores mais baixos de E_A sugerem a prevalência de forças eletrostáticas de baixa intensidade no processo interacional entre adsorvato – adsorvente (KAMEDA et al., 2019). Por outro lado, a adsorção química envolve maior valor energético, devido à existência de forças mais intensas e de caráter de ligações covalentes, apresentando valores típicos de E_A na faixa de +7,9 kJ mol⁻¹ a +70 kJ mol⁻¹(BULUT; AYDIN, 2006; CHEN et al., 2015; DE OLIVEIRA CARVALHO et al., 2019).

3.4 Avaliação do Equilíbrio de Adsorção

Os estudos acerca do equilíbrio de adsorção têm um papel importante no entendimento da forma com que adsorvatos vão interagir com os adsorventes. Para construir as isotermas de adsorção de AM em biocarvão de resíduo de macadâmia, foi

preciso determinar a capacidade de adsorção variando-se a concentração inicial de AM, sob uma temperatura de 25 °C. Dessa maneira, neste estudo foram investigadas as formas lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich. Quando se realizou os ajustes dos dados experimentais aos modelos teóricos, foi possível aferir que o equilíbrio de adsorção foi descrito pelo modelo teórico de Langmuir, de acordo com os parâmetros de regressão evidenciados na Tabela 3.

Langmuir	
K_L (L mg ⁻¹)	0,9660
q_{max} (mg g ⁻¹)	3,04405
R^2	0,99481
Freundlich	
K_f (mg g ⁻¹)	4,8552
n	24,02114
R^2	0,98043

Figura 3 – Parâmetros obtidos por regressão linear dos dados experimentais aos modelos teóricos.

Fonte: O autor (2022).

Ao seguir as considerações do modelo de Langmuir, a adsorção é predita como sendo de caráter químico, uma vez que o grau de recobrimento para Langmuir não pode ir além de uma monocamada. Apesar do referido modelo apresentar indícios de um processo de quimissorção, estudos termodinâmicos e cinéticos mais aprofundados ainda são necessários para a constatação da influência das energias no processo global (KHAN et al., 2013). Além disso, por apresentar melhor ajuste, espera-se que a superfície do material seja uniforme e apresente energias dos sítios equivalentes (SOUZA et al., 2012) originados de atividades industriais e mineradoras, podem ocasionar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Mesmo o cromo, considerado um metal essencial, quando encontrado em altas concentrações, pode ser prejudicial, razão pela qual, o objetivo deste trabalho foi investigar a eficiência de tratamentos químicos em casca, bagaço e casca com bagaço de laranja, com o intuito de tratar efluentes aquosos contaminados por cromo (III). A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) calculada através do modelo de Langmuir foi de 3,044 mg g⁻¹.

CONCLUSÃO

Por meio dos experimentos conduzidos foi possível constatar que o equilíbrio de adsorção foi descrito pelo modelo de Langmuir ($R^2 = 0,99481$), com uma constante de equilíbrio (K_L) de 0,9660 L mg⁻¹ e uma capacidade máxima de adsorção de 3,044 mg

g^{-1} . Pelos dados cinéticos em diferentes temperaturas, foi possível calcular a energia de ativação, a qual equivale a $+24,240 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que o caráter do processo de adsorção é, em grande parte, quimissorptivo e com um controle cinético favorecido com a elevação da temperatura. Com isso, o biocarvão proveniente de cascas de noz de macadâmia apresenta características apropriadas para ser aplicado como adsorvente de corantes presentes em meio aquoso.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES).

REFERÊNCIAS

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 259–267, jun. 2006.

BURAKOV, A. E. et al. **Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review Ecotoxicology and Environmental Safety** Academic Press, , 1 fev. 2018.

CHEN, C. et al. An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 239–247, 2015.

DE OLIVEIRA CARVALHO, C. et al. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4690–4702, 18 fev. 2019.

FAN, S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601–611, 2017.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, fev. 2010.

JI, B. et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar derived from a fallen leaf by slow pyrolysis: Behavior and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103036, 2019.

KHAN, S. et al. Biosorption of copper (II) from aqueous solution using citrus sinensis peel and wood sawdust: utilization in purification of drinking and waste water. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**, v. 16, n. 2, p. 297–306, 2013.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: an introduction**. [s.l.] Routledge, 2015.

MAHMOUDI, F.; AMINI, M. M.; SILLANPÄÄ, M. Hydrothermal synthesis of novel MIL-100(Fe)@SBA-15 composite material with high adsorption efficiency towards dye pollutants for wastewater remediation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 116, p. 303–313, nov. 2020.

PAPIC, S.; KOPRIVANAC, N.; METES, A. Optimizing Polymer-Induced Flocculation Process to Remove Reactive Dyes from Wastewater. **Environmental Technology**, v. 21, n. 1, p. 97–105, 2000.

RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 2, p. 203–212, 2006.

SAHU, S. et al. Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 315, p. 113743, 2020.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1, p. 1–13, 2011.

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K.; BHATTACHARYA, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, n. 1, p. 28–32, 2003.

SOUZA, J. V. T. et al. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 33, n. 1, p. 3–16, 2012.

STETER, J. R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. On the selection of the anode material for the electrochemical removal of methylparaben from different aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1464–1474, 2016.

TUNÇ, Ö.; TANACI, H.; AKSU, Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 187–198, abr. 2009.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5267–5282, 2012.

REMOCIÓN DE CADMIO (II) EN SOLUCIÓN POR LA BIOMASA DEL LIRIO ACUÁTICO

Data de aceite: 01/05/2022

Data de submissão: 02/03/2022

Ismael Acosta Rodríguez

Laboratorio de Micología Experimental.
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
San Luis Potosí, S.L.P. México
ORCID: 0000-0001-8620-2727

Paola E. Gutiérrez Gómez

Laboratorio de Micología Experimental.
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
San Luis Potosí, S.L.P. México

Daniel A. Aradillas Andrade

Laboratorio de Micología Experimental.
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
San Luis Potosí, S.L.P. México

Dalila Contreras Briones

Laboratorio de Micología Experimental.
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
San Luis Potosí, S.L.P. México

Adriana Rodríguez Pérez

Universidad Autónoma de San Luis Potosí,
Unidad Académica Multidisciplinaria Zona
Media Carretera Río Verde san Ciró
Río Verde, San Luis Potosí, México
ORCID: 0000-0002-6570-6579

Juan Fernando Cárdenas González

Universidad Autónoma de San Luis Potosí,
Unidad Académica Multidisciplinaria Zona
Media

Carretera Río Verde san Ciró
Río Verde, San Luis Potosí, México
ORCID: 0000-0002-3502-5959

Víctor Manuel Martínez Juárez

Área Académica de Medicina Veterinaria y
Zootecnia. Instituto de Ciencias Agropecuarias
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Tulancingo de Bravo, Hidalgo, México
ORCID: 0000-0002-7426-6835

Juana Tovar Oviedo

Laboratorio de Microbiología. Facultad de
Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
San Luis Potosí, S.L.P. México

RESUMEN: El objetivo de este trabajo fue determinar la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa por la biomasa del lirio acuático o jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*) por el método colorimétrico de la Ditizona, en condiciones de laboratorio, bajo diferentes parámetros como pH, tiempo de incubación, temperatura, concentración del metal y de biomasa. Se encontró que las condiciones óptimas para la remoción son un pH de 6.0, 28°C, y una concentración de 50 mg/L del metal, 5 g de biomasa y 32 horas de incubación. Además, 5 g de biomasa eliminan el 54.2% de Cadmio (II) a partir de aguas contaminadas con 100 mg/L del metal a los 7 días de incubación a 28°C, mientras que la planta viva remueve un 16.2% del metal (50 mg/L) a las 4 semanas a 28°C en condiciones estáticas.

PALABRAS CLAVE: Remoción, lirio acuático, cadmio (II), ditizona.

REMOVAL OF CADMIUM (II) IN SOLUTION BY WATER LILY BIOMASS

ABSTRACT: The objective of this work was to determine the removal of Cadmium (II) in solution aqueous by the biomass of the aquatic lily or water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) by the colorimetric method of the Ditizona, under laboratory conditions, with different parameters such as pH, incubation time, temperature, concentration of the metal and biomass. It was found that the optimal conditions for the removal are a pH of 6.0, 28°C, and a concentration of 50 mg/L of the metal, 5 g of biomass and 32 hours of incubation. In addition, 5 g of biomass removal 54.2% of Cadmium (II) from water contaminated with 100 mg/L of the metal at 7 days of incubation at 28°C, while the living plant removal 16.2% of the metal (50 mg/L) in 4 weeks at 28°C under static conditions.

KEYWORDS: Removal, water lily, cadmium (II), dithizone.

INTRODUCCIÓN

El lirio acuático o jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*) es una planta macrófita acuática, que se utiliza como especie ornamental por sus flores llamativas en los estanques y acuarios, es originaria de América del Sur, principalmente en las cuencas Amazónica y de la Plata, y llegó a México al finalizar el siglo XIX, donde se propagó con gran rapidez, hasta convertirse en una plaga dispersándose por todo el país. Los únicos lugares en los que no se ha registrado son los estados de Baja California Sur, Tlaxcala y Zacatecas (Bonilla-Barbosa & Santamaría, 2014). Tiene una alta capacidad de propagación a través de los cuerpos de agua dulce de los trópicos y subtropicos, y se ha extendido a más de 50 países en los cinco continentes (Cartagena Beltrán, 2018). Actualmente, a nivel mundial es una de las principales malezas presentes en agua dulce, debido a su rápida reproducción, crecimiento y alta competitividad. Está considerada entre las 100 especies más invasoras del mundo por la Unión Mundial para la Naturaleza (UICN) (Miranda & Lot Helgueras, 1999) y es una especie que en cuerpos lacustres eutrofizados impacta negativamente a las actividades humanas (pesca, transporte por agua) y a la biodiversidad. Su reproducción ocurre principalmente de forma vegetativa por medio de brotes laterales, que nacen de la base del tallo y crecen horizontalmente, generando raíces adventicias (estolones) (CONABIO, 2012).

Si en el medio ambiente hay una temperatura óptima para su crecimiento, la biomasa de esta planta puede duplicarse en un mes, provocando la formación de colinas flotantes densas, disminuyendo el flujo de agua de los embalses, la cantidad de oxígeno disuelto, el crecimiento de otras plantas acuáticas y afectando también la navegación de los cuerpos de agua, entorpeciendo la actividad pesquera, disminuyendo las actividades turísticas, además de que obstruye los canales de riego y drenaje, incrementa la evapotranspiración, y acelera el asolvamiento de los embalses (Tovar Ramírez *et al.*, 2019). Además, esta

planta es utilizada por mosquitos como hospedero de sus larvas, con un alto riesgo de establecimiento, propagación e impactos extremadamente altos, por lo que está considerada como una de las peores malezas a nivel mundial (World's Worst Weeds) (Bonilla-Barbosa, & Santamaría, 2014). Por otra parte, La infestación de ríos, lagos, represas y canales de irrigación provoca que cada año se gasten billones de dólares en programas para el control y erradicación de esta especie, y se estima que en los lagos y presas con mayor actividad económica y social de México, la superficie infestada por las malezas acuáticas es de 62 000 ha, siendo el lirio acuático la principal maleza ya que afecta el 64% de la superficie infestada (Martínez, 2014) y prácticamente todos los lagos de México tienen problemas con ésta; por ejemplo, en el Lago de Chapala (Guadalajara), cubre aproximadamente 7000 hectáreas (CONABIO, 2012).

Su composición química consta de celulosa (35%), hemicelulosa (30%) y un bajo contenido de lignina (11.3%), y los grupos funcionales presentes como hidroxilos, carboxilos y aminas en la biomasa seca y molida, tienen la propiedad de captar metales pesados, facilitando el intercambio catiónico entre los enlaces de hidrógeno de los grupos funcionales y el catión presente en la solución (Sayago *et al.*, 2020). Por otra parte, y debido a los altos costos que representa retirar el lirio acuático de estos ecosistemas, se ha considerado desarrollar tecnologías para su manejo, aprovechamiento y la obtención de compuestos que se puedan utilizar en las diferentes industrias, por ejemplo, la obtención de lignina, celulosa y hemicelulosa (Hernández *et al.*, 2015; Tovar Ramírez *et al.*, 2019), su capacidad fitorremediadora en el tratamiento de las aguas residuales (Bernal Nieves, 2015; Vargas Perdomo *et al.*, 2018), mejorar la calidad de agua de colectores acuáticos (Morales Rojas *et al.*, 2019), la producción de biofertilizantes, biogas, etanol, abono verde, vermicompost y azúcares reductores (Cartagena Beltrán, 2018; Matindo, 2016; Mkisha & Maiti, 2017; Álvarez Bernal, 2019; Guzmán-Pérez *et al.*, 2021), el efecto de sus extractos metanólicos para el control de la cucaracha americana (*Periplaneta americana*) (Adeleke *et al.*, 2020), e incluso se ha estudiado la capacidad anticancerígena de las raíces del lirio acuático sobre líneas celulares (Mtewa & Sesaaazi, 2020).

Hoy en día, una las grandes aplicaciones de esta planta, es su uso casi siempre vivo, para acumular y remover diferentes contaminantes, entre los que se encuentra los metales pesados, por ejemplo: la acumulación de Cobre, Cobalto y Plata (Leenu & Sheela, 2016; Gallardo Pazmiño, 2015), la disminución de arsénico de aguas de un pueblo de Perú (Rojas Adrianzen & Suyon Diaz, 2020), la fitorremediación y fitoextracción de agua cianurada, Arsénico, Cadmio y Cobre en un humedal artificial con diferentes plantas, de un efluente contaminado con Mercurio en un humedal de Antioquía (Colombia), y de azul de metileno de efluentes contaminados (Gómez Gutiérrez & Guarín Álvarez, 2020; Islas Olvera, 2020; Domínguez *et al.*, 2016; Lara González, 2017), la remoción de diferentes metales pesados por la biomasa de diferentes plantas acuáticas (*E. crassipes*, *Potamogeton lucens* y *Salvinia herzegoi*) (Ali *et al.*, 2020; Eid *et al.*, 2019; Sandoval Vilchez, 2019), la eliminación

de Mercurio, Cadmio y Arsénico de aguas residuales (Mi *et al.*, 2020), el tratamiento de efluentes de la industria textil con el jacinto de agua (Sanmuga Priya & Senthamil Selvan, 2014). Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad adsorbente de la biomasa del lirio acuático (*E. crassipes*) en la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa.

MATERIALES Y MÉTODOS

Bioadsorbente utilizado

Inicialmente, la planta del lirio acuático se obtuvo de la Presa de San José, San Luis Potosí, S.L.P. México (Figura 1), durante el mes de marzo de 2020. Para la obtención de la biomasa, la planta se lavó 24 horas con EDTA al 10% (p/v), y posteriormente 1 semana en agua tridesionizada con agitación constante, con cambios de agua cada 12 horas, se calentó a ebullición 60 minutos para remover el polvo y los componentes orgánicos adheridos, se volvió a lavar en las mismas condiciones (Figura 2). Se secó a 80°C, durante 24 horas en horno bacteriológico a 80°C (Felisa), se molió en licuadora y se guardó en frascos ámbar hasta su uso (Figura 3).



Fig. 1: Crecimiento del lirio acuático en la Presa de San José. San Luis Potosí, S.L.P. México.



Fig. 2: Lirio acuático recolectado y lavado.



Fig. 3: Biomasa molida y almacenada

Soluciones de Cd (II)

Se trabajó con 100 mL de una solución de 50 mg/L de Cd (II) obtenida por dilución de una solución patrón de 1.0 g/L preparada en agua tridesionizada a partir de CdCl_2 . Se ajustó el pH de la dilución a analizar con HNO_3 1 M y/o NaOH 1 M, antes de adicinarla a la biomasa celular, en un pHmeter 530 (Corning Pinnacle).

Ensayos de biorremediación

A matraces Erlenmeyer de 250 mL conteniendo 5 g de biomasa, se les agregaron 95 mL de agua contaminada con 100 mg/L de Cd (II), proveniente de efluentes de una laguna de desechos industriales ubicada en la zona poniente de la ciudad de San Luis Potosí, México, y contaminados por dicho metal. La mezcla se incubó a 28°C con agitación constante (100 rpm), y a diferentes intervalos de tiempo se le determinó la concentración de Cd (II) en el sobrenadante, por el método descrito anteriormente.

Remoción de Cadmio (II) *in vivo*

Se tomaron dos plantas de lirio acuático (lirio A y lirio B), previamente lavados con 200 mL de agua tridesionizada cada uno. La planta A se colocó en una solución de Cd (II) [50 mg/L, pH 6.0 (ajustado), volumen final de 250 mL], proveniente de un efluente contaminado con el metal (Tanque Tenorio, ubicado al oriente de la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México) mientras que la planta B, se colocó en 250 mL de agua tridesionizada. Posteriormente, se pasaron a una campana de flujo laminar en presencia de luz, y se incubaron a 28°C, en condiciones estáticas, tomando muestras de 5 mL cada semana durante un mes, y se les determinó la concentración de Cd (II) en el sobrenadante.

Estudios de remoción

A las muestras analizadas, se le determinó la concentración del metal en solución bajo diferentes condiciones, utilizando el método colorimétrico de la Ditizona (desarrollo de una coloración de rosa a rojo). La absorbancia de la muestra se midió en un Espectrofotómetro de luz UV-Visible (Shimadzu modelo 160-A), a una longitud de onda de 518 nm (Greenberg *et al.*, 1998), usando como referencia un blanco preparado con agua tridesionizada de acuerdo con el procedimiento anterior, obteniendo la concentración de Cd (II) de una curva de calibración preparada a partir de una solución estándar del metal, tratada de la misma manera que la muestra, teniendo en cuenta que la concentración mínima detectable es de 0.5 $\mu\text{g}/15$ mL de solución de Ditizona.

Todos los experimentos se realizaron un mínimo de 2 veces y por duplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizó el efecto del pH, tiempo y temperatura de incubación, la concentración inicial del metal y de la biomasa, sobre la bioadsorción de Cd (II) por la biomasa de lirio acuático. En relación con el tiempo de incubación, se encontró que la mayor bioadsorción (50 mg/L), ocurre a las 32 horas, un pH de 5.0, 1 g de biomasa y 28°C, con una remoción total del 64.1% del metal (Figura 4), y estos resultados son similares para la remoción del mismo metal por el alga verde *Ulva Lactuca*, con 2 g de biomasa, pH 5.2, 20°C y 60 minutos de incubación (Asnaoui *et al.*, 2015), una eficiencia de remoción de 83.57% a partir de agua simulada con 2 mg/L de Cd (II) utilizando *E. crassipes in vivo*, durante 11 días (Sandoval Vilchez 2019), la acumulación de 4 mg/L de Cd y 40 mg/L de Zn por las raíces de la misma planta durante 8 días (Lu *et al.*, 2004), la fitoextracción de As, Cd y Cu, por las especies *E. crassipes*, *Miriophyllum aquaticum* y *Wolffia colombiana* de un humedal artificial (Islas Olvera, 2020), la eliminación de 0.005-0.02 mg/L de Cd (II) de drenajes ácidos mineros con *E. crassipes*, durante 14 días (Palihakkara *et al.*, 2018), la fitorremediación de 0.325 mg/L de Hg de efluentes mineros (Domínguez *et al.*, 2016) y la capacidad de adsorción y la eficiencia de remoción de Pb²⁺ en solución acuosa, por hojas y tallos de *E. crassipes* (Vizcaíno Mendoza *et al.*, 2017), y la eliminación de 60 mg/L del metal a los 90 minutos de incubación para la biomasa del alga *S. platensis* (Al-Homaidan *et al.*, 2015).

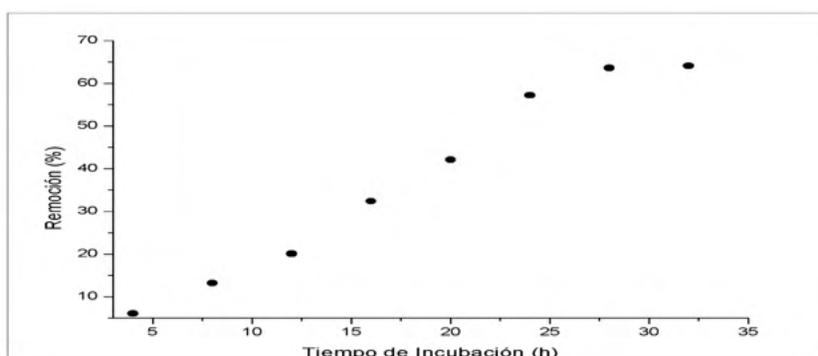


Fig. 4: Efecto del tiempo de incubación sobre la bioadsorción de Cd (II) en solución. 50 mg/L. 1 g de biomasa, 28°C con agitación constante (100 rpm), pH 5.0.

Con respecto al efecto del pH de incubación, se encontró un pH óptimo de 6.0, pues a las 32 horas se remueve el 66% del metal (Figura 5). Estos resultados son similares (pH óptimo de 4.5) para la remoción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna (Vizcaíno Mendoza & Fuentes Molina, 2015), para el alga verde *U. Lactuca*, donde se reporta un pH de 5.2 a los 90 minutos de incubación, para la remoción del mismo metal (Asnaoui *et al.*, 2015), un pH de 5.0 empleando la biomasa del hongo

contaminante ambiental *Rhizopus* sp., con una concentración inicial del metal de 50 mg/L (Apaza-Aquino & Valederrama-Valencia, 2020), también el mismo pH para la remoción de Pb (II) y Cd (II) con la biomasa de la planta *Leucaena leucocephala* (Cimá-Mukul *et al.*, 2019). Pero, son diferentes a lo reportado para la remoción de Cd (II) por el macromiceto *Pleurotus ostreatus* y el hongo micromiceto *Cunninghamella bertholletiae*, en los cuales el pH óptimo fue de 8.5 y 4.0, respectivamente (Chen *et al.*, 2018; Ren *et al.*, 2018), para la biomasa del alga *Spirulina platensis* (Al-Homaidan *et al.*, 2015). Los grupos funcionales responsables del intercambio iónico y adsorción del metal tienen aproximadamente un valor de pKa de 4, por lo que se desprotona a pH mayores de 4, atrayendo a los cationes de Cd (II), controlando de esta manera la bioadsorción del metal en función al grado de disociación de los grupos funcionales de la biomasa (Shin *et al.*, 2007).

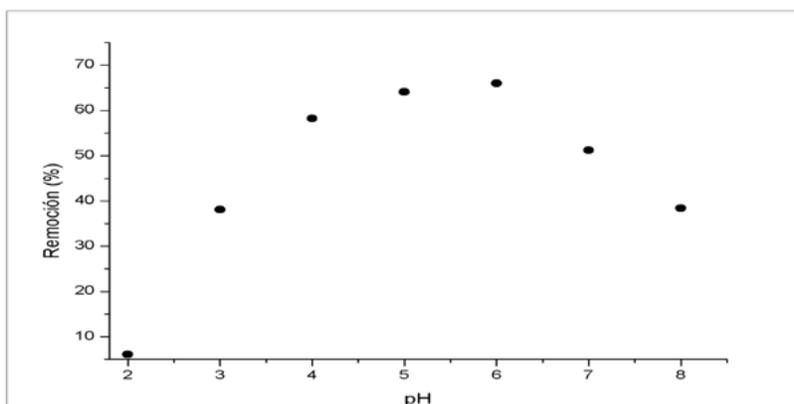


Fig. 5: Efecto del pH sobre la bioadsorción de 50 mg/L de Cd (II) en solución. 1 g de biomasa, 28°C. con agitación constante (100 rpm). 32 horas de incubación.

En relación con la temperatura, la más alta remoción se observó a 28°C (Figura 6), pues a las 32 horas se remueve el 66% del metal en solución; resultados que son coincidentes con los 25°C reportados para la biomasa de *Rhizopus* sp., con una concentración inicial del metal de 50 mg/L (Apaza-Aquino & Valederrama-Valencia, 2020), los 30°C de la levadura *Candida tropicalis*, (Rehman & Anjum, 2009), los 28°C para la biomasa de diferentes hongos (Acosta *et al.*, 2007), los 26°C para la eliminación de 60 mg/L de Cd (II), por la biomasa del alga *S. platensis* (Al-Homaidan *et al.*, 2015), pero son diferentes a lo reportado para *C. bertholletiae*, en el cual se ha reportado una temperatura óptima de 35°C (Ren *et al.*, 2018). El incremento en la temperatura aumenta la velocidad de remoción del metal y disminuye el tiempo de contacto requerido para la remoción total del metal, por incrementar la velocidad de reacción redox (Apaza-Aquino & Valederrama-Valencia, 2020).

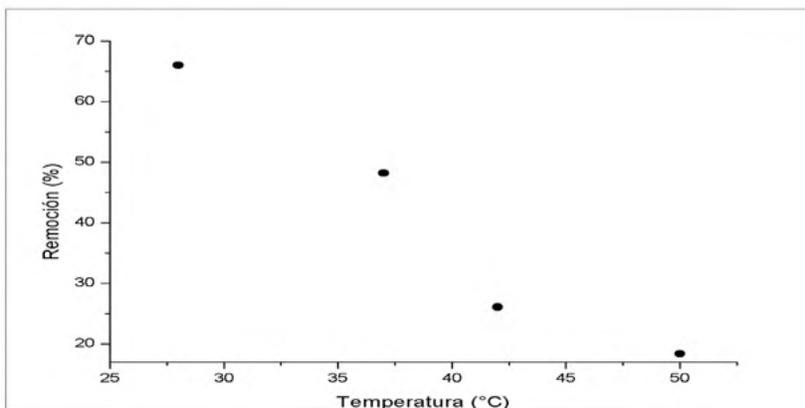


Fig. 6: Efecto de la temperatura sobre la bioadsorción de Cd (II) en solución. 50 mg/L. 1 g de biomasa, pH 6.0, con agitación constante (100 rpm). 32 horas de incubación.

Por otra parte, a bajas concentraciones del metal (50 mg/L), la biomasa estudiada, mostró las mejores respuestas de remoción, adsorbiendo el 66% a las 32 horas, mientras que con 300 mg/L se remueve el 36% al mismo tiempo de incubación, pH de 6.0 +/- 0.2, con 1 g de biomasa, a 28°C y 100 rpm (Figura 7). Estos resultados son similares a los reportados para la remoción de 50 mg/L de Cd (II) por la biomasa de *Rhizopus* sp. (Apaza-Aquino & Valederrama-Valencia, 2020), residuos de cenizas, pues al aumenta la concentración del metal de 1 a 10 mg/L, disminuye la eficiencia de remoción (Olabemiwo *et al.*, 2017), la biomasa de diferentes hongos (Acosta *et al.*, 2007), los residuos lignocelulolíticos de las cáscaras de naranja y arroz (Romano *et al.*, 2020), la eliminación de 60 mg/L de Cd (II), por la biomasa del alga *S. platensis* (Al-Homaidan *et al.*, 2015). Pero, son diferentes para *C. bertholletiae*, en el cual se ha reportado que cuando se aumenta la concentración del metal de 2 a 20 mg/L se incrementa la bioadsorción de éste (Ren *et al.*, 2018).

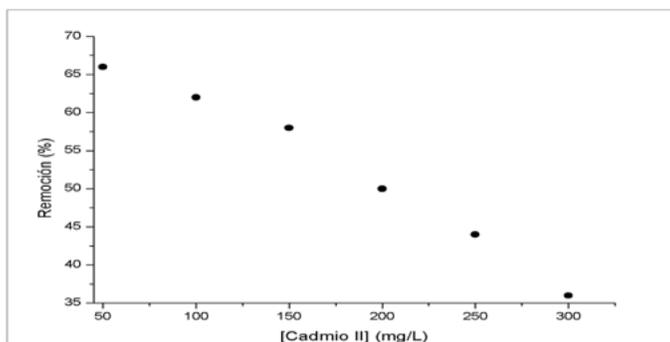


Fig. 7: Efecto de la concentración de Cd (II) en solución. 1 g de biomasa de lirio acuático a 28°C, pH 6.0, con agitación constante (100 rpm). 32 horas de incubación.

En la figura 8, se muestra que, al aumentar la concentración de biomasa, también se incrementa la remoción del metal en solución, ya que 5 g de biomasa remueven 50 mg/L del metal a las 20 horas de incubación, pues hay más sitios de bioadsorción del metal (Cervantes *et al.*, 2001). Se han reportado resultados similares para la remoción de Cd y Pb por la biomasa de hojas de maíz (Astudillo *et al.*, 2020) y *L. leucocephala* (Cimá-Mukul *et al.*, 2019), la remoción de Cd por residuos de cenizas (Olabemiwo *et al.*, 2017), para la biomasa de *Lentinula edodes* modificada con cloruro de magnesio, pues aumenta la eliminación de Cd (II) y Cu (II) al incrementar la cantidad del bioadsorbente de 1 a 5 g/L (Xie *et al.*, 2015) y la biosorción de Pb²⁺ y Cd²⁺, aumenta considerablemente al incrementar la concentración de la biomasa del micromiceto *Lactarius Scrobiculatus* de 0.1 a 4 g/L (Anayurt *et al.*, 2009). Pero, son diferentes para *C. bertholletiae*, en el cual se ha reportado que cuando se aumenta la concentración de la biomasa, disminuye la remoción del metal (Ren *et al.*, 2018), y los 2 g/L de la biomasa del alga *S. platensis* para la eliminación de 60 mg/L de Cd (II) (Al-Homaidan *et al.*, 2015).

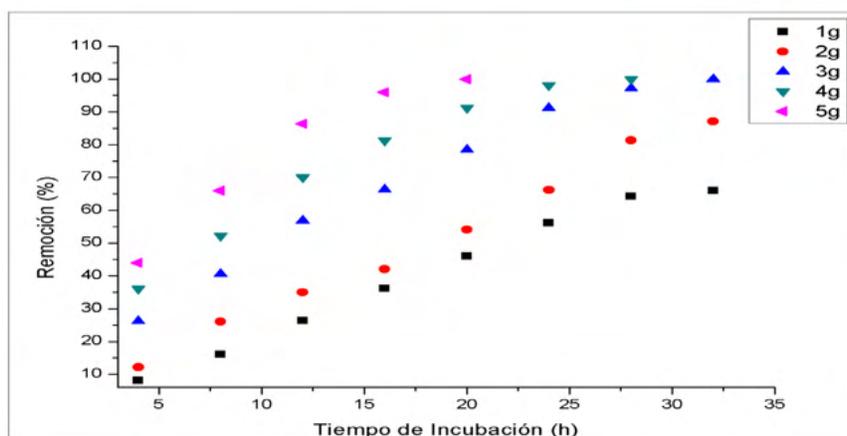


Fig. 8: Efecto de la concentración de biomasa de lirio acuático sobre la bioadsorción de Cd (II) en solución. 50 mg/L. 28°C pH 6.0, con agitación constante (100 rpm).

Por otro lado, se ha sugerido que el lirio acuático presenta algunas ventajas para tratar aguas residuales industriales y domésticas, de efluentes de aguas residuales y estanques de lodos, debido a que tiene una alta capacidad de absorción de diferentes contaminantes orgánicos e inorgánicos, puede tolerar un ambiente extremadamente contaminado y posee una gran capacidad para la producción de biomasa (Ali *et al.*, 2020). Por lo anterior, se realizó un ensayo de biorremediación de Cd (II) a partir de agua contaminada con 100 mg/L de Cd (II) (ajustado), obtenida de una laguna de efluentes industriales (Tanque Tenorio) ubicada al oriente de la ciudad capital de San Luis Potosí, S.L.P. México, observando que

a los 7 días de incubación la remoción es eficiente (54.2%, Figura 9), lo cual coincide con algunos reportes de la literatura con diferentes biomasas como la levadura *C. tropicalis*, la cual removió 56% y 73% del metal a los 6 y 12 días de incubación, respectivamente (Rehman & Anjum, 2009), para la fitorremediación de Cd con *E. crassipes*, sobre un suelo contaminado durante 62 días a diferentes concentraciones del metal, con una remoción de 11.75% y 23.63% (Zúñiga López, 2020), la eliminación por *A. bisporus* de hidrocarburos aromáticos, pireno, Cd y Pb de suelos contaminados (García-Delgado *et al.*, 2017), la remediación de suelos co-contaminados con Cd y endosulfán utilizando *Pleurotus eryngii* y *Coprimun comatus* (Wang *et al.*, 2018) y la remoción de Cd (II) y Cu (II) de soluciones acuosas por *L. edodes* modificada con cloruro de magnesio (Xie *et al.*, 2015) y la remoción de hidrocarburos utilizando lirio acuático (Martínez Bolaños, 2014).

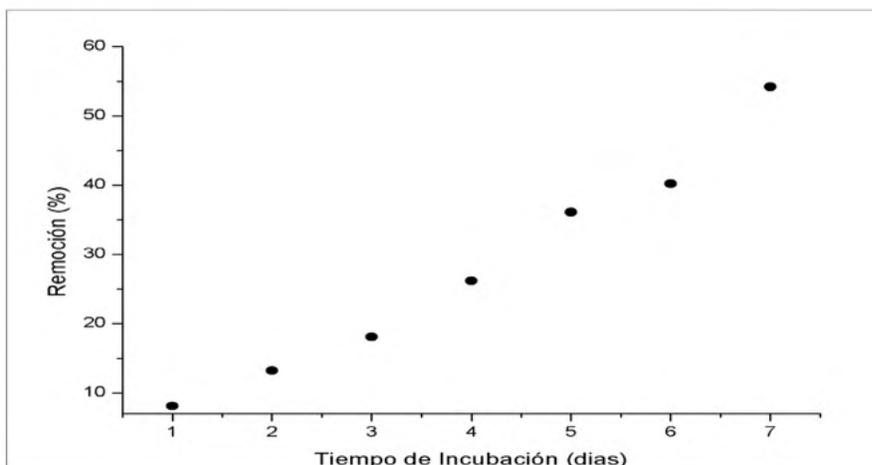


Fig. 9: Biorremediación de Cd (II) a partir de efluentes de una laguna de desechos industriales contaminada con 100 mg/L Cd (II) (ajustado) 5 g de biomasa, 95 mL de agua contaminada, 28°C, 100 rpm). pH 6.8.

Finalmente, se realizó un experimento *in vivo*, con plantas del lirio acuático (lirio A y lirio B), incubándolas en presencia y ausencia de una solución de 50 mg/L de Cd (II) (ajustado) en un volumen final de 250 mL, proveniente de una laguna de efluentes industriales, tomando muestras de 5 mL cada semana durante un mes, determinando la concentración de Cd (II) en el sobrenadante, encontrando que a las 4 semanas de incubación, se remueve un 16.2% del metal en estudio (Figura 10), lo cual es menor a lo reportado en el experimento anterior, y además, la planta que se incubó en presencia del metal, creció menos y fue perdiendo el color verde lentamente (datos no mostrados). Al respecto, se ha reportado que el jacinto de agua puede sobrevivir en una mezcla de concentraciones de metales pesados de hasta 3 mg/L, mientras que altas concentraciones

de algunos metales (100 mg Cd/L), provocaron una rápida decoloración de las plantas (Soltan & Rashed, 2001), también se reportó la absorción de 4 mg/L de Cd por las raíces de la misma planta durante ocho días (Lu *et al.*, 2004), la remoción de 0.02 mg/L de Cd (II) de drenajes ácidos mineros con *E. crassipes*, durante 14 días (Palihakkara *et al.*, 2018), una eficiencia de remoción de 83.57% a partir de agua simulada con 2 mg/L de Cd (II) utilizando *E. crassipes* durante 11 días (Sandoval Vilchez 2019), la remoción de As, Cd y Cu a partir de humedales artificiales durante 60 días a un pH de 6.5, con diferentes plantas (Islas Olvera, 2020), la remoción de un 71% de 0.325 mg/L de Hg de aguas residuales de la industria minera durante 7 meses (Domínguez *et al.*, 2016), y la fitorremediación de Ni y Pb a partir de suelo y aguas contaminadas, utilizando la misma planta (lirio acuático) (Hussain *et al.*, 2010; Núñez López *et al.*, 2009).

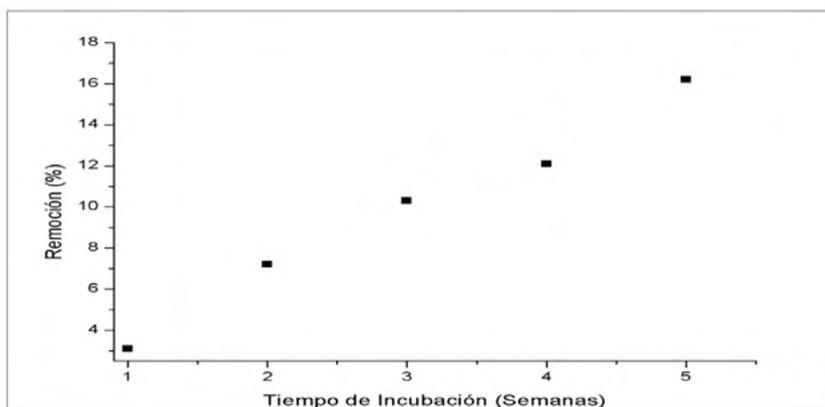


Fig. 10: Remoción in vivo de 50 mg/L de Cd (II) (ajustado) a partir de agua contaminada de desechos industriales 28°C. pH 6.0 (ajustado). Condiciones estáticas.

CONCLUSIONES

El lirio acuático o jacinto de agua, es una planta acuática que tiene un rápido crecimiento y reproducción, por lo que provoca grandes problemas en las aguas contaminadas con ésta, por lo que se estudian alternativas para que se pueda utilizar en beneficio del medio ambiente, entre las cuales esta su aplicación como bioadsorbente de diferentes contaminantes como los metales pesados, con resultados altamente satisfactorios. En este trabajo, se analizó la capacidad de remoción de Cadmio (II) en solución acuosa por la biomasa de esta planta, con resultados satisfactorios, los cuales se resumen a continuación:

- 1.- La biomasa de lirio acuático elimina un 66% del metal en solución, a un pH de 6.0, a las 32 horas de incubación, 1 g de biomasa y 28°C.
- 2.- La temperatura optima de remoción de Cd (II) (VI) fue de 28°C, eliminando el 66%

del metal a las 32 horas de incubación.

3.- A menor concentración de metal, es mayor la eficiencia de remoción.

4.- A mayor concentración de la biomasa, es mayor la remoción del metal.

5.- En los ensayos de biorremediación, se encontró una eficiencia de remoción de 54.2%, a los 7 días de incubación.

6.- La planta viva elimina un 16.2% del metal a las 4 semanas de incubación, a partir de agua contaminada con Cd (II), por lo tanto, su aplicación será viable para el tratamiento de ésta, además, la biomasa utilizada es natural, de fácil obtención, manejo y costo accesible.

REFERENCIAS

Acosta, I., Moctezuma Zárate, M.G., Cárdenas, J.F. & Gutiérrez, C. (2007). Bioadsorción de Cadmio (II) en solución acuosa por biomasa fúngicas. *Inf. Tecnol.*, 18 (1), 9-14.

Adeleke, G., Adeddosu, O.T., Ehigie, L., Addegbola, P.I., Olankiyi, A.A., Agoola, T.O. *et al.* (2020). Chemical constituents of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) methanol leaf extract and its effect on selected enzymes of *Periplaneta americana*. *J. Biotechnol. Comput. Biol. & Bionanotechnol.*, 101 (4), 323–336.

Al-Homaidan, A.A., Alabdullatif, J.A., Al-Hazzani, S.A.A., Al-Ghanayem, A.A., & Alabbad, A.F. (2015). Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina platensis* biomass. *Saudi J. Biol. Sci.*, 22 (6), 795-800.

Ali S., Abbas, Z., Rizwan, M., Zaheer, I.E., Yava, I., Ünay, A. *et al.* (2020). Application of Floating Aquatic Plants in Phytoremediation of Heavy Metals Polluted Water: A Review. *Sustainability*, 12 (1927), 1-33.

Álvarez Bernal, D., Lastiri Hernández, M.A., Buelna Osben, H.R., Contreras Ramos, S.M. & Mora, M. (2016). Vermicompost as an alternative of management for water hyacinth. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 32 (4), 425-433.

Anayurt, R.A., Sari, A. & Tuzen, M. (2009). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius Scrobiculatus*) biomass. *Chem. Eng. J.*, 151, 255-261

Apaza-Aquino, H. & Valderrama Valencia, M.R.E. (2020). Eficiencia de la biomasa de *Rhizopus* sp., en la remoción de cadmio (II). *Rev. de Inv. de la Esc. de Pos. Univ. Nac. del Altiplano*, 9 (4), 1805-1816.

Asnaoui, H., Laaziri, A. & Khalis, M. (2015). Study of the kinetics and the adsorption isotherm of cadmium (II) from aqueous solution using green algae (*Ulva lactuca*) biomass. *Water Scien. & Technol.*, 72 (9), 1505–1515.

Astudillo, S. Vera, L., Astudillo, J. & Castro, C. (2020). Evaluación del poder biosorbente de la hoja de maíz en la remoción de metales pesados. *AFINIDAD*, LXXVII, 591, 182-188.

Bernal Nieves, J.V. (2015). *Evaluación de Eichhornia crassipes en el tratamiento de las aguas residuales provenientes del Campus de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Orinoquía*. Tesis Licenciatura. Químico Ambiental. Facultad de Química Ambiental. División de Ingenierías y Arquitectura. Universidad Santo Tomás. Orinoquia. Colombia. <https://repository.usta.edu.co>

- Bonilla-Barbosa, J.R. & Santamaría, B. (2014). *Plantas acuáticas exóticas y trasladadas invasoras*. En: *Especies acuáticas invasoras en México*. Mendoza, R. y Koleff, P. (coord.). Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, México. 223-247.
- Cartagena Beltrán, E.P. (2018). *Análisis de factibilidad para la obtención de un biofertilizante producido a través de la especie *Eichhornia crassipes* procedente de la laguna del Limoncocha*. Tesis Magister en Gestión Ambiental. Facultad de Ciencias Ambientales. Universidad Internacional SEK. Quito, Ecuador. <https://repositorio.uisek.edu.ec>
- Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, J.F., Lozano-Talavera, H., Torres-Guzmán, J.C. *et al.* (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiol. Rev.*, *25*, 333-347.
- Chen, M., Wang, L., Hou, H., Yang, S., Zheng, X., Chen, L. *et al.* (2018). Mycoextraction: Rapid Cadmium Removal by Macrofungi-Based Technology from Alkaline Soil. *Minerals*, *8* (589), 1-17.
- Cimá-Mukul, C.A., Abdellaoui, Y., Abatal, M., Vargas, J., Santiago, A.A. & Barrón-Zambrano, J.A. (2019). Eco-Efficient Biosorbent Based on *Leucaena leucocephala* Residues for the Simultaneous Removal of Pb(II) and Cd(II) Ions from Water System: Sorption and Mechanism. *Bioinor. Chem. Appl. Volume 2019*, Article ID 2814047, 13 pages.
- CONABIO (2015). *Método de Evaluación Rápida de Invasividad (MERI) para especies exóticas en México*. México D.F. 1-12. <https://www.biodiversidad.gob.mx>especies>
- Domínguez, M.C., Gómez, S. & Ardila A.N. (2016). Fitorremediación de mercurio presente en aguas residuales provenientes de la industria minera. *UG Ciencia*, *22*, 227-237.
- Eid, M.E., Shaltout, K.S., Moghanm, F.S., Youssef, M.S.G., El-Mohsnawy, E. & Haroun, S.A. (2019). Bioaccumulation and translocation of nine heavy metals by *Eichhornia crassipes* in Nile Delta, Egypt: perspectives for phytoremediation. *Int. J. Phytorem.*, *21* (8), 11-8.
- Gallardo Pazmiño, A.S. (2015). *Bioensayos estáticos para determinar la acumulación de plata en lirio Acuático (*Eichhornia crassipes*)*. Tesis Magister en Gestión Ambiental. Facultad de Ciencias Ambientales. Universidad Internacional SEK. Quito, Ecuador. <http://repositorio.uisek.edu.ec>
- García-Delgado, C., Alonso-Izquierdo, M., González-Izquierdo, M., Yunta, F. & Eymar, E. (2017). Purification of polluted water with spent mushroom (*Agaricus bisporus*) substrate: from agricultural waste to biosorbent of phenanthrene, Cd, and Pb. *Environ. Technol.*, *38* (13-14), 1792-1799.
- Gómez Gutiérrez, C. & Guarín Álvarez, S.L. (2020). *Evaluar el efecto del proceso de fitorremediación con *Eichhornia crassipes* en un agua cianurada mediante cromatografía de gases*. Tesis Licenciatura. Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Católica de Manizales. Manizales. Caldas, Colombia. <http://repositorio.ucm.edu.co>
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. & Eaton, A.D. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18a. ed. American Public Health Association. Washington DC. 3.107
- Guzmán-Pérez, J.E., Salinas-Luna, O.J., Favela-Torres, E. & López-Ramírez, N. (2021). Liberación de azúcares reductores a partir de lirio acuático por hidrólisis termoquímica y enzimática. *Mex. J. Biotech.*, *6* (1), 156-164.

Hernández, J.A., Torres-García, A., Conejo-Moreno, F.B., Oliva-González, A.S. & Ardila, A.N. (2015). Aprovechamiento de *Eichhornia crassipes* (lirio acuático) proveniente de la zona de Yuriria, Guanajuato, como fuente de Lignina, Celulosa y Hemicelulosa. *Innov. Des. Tecnol. Rev. Dig.*, 7 (1), 1-7.

Hussain, S.T., Mahmood, T. & Malik, S.A. (2010). Phytoremediation technologies for Ni⁺⁺ by water Hyacinth. *Afr. J. Biotechnol.*, 9 (50), 8648-8660.

Islas Olvera, J. (2020). *Fitoextracción de arsénico, cadmio y cobre, mediante las especies Eichhornia crassipes, Miriophyllum aquaticum y Wolffia colombiana*. Tesis Maestría en Ciencias Ambientales. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Azcapotzalco. México. <http://zaloamati.azc.uam.mx>

Lara González, L. (2017). *Fitorremediación para la extracción del colorante "azul de metileno" mediante el uso de Eichhornia crassipes*. Tesis Licenciatura. Licenciada en Ciencias Ambientales. Facultad de Planeación Urbana y Regional. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca de Lerdo, Estado de México. <http://ri.uaemex.mx>

Leenu, S. & Sheela, D. (2016). Impact of Co and Cu (heavy metals) on *Eichhornia crassipes* (Mart) solms, with special reference to bioaccumulation and phytoremediation. *Asian J. of Science and Technol.* 7, (05), 2996-2998.

Lu, X., Kruatrachue, M., Pokethitayookb, P. & Homyok, K. (2004). Removal of Cadmium and Zinc by Water Hyacinth, *Eichhornia crassipes*. *Science Asia*, 30, 93-103.

Martínez Bolaños, E.A. (2014). *Factibilidad de remoción de hidrocarburos utilizando lirio acuático (Eichhornia crassipes)*. Tesis Licenciatura. Biólogo. Escuela de Biología. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México. <https://repositorioinstitucional.buap.mx>

Matindi, Ch. N. (2016). *Analysis of heavy metals in content hyacinth (Eichhornia crassipes) from lake Victoria and assesment of its potential as a feedstock for biogas production*. Degree of Master of Science in Nuclear Science. Institute of Nuclear Science and Technology. University of Nairobi. <https://www.reseachgate>.

Mi, N., Idrees, I., Danish, P., Ahmad, S., Ali, Q. & Malik, A. (2020). Potential of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* L.) for phytoremediation of heavy metals from waste water. *Biol. Clin. Sci. Res. J.*, 2020, 1-6.

Miranda A., & Lot Helgueras, A. (1999). El lirio acuático, ¿una planta nativa de México? *Rev. Ciencias*, 53, 50-54.

Mishra, S. & Maiti, A. (2017). The efficiency of *Eichhornia crassipes* in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 7921–7937.

Morales Rojas, E., Reyes Farje, J., Quiñones Huatangari, L. & Milla Pino, M. (2019). Efecto del jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*) en la depuración del agua residual del colector Santa Lucía-Chachapoyas. *Rev. Cienc. Tecnol.*, 15 (4), 19-25.

Mtewa, A.G. & Sesaazi, D. (2020). Effect of Combination of Pure Isolates of *Eichhornia Crassipes* Roots on Bioactivity Against Some Cancer Cell Lines. *Eur. Mod. Stud. J.*, 4 (5), 155-162.

Núñez López, R.A., Vong, Y.M., Ortega Borges, R. & Olgúin, E.J. (2009). Rizofiltración, lixiviación y electro-recuperación: Una propuesta integral para el tratamiento de aguas contaminadas con plomo a partir del lirio acuático (*Eichhornia Crassipes*). *Cienciauaq*, 2 (1), 17-31.

Olabemiwo, F.A., Tawabini, B.S., Patel, F., Oyehan, T.A., Khaled, M. & Laoui, T. (2017). Cadmium Removal from Contaminated Water Using Polyelectrolyte-Coated Industrial Waste Fly Ash. *Bioinor. Chem. App.*, 2017, Article ID 7298351, 13 pages.

Palihakkara, Ch.R., Dassanayake S., Jayawardena, Ch. & Senanayake, I.P. (2018). Floating Wetland Treatment of Acid Mine Drainage using *Eichhornia crassipes* (Water Hyacinth). *J. Health & Poll.*, 8 (17), 14-19.

Rehman, A. & Anjum, M.S. (2010). Cadmium Uptake by Yeast, *Candida tropicalis*, Isolated from Industrial Effluents and Its Potential Use in Wastewater Clean-Up Operations. *Water Air Soil Pollut.*, 205, 149–159.

Ren, Y.Y., Zhu, Z.Y., Dong, F.Y. & Qiao-ying Song, G.Y. (2018). Screening, characteristics and mechanism of Cd-tolerance *Cunninghamella bertholletiae*. *J. Clean. Prod.*, 191, 480-489.

Rojas Adrianzen, L.P. & Suyon Diaz, E.P. (2020). *Eficiencia de fitorremediación con jacinto de agua (Eichhornia crassipes) para disminuir concentraciones de arsénico en aguas del centro poblado Cruz del Medano-Morropo-2019*. Tesis Licenciatura. Ingeniería Ambiental. Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental. Facultad de Ciencias e Ingeniería. Universidad de Lambayeque. Chiclayo, Perú. <https://repositorio.udl.edu.pe>

Romano, M.S., Corne, V., Azario, R.R. & García, M.C. (2020). Aprovechamiento de residuos lignocelulolíticos regionales para la remoción de cadmio en solución. *Av. Cienc. Ing.*, 11 (3), 11-22.

Sandoval Vilchez, J.D. (2019). *Eficiencia del jacinto de agua Eichhornia crassipes y lenteja de agua Lemna minor L. en la remoción de cadmio en aguas residuales*. Tesis Licenciatura. Ingeniero Ambiental. Facultad de Ingeniería Geográfica, Ambiental y Ecoturismo. Universidad Nacional Federico Villarreal, Lima, Perú. http://repositorio_unfv.edu.pe

Sanmuga Priya, E. & Senthamil Selvan, P. (2014). Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)-An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment—A review. *Arab. J. Chem.*, 10, S3548-S2558.

Sayago, U., Castro, Y.P., Rivera, L. & Mariaca, A.G. (2020). Estimation of equilibrium times and maximum capacity of adsorption of heavy metals by *E. crassipes*. (review). *Environ. Monitor. Assessm.*, 192 (2), 1-16.

Shin, E. W., Karthikeyan, K.G. & Mandla, A.T. (2007). Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and Wood. *Biores. Technol.*, 98 (3), 588-594.

Soltan, M.E. & Rashed, M.N. (2003). Laboratory study on the survival of water hyacinth under several conditions of heavy metal concentrations. *Adv. in Environ. Res.*, 7, 321–334.

Tovar-Jimenez, X., Favela-Torres, E., Volke-Sepulveda, T. L., Escalante- Espinosa, E., Diaz-Ramirez, I. J., Cordova-Lopez, J. A. *et al.* (2019). Influence of the geographical area and morphological part of the water hyacinth on its chemical composition. *Ing. Agríc. Biosist.*, 11 (1), 39–52.

Vargas Perdomo, C.M., Oviedo Salazar, A., Montañez Velázquez, M.N. & Polania Patiño, A. (2018). Estado del uso de la *Eichhornia crassipes* en la fitorremediación de aguas residuales industriales. *Ingenio Magno*, 9 (2), 106-130.

Vízcaíno Mendoza, L. & Fuentes Molina, N. (2015). Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna. *Cien. Ing. Neogranadina*, 25 (1), 43-60.

Vizcaíno Mendoza, L., Fuentes Molina, N. & González Fragoso, H. (2017). Adsorción de plomo (II) en solución acuosa con tallos y hojas de *Eichhornia crassipes*. *Revista U.D.C.A. Actualidad & Divulgación Científica*, 20 (2), 435-444.

Wang, Y., Zhang, B., Chen, N., Wang, C., Feng, S. & Heng Xu. (2018). Combined bioremediation of soil co-contaminated with cadmium and endosulfan by *Pleurotus eryngii* and *Coprinus comatus*. *Soils Sediments*, 18, 2136-2147.

Xie, H., Zhao, Q., Zhou, Z., Wu, Y., Wang, H. & Xu, H. (2015). Efficient removal of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by magnesium chloride-modified *Lentinula edodes*. *Royal Soc. Chem. Adv.*, 5, 33478-33488.

Zúñiga López, P.A. (2020). *Fitorremediación de suelo agrícola contaminado con cadmio con la especie Eichhornia crassipes (Mart.) Solms. en la cuenca baja del Río Guayas*. Tesis Licenciatura. Ingeniero Ambiental. Carrera de Ingeniería Ambiental. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Guayaquil. Guayaquil. Ecuador. <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/48750>.

PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF OMEPRAZOLE. IDENTIFICATION OF INTERMEDIATE COMPOUNDS AND MECHANISMS

Data de aceite: 01/05/2022

Jaime Cardoso

Unidad Académica de Ciencias Químicas,
Universidad Autónoma de Zacatecas
Carretera Zacatecas-Guadalajara-México

Saúl Noriega

Unidad Académica de Ciencias Químicas,
Universidad Autónoma de Zacatecas
Carretera Zacatecas-Guadalajara-México

Edgar Moctezuma

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad
Autónoma de San Luis Potosí
San Luis Potosí, México

Elisa Leyva

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad
Autónoma de San Luis Potosí
San Luis Potosí, México

ABSTRACT: The photodegradation of the antacid omeprazole (OME) in aqueous media with the system UV/O_2 is presented. The photodegradation rate was assessed by HPLC and UV-vis spectroscopy, while the mineralization rate was obtained by TOC measurements. Degradation products were investigated by IR spectroscopy and GC-MS analysis. UV-vis absorbance and HPLC results indicated that OME is completely degraded within three minutes of irradiation. TOC analysis indicated that intermediates compounds are relatively easy to degradate since 80 % mineralization is achieved within two hours. IR studies demonstrated a rapid oxidation of OME leading to the formation

of amines and both sulfonic and carboxylic acids. GC-MS data indicated that the initial photoproducts are benzimidazole and pyridine derivatives produced after the photochemical cleavage of the C-S bond. Plausible mechanisms for the direct and indirect degradation of OME are given. In the photochemical degradation of OME many intermediate compounds are actually generated. Several of them were generated from hydroxyl radical reactions but some of them resulted from rearrangements, reductive reactions and through the formation of highly reactive intermediates such as pseudo carbene, thiooxirane and sulfenamide.

1 | INTRODUCTION

There is a growing concern regarding the pollution of ecosystems by pharmaceutical compounds from human and veterinary use as well as inappropriate disposal [1]. The introduction rate of pharmaceuticals into the environment exceeds their degradation rate, and thus, they persist as environmental contaminants [2,3]. The current procedures utilized in wastewater treatment plants are not able to remove pharmaceutical compounds completely, therefore, many pharmaceuticals reach the aquatic environment by direct discharge or by the spreading of wastewater treatment plant sludge onto the soil. Omeprazole (**OME**) is an antacid drug that belongs to the proton pump inhibitors. It is administrated orally and, once it reaches

the parietal cells in the stomach, it undergoes an acid-catalyzed rearrangement to form a sulfenamide which inactivates the enzyme H^+/K^+ ATPase, responsible for the secretion of acid into the stomach [4]. Antacids are one of the most consumed medications around the world [5]. For OME alone, the estimated consumption is 27,710 Kg/year [6]. Despite the extensive use of OME, there have been only a few publications which have address the presence of OME in environmental water samples with concentrations varying from below the detection limits to 1000 ngL^{-1} . Due to the high consumption of OME and the previously reported excretion rate of up to 20% of unmetabolized OME [7], it would be expected to find this compound in wastewater from healthcare facilities and households. Therefore, when investigating the presence of OME in the aquatic environment, the target molecules to look for are several human metabolites and transformation products, in addition to the parent compound [1,7-9].

Photochemical processes such as direct UV irradiation (direct photolysis) or irradiation combined with photosensitizers (indirect photolysis) show great promise in the removal of pharmaceuticals and their metabolites from water [10]. Direct photolysis occurs when UV radiation cleavages bonds in molecules giving rise to photoproducts, while indirect photolysis takes place when photosensitizers such as nitrates, O_2 or carbonates (among others) absorb light producing reactive radical intermediates such as the carbonate radical ($CO_3^{\cdot-}$) or singlet oxygen (1O_2) which are responsible for the degradation of organic compounds. Both processes may occur in natural water and wastewater under different types of conditions where water is exposed to light [11, 12]. The toxicity of compounds derived from the incomplete degradation of pharmaceuticals often is greater than that of the original pharmaceutical. Photodegradation is one of the most important factors to consider in the environmental ecotoxicology of pharmaceuticals in the aquatic environment [13, 14]. Furthermore, some pharmaceuticals, upon photoexcitation, become phototoxins with the potential to modify biological systems. Such is the case with naproxen and omeprazole, which are now considered as probable phototoxins [15]. In the case of OME, there are only a couple of publications concerning its photodegradation. In these studies, the mineralization rates are not reported and only a few intermediate compounds have been identified [1,16,17].

In this study, we investigated the photochemical degradation of OME, in the presence of oxygen under the irradiation of a medium pressure mercury vapor lamp, to evaluate the mineralization rate and identify the photodegradation products in order to provide insights into the degradation pathway. Initial degradation products were identified by several analytical techniques offering a new perspective into the photodegradation of OME. The nature of the degradation products is discussed as both direct and indirect photolysis taking place in the reaction. The aim of this work is to study OME degradation process with UV light in order to identify the intermediates formed and propose a total degradation pathway based on this and previous investigations. The photodegradation of OME was monitored

as a function of time using several analytical techniques such as gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS), ultraviolet-visible (UV-vis) and infrared (IR) spectroscopy. The mineralization rate of OME under photolysis in aqueous solution was investigated using Total Organic Carbon (TOC) and the degradation rate was determined by high pressure liquid chromatography (HPLC) analysis of reaction mixtures.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 Chemicals and reagents

Omeprazole, 5-methoxy-2-[[[4-methoxy-3,5-dimethyl-2-pyridinyl)methyl]sulfinyl]-1H-benzimidazole, was purchased from Aldrich. Organic and inorganic compounds as well as other solvents were obtained from Fermont. Spectroscopic and chromatographic grade solvents were purchased from Mallinckrodt. OME photochemical degradation experiments were carried out in double distilled water filtered through 0.45mm HA cellulose acetate membranes (Millipore Corp. Bedford, MA, USA). The initial concentration of OME in aqueous solution was 0.29 mM for all experiments.

2.2 Photochemical Degradation Experiments

Photochemical degradation experiments were performed in a 500 mL photochemical reactor with double-walled immersion wells that provide water cooling of the lamp and filtering of the incident IR radiation [18]. The light source consists of a 450 W quartz mercury vapor arc lamp provided by ACE Glass. The lamp emission spectrum extends from 185 to 1400 nm, with five principal wavelength emission peaks at 254, 265, 297, 302 and 313 nm. The lamp is placed inside the immersion well, which has inlet and outlet lines connected to a recirculating water-cooling device for the lamp. The immersion well-lamp arrangement was placed into the Pyrex reactor containing the OME solutions. The reaction mixture was continuously stirred and oxygen was bubbled at a constant flow of 100 mL min⁻¹ for the duration of the entire experiment (a total of 6 hours). The temperature of the circulating water was maintained within the range of 20-40°C to avoid thermal OME degradation. The entire irradiation system was housed inside a photochemical safety reaction cabinet (34" x 21" x 18") provided by ACE glass.

Samples were removed at the specified time intervals for analyses (TOC, HPLC and UV-vis). In the case of FT-IR spectroscopy and GC-MS analysis, the organic species present were extracted from the reaction mixture with high purity ethyl acetate (HPLC grade). The organic layer was dried, and the solvent was evaporated, or the solution concentrated before analysis.

2.3 Analysis

OME standard aqueous solutions with different concentrations were prepared and

analyzed in the HPLC equipment at a $\lambda = 302$ nm to obtain a calibration curve. Based on this data, the concentration of OME in the reaction mixtures was determined as a function of time. Total organic carbon (TOC) was measured in a Shimadzu carbon analyzer model 5000A. Each sample (3 mL) was injected directly into the instrument. HPLC was carried out using a Thermo Scientific Surveyor instrument equipped with a Thermo Scientific C-18 column (4mm, 3.9 mm x 150 mm) and a UV-vis detector. A mixture of methanol and an aqueous potassium hydrogen phosphate (KH_2PO_4) solution (48:52). A 10 mM solution of KH_2PO_4 was prepared in deionized water. The pH was adjusted to 7.6 adding aqueous NaOH dropwise and the final volume was taken to 1 L using deionized water. The mobile phase was delivered at a rate of 0.8 mL/min. Several standard OME solutions in the range of 0.29-0.03 mM were prepared and analyzed by HPLC to obtain a calibration curve. UV-vis spectra were recorded on a Shimadzu UV-2041 PC instrument using standard quartz cells. Samples were diluted (1:3) with double distilled water before analysis. A 10 mL sample was placed in a beaker and pH was directly measured by an Orion pH-meter model 710A. The measurements were taken from time to time during the whole photodegradation experiments. IR spectra were recorded on a FT-IR Thermo Scientific instrument equipped with an ATR diamond cell. For GC-MS analysis, the organic extract was analyzed using a JEOL GC-mate II apparatus equipped with electron impact (EI) ionization, by direct insertion probe and an Agilent DB-35ms medium polarity column (30 m x 0.32 mm x .25 μ m). The carrier gas used was He at a rate of 25 mL min^{-1} . The following temperature program was utilized: the initial temperature was set to 40°C, then the temperature was increased 10°C min^{-1} reaching a final temperature of 310°C.

3 | RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 TOC and HPLC studies

The photochemical degradation of an aqueous solution of omeprazole (0.29 mMol L^{-1}) under the illumination of a medium pressure Hg lamp and a constant flow rate of oxygen was carried out. The results of the chemical analysis of the reaction samples by HPLC and TOC are presented in **Figure 1**. Comparing the relative concentration of omeprazole and the relative concentration of total organic carbon, it is clear that the organic reactant is immediately transformed by photolysis to other organic intermediate reaction products. HPLC analysis also indicated that 99 % of the OME in aqueous solution is degraded in less than three minutes of reaction. Lower line in **Figure 1** indicates that most of the organic species present in the reaction mixture are mineralized to carbon dioxide within 120 minutes of irradiation and 80% mineralization is achieved. After this time, the remaining intermediate organic products are slowly mineralized reaching a final 90% mineralization after several hours of reaction. This rather slow mineralization rate observed after two hours of irradiation

indicates that compounds at this stage are quite recalcitrant.

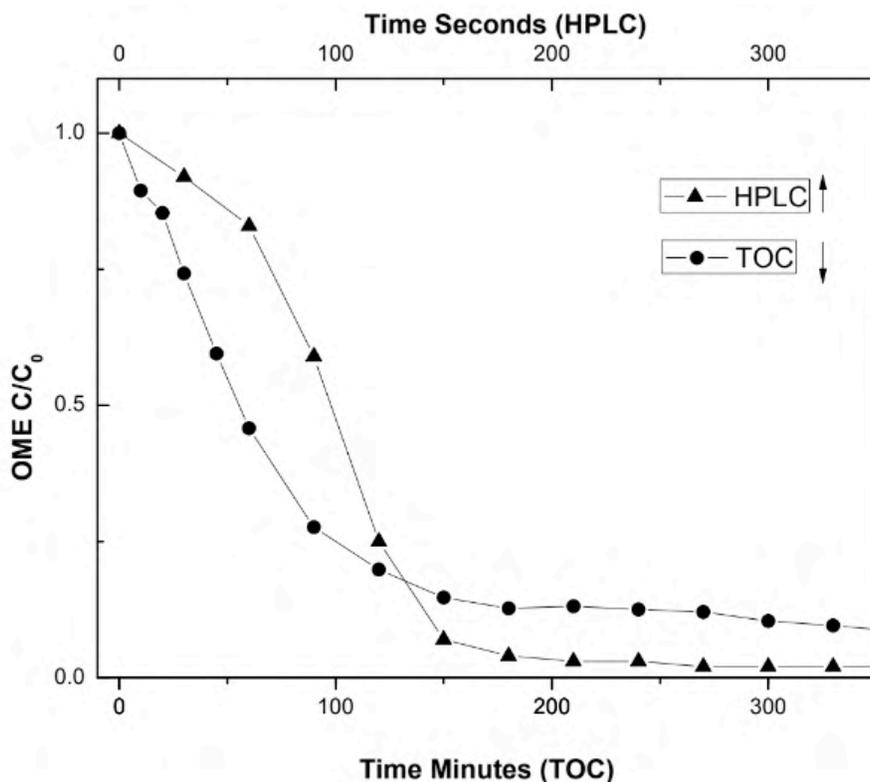


Figure 1. Photochemical degradation of omeprazole monitored by TOC and HPLC (Initial pH = 6.6, V = 250 mL, C₀ = 0.29 mMol L⁻¹, Hg lamp, oxygen flow = 100 mL min⁻¹).

3.2 UV-vis spectroscopy studies

To monitor the photochemical degradation, UV-vis spectra of an aqueous solution of OME was examined over time (**Figure 2**). The absorption spectrum of OME in aqueous solution exhibits three characteristic bands: two at 209 and 271 nm corresponding to the primary and secondary aromatic π - π^* transitions, and another band at 302 nm due to n - π^* transitions originating from two different functional groups (O-CH₃ and S=O) containing nonbonding electrons. After ten minutes of irradiation, the concentration of UV-vis absorbing organic compounds had drastically decreased. The absorption band at 271 nm is considerably lower in intensity and the absorption at 302 nm shifted to shorter wavelengths. These changes in the spectrum are attributed to a degradation of the aromatic rings in OME. In addition, a strong decrement in n - π^* transition is indicative of cleavage of the O-CH₃ and S=O groups. Since the spectrum changes drastically after only 30 minutes of irradiation, we conclude that OME is degraded substantially within this time frame. After this time, only

minor changes in the UV-vis spectra are observed, indicating that the photoproducts are quite photostable. Upon extended photochemical degradation, only one band with a I_{\max} at 200 nm is observed and it is most likely due to short chain alkenes and/or carboxylic acids. The former compounds usually show $\pi\text{-}\pi^*$ transitions while the latter compounds show $n\text{-}\pi^*$ transitions around 210 nm [19].

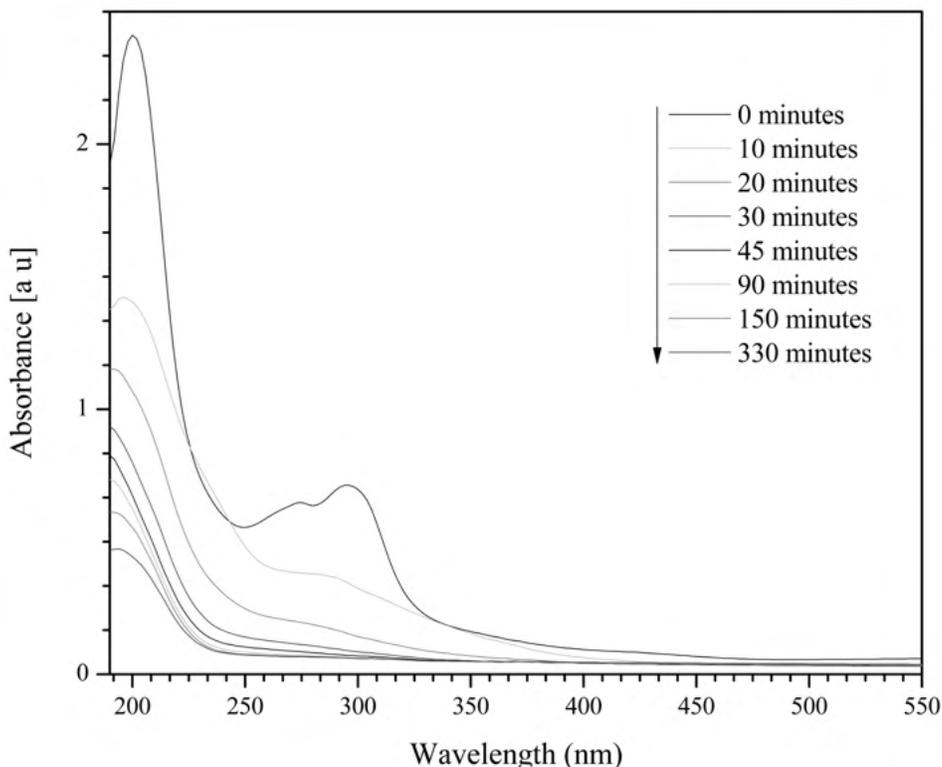


Figure 2. Photochemical degradation of omeprazole monitored by UV-Vis spectroscopy (Initial pH = 6.6, V = 250 mL, $C_0 = 0.29 \text{ mol L}^{-1}$, Hg lamp, oxygen flow = 100 mL min^{-1}).

3.3 IR spectroscopy

The infrared spectrum of OME was analyzed (**Figure 3a**) and the diagnostic OME IR bands and their assignments are given in **Table 1**. Most of the bands were assigned based on previous literature reports [19-23].

Bond	IR vibration	Observed (cm^{-1})	Reported (cm^{-1})Ref
H-C(SP^3)	Stretching	2903	3000-2840 [19]
H-C(SP^2)	Stretching	3059	3100-3000 [19]
C=N	Stretching (pyridine)	1627	1626 [23]

C-N	Stretching (pyridine)	1252, 1272	1300-1250 [20]
C=N	Stretching (benzimidazole)	1546	1566 [23]
C-N	Stretching (benzimidazole)	1460	1460 [21]
C=C	Stretching (benzimidazole)	1510	1620-1588 [22]
N-H	Bending	1409	1640-1450 [19]
C-H	Bending (pyridine ring)	1311, 1252	1330-1220 [20]
C-H	Bending (benzimidazole ring)	1186, 1159	1246-1158 [22]
C-O-C	Stretching (asymmetric)	1203	1300-1000 [19]
C-O-C	Stretching (symmetric)	1010	1300-1000 [19]
S=O	Stretching	1076	1074 [23]
C=C-H	Bending (aromatic ring)	821, 809	900-690 [19]

Table 1. Characteristic IR absorption frequencies of omeprazole.

The IR spectra of the reaction mixture was monitored as a function of irradiation time. Only representative spectra are given in **Figure 3**. The IR spectrum of unreacted OME (**Figure 3a**) and that of the reaction mixture after ten minutes of photochemical irradiation show many differences (**Figure 3b**). The bands assigned to the benzimidazole (1567 cm^{-1}) and pyridine (1627 cm^{-1}) rings as well as to the sulfoxide (1075 cm^{-1}) are no longer present and demonstrate that significant degradation of the OME framework occurs in the early stage of reaction. The IR results are in accordance with those of the HPLC study which revealed that OME is degraded within three minutes of irradiation. In the same time frame, a broad absorption band appears from 3700 to 2500 cm^{-1} which is consistent with N-H and/or O-H stretching vibrations and a medium intensity band at 1722 cm^{-1} appears which is consistent with a C=O stretching vibration. Together, these absorptions suggest the presence of amide and/or carboxylic acid functional groups. Further evidence for the presence of a carboxylic acid group is the observation of a broad band at 941 cm^{-1} due to an O-H out of plane (OOP) bending vibration and a very strong C-O stretching band at 1238 cm^{-1} . Some alkenes are also present in the sample after 10 minutes of irradiation as evidenced by several bands around 1600 cm^{-1} corresponding to C=C stretching vibrations and a strong band at 828 cm^{-1} corresponding to an H-C=C OOP. Pyridine degrades under UV light ($\lambda = 254\text{ nm}$) and in the presence of oxygen producing alkenes and short chain amines and carboxylic acids [24]. This photochemical reaction explains the presence of these functional groups in the reaction mixture. Extensive degradation of the pyridine and benzimidazole rings is supported by the absorptions due to H-Csp³ stretching vibrations (2800 to 3000 cm^{-1}) which are more intense than the bands assigned to H-Csp² stretching vibrations (3000 to 3100 cm^{-1}). Two sharp and strong bands at 1203 and 1010 cm^{-1} which were assigned to the asymmetric and symmetric ester C-O-C bond stretching vibrations, have been replaced by several weaker bands

characteristic of alcohol C-O-H bond stretching vibrations which appear in the region from 1260 to 1000 cm^{-1} . The strong band observed at 1508 cm^{-1} is characteristic of a N-H bending vibration in secondary amines or amides. Two absorption bands characteristic of sulfonic acids (a SO_2 asymmetric stretching band at 1459 cm^{-1} and a SO_2 symmetric stretching band at 1182 cm^{-1}) [18] provide evidence for the formation of this particular functional group.

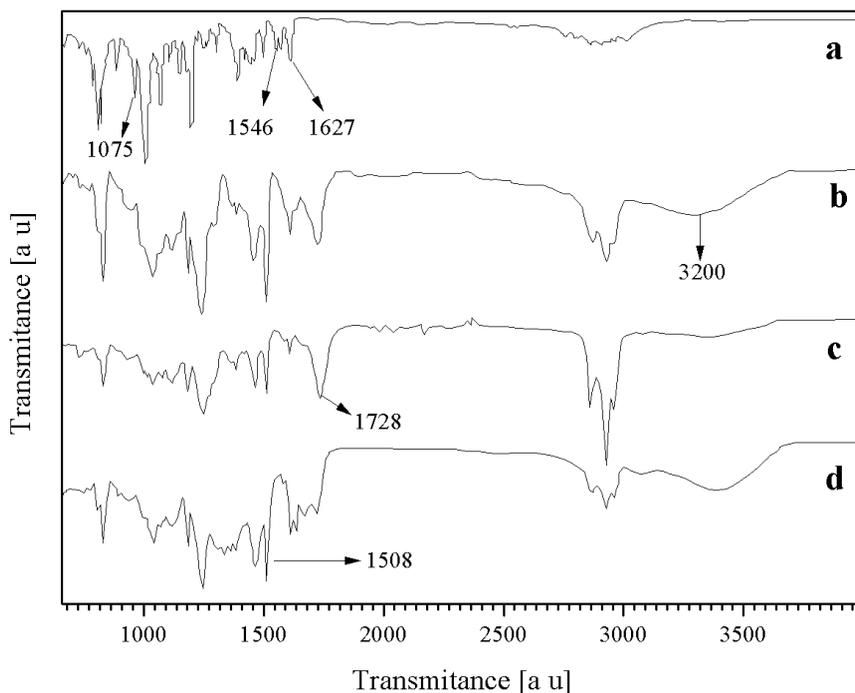


Figure 3. Photochemical degradation of omeprazole monitored by FT-IR a) omeprazole, b) reaction mixture after ten minutes of irradiation, c) reaction mixture after 60 minutes of irradiation, d) reaction mixture after four hours of irradiation.

IR analysis of a sample after 60 minutes of irradiation (**Figure 3c**) showed an increase in the intensity of the band around 1700 cm^{-1} corresponding to a C=O stretching vibration. Under photochemical conditions, a benzimidazole ring has been shown to transform into a lactam [16, 25] generating a N-H bending sharp band at 1508 cm^{-1} and a C=O band at 1728 cm^{-1} . The latter band is likely broad because there are different types of carbonyl compounds such as carboxylic acids and lactams present. Since the sample is strongly acidic, the signals assigned to sulfonic acids also remain in the reaction mixture.

After four hours of photolysis, the reaction mixture showed several changes in the IR spectrum (**Figure 3d**). The broad band in the region 3600-3100 cm^{-1} corresponding to O-H and/or N-H becomes less broad and more intense, indicating an increase in the

number of amides, carboxylic acids and amines as well as highly hydroxylated compounds. Characteristic absorption bands for alkenes are still present including several bands between 3000-3100 cm^{-1} (sp^2 C-H), between 1610 and 1670 cm^{-1} (C=C) and between 750-900 cm^{-1} (OOP for C=C-H). Although less intense, the characteristic C=O band is still present at 1718 cm^{-1} , along with the O-H stretching band at 3300 cm^{-1} and the OOP O-H bands around 930 cm^{-1} , indicate the presence of carboxylic acids. The two bands characteristic of sulfonic acids also remain indicating the persistence of these acids in the reaction mixture. No aromatic overtone/combination bands are apparent between 1800-2000 cm^{-1} indicating the sample has no aromatic rings present. Thus, at this time the sample contains mostly degradation compounds. Further evidence of this is the fact that bands characteristic of CH_3 and CH_2 groups are present in the sample. There are several bands for H-Csp³ bond stretching vibrations between 2800 to 3000 cm^{-1} and also some other bands between 1300 to 1480 cm^{-1} due to C-H bending absorptions. IR spectra of the reaction mixture beyond four hours are not shown since they did not show any significant changes in comparison with the IR spectrum of the reaction mixture at four hours.

3.4 pH studies as a function of time

Since IR experiments presented strong evidence for the formation of carboxylic and sulfonic acids during the photochemical degradation of OME, the pH of the reaction mixture was measured as a function of irradiation time. During the first twenty minutes, a decrement of pH (from 6.6 to 3.9) was observed. After this time, pH remained constant up to one hundred minutes. The pH value then increased to 4.3 and remained fairly constant for the remainder of the experiment. The increase in pH from 3.9 to 4.3 may be explained by the formation of amino groups in the latter stages of the experiment due to photochemical degradation of nitrogen-containing compounds such as pyridine and benzimidazole.

3.5 Identification of intermediates by GC-MS studies

Several products formed during the photoreaction were identified by GC-MS. The solid residues, obtained by liquid-liquid extraction of the irradiated OME aqueous solutions, were analyzed by GC-MS. Only residues formed after one hour of irradiation were analyzed as TOC analysis revealed this is when the highest concentration of intermediates was present. **Table 2** summarizes the list of intermediate compounds identified. Some photodegradation products have previously been reported and were also included in **Table 2** for completeness.

3.6 Summary of Experimental Studies

In summary, HPLC studies showed that OME is no longer present after only 3 minutes of irradiation. Correspondingly, TOC analysis indicated that the degradation products are relatively easy to mineralize since 80% mineralization is achieved in 2 hours. UV-vis analysis of samples at different reaction times indicate that OME was extensively

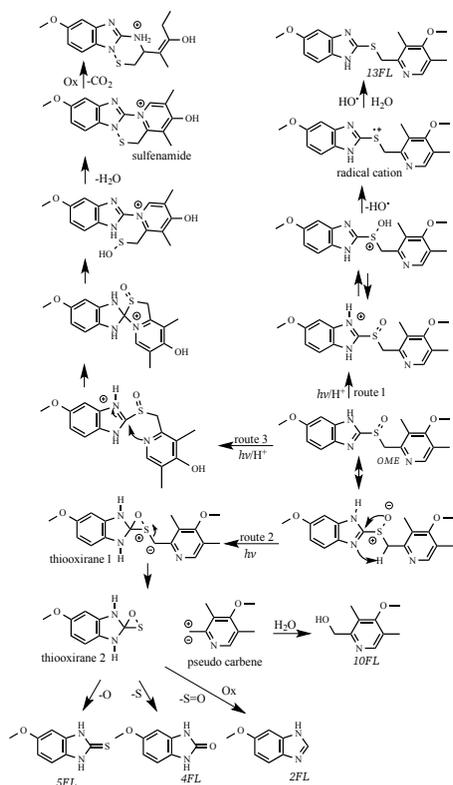
degraded as evidenced by the disappearance of the characteristic absorption bands of OME (see section 3.2).

IR studies provided insight into the chemical transformations taking place during the reaction. After ten minutes of irradiation, most of the aromatic rings were cleaved and several functional groups, such as carboxylic and sulfonic acids, amides and alkenes, were present in the reaction mixture. Upon extended irradiation, sulfonic and carboxylic acids remained in the sample. In agreement with this, the pH of reaction mixture became highly acidic (pH=3.9) early in the reaction; however, the pH later increased to 4.3 due to the formation of low molecular weight amines.

Some intermediate compounds (**Table 2, 2FL, 3FL, 4FL, 13FL**) were identified during OME solar light photodegradation [16]. In their mechanistic discussion (**Scheme 1, route 1**), they explained in detail the unexpected formation of a sulfide compound (**Table 2, 13FL**) generated by a mechanism involving several steps. Since aromatic sulfone S=O bonds are known to break easily via cations and radical cations [26], a mechanism involving protonation and radical cation formation was proposed. Further evidence of their mechanism is the fact that this sulfide intermediate **13FL** was only generated under slightly acidic experimental conditions. In this photochemical investigation, it was observed that some of the OME molecules are transformed into carboxylic acids within minutes, resulting in a highly acidic solution (pH=3.9). Thus, the formation of a sulfide intermediate is a quite feasible pathway.

Other OME photochemical transformation products [27] were investigated at room temperature upon storage for several days. The formation of three structurally-related benzimidazole derivatives was observed (**Table 2, 2FL, 4FL, 5FL**). In this case, they proposed a mechanism (**Scheme 1, route 2**) involving a thiooxirane **1** as a key intermediate. Cleavage of the latter intermediate would give thiooxirane **2** and a pseudo carbene [27] followed by reaction with water to give an alcohol (**Table 2, 10F**).

In another investigation [29] it was demonstrated that OME in aqueous solution is easily degraded when exposed to UV light ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Several intermediates were identified in this photochemical degradation mixture, namely a sulfide (**Table 2, 13FL**), a benzimidazole derivative (**Table 2, 5FL**) and two sulfonic acids (**Table 2, 7FL, 8FL**). However, they gave no mechanistic explanation for the intermediates formed.



Scheme 1. Mechanisms for generation of intermediate compounds from OME. Route 1 [16, 26], route 2 [27] and route 3 [17, 28].

Entry	REF	Formula	M.W	Structure
1FL	This study	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2^+$	119	
2FL	[16, 27]	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	148	
3FL	[16]	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	138	
4FL	This study, [16, 27]	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	164	

5FL	[27, 29]	$C_8H_8N_2OS$	180	
6FL	This study, [1]	$C_8H_7N_3O_3$	193	
7FL	[29]	$C_8H_8N_2O_3S$	212	
8FL	This study, [29]	$C_8H_8N_2O_4S$	228	
9FL	This study	C_7H_9N	107	
10FL	[16]	$C_9H_{13}NO_2$	167	
11FL	[1]	$C_9H_{11}NO_4$	197	
12FL	This study	$C_8H_{13}NO_3$	171	
13FL	[1, 29]	$C_{18}H_{20}N_2O_2S$	328	
14FL	This study	$C_{15}H_{20}N_3O_2S^+$	306	
15FL	This study	$C_{16}H_{15}N_3O_2$	281	
16FL	This study	$C_{12}H_{13}N_3O_4S$	295	

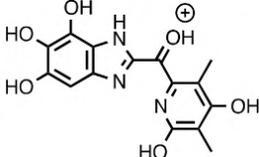
17FL	This study	$C_{15}H_{14}N_3O_6^+$	332	
------	------------	------------------------	-----	--

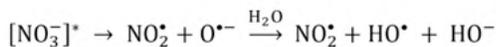
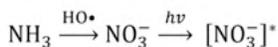
Table 2. Intermediate reaction products in OME photochemical degradation identified by GC/MS analysis in this and other studies.

In this study, in addition to several pyridine and benzimidazole derivatives, a tricyclic derivative (**Table 2, 14FL**) was also found in the reaction mixture. Analogous tricyclic derivatives have been previously detected under acidic conditions [17, 28]. Therefore, a mechanism for the formation of **14FL** could be proposed involving the initial formation of a spirocyclic compound (**Scheme 1, route 3**) with subsequent C-S cleavage, loss of water and oxidative cleavage to give **14FL** (**Table 2, 14FL**).

Under our experimental conditions, the degradation of OME can occur by direct and indirect processes. Since aromatic and benzylic sulfoxides are known to undergo primary photochemical S-C bond cleavage [18], radicals are most certainly produced. Furthermore, molecular oxygen and water produce reactive oxygen species (ROS) such as singlet oxygen, ozone, and the hydroxyl radical $HO\cdot$ when irradiated with UV light [30-33]. Thus, it is quite likely to have some concentration of ROS in the reaction mixture. By taking into account both direct and indirect photochemical reactions, OME degradation takes place rapidly. In addition, the formation and subsequent degradation of pyridine and benzimidazole derivatives can be explained involving these processes (**Scheme 2**).

Hydroxyl radicals react with aromatic and unsaturated compounds, and thus, the formation of several degradation products (**4FL, 7FL, 8FL, 10 FL, 12 FL, 16 FL and 17 FL**) can be explained by reaction of $HO\cdot$ and subsequent oxidations. The characteristic IR absorption bands of sulfonic acids (**8FL**) provide evidence for their presence in the reaction mixture. Two sulfonic acids (**7FL and 8FL**) have been previously reported in the photochemical degradation of OME with UV light ($\lambda = 254$ nm) [29]. This type of intermediates could easily form under photochemical or $HO\cdot$ oxidative conditions and release sulfonic acids and benzimidazole into the solution (**Scheme 2**).

In the photochemistry ($\lambda = 254$ nm) of the structurally related 2-(2-furfuryl)-benzimidazole several products were identified and a mechanism involving benzimidazole radical was proposed based on the products formed [34]. In a similar way, the formation of a benzimidazole radical is evident, so it can easily react with other radicals such as $HO\cdot$ and $NO_2\cdot$ (**Scheme 2**). This mechanism explains the presence of nitrobenzimidazole (**6FL**) in the reaction mixtures. In this oxidation process, NH_3 is generated and subsequently is oxidized into nitrates that are able to produce $NO_2\cdot$ radicals [35] by a simple photochemical process:



GC-MS studies revealed that C-S bond in OME molecule breaks giving rise to several pyridine (**10FL**, **11FL**, **12FL**) and benzimidazole derivatives (**1FL**, **2FL**). This could be due to a radical reaction or it could also be due to a direct photolytic process. Homolytic cleavage of C-S bond is a primary process following the photochemical excitation ($\lambda = 254 \text{ nm}$) of a sulfoxide (S=O). In fact, the C-S bond is weaker than a C-C bond with bond energy of only 272 KJ/mol [36] thus it can be broken by irradiation from a mercury arc lamp.

The degradation of aromatic compounds, such as benzene, under photochemical conditions ($\lambda = 185 \text{ nm}$ and 254 nm) has been previously studied and explained. The main degradation pathway is induced by HO \cdot radicals generated from water and UV light [37]. The first step involves the addition of this radical to the aromatic ring with subsequent loss of other radical species. In the case of pyridine, HO \cdot radical adds to the least electron deficient position on pyridine ring, that is the carbon next to nitrogen, giving rise to intermediates **11FL** and **16 FL**. This mode of reaction was demonstrated in several previous studies about pyridine pulse radiolysis [38, 39] and was explained in terms of HO \cdot electrophilicity. Based on fragments observed by GC-MS, pyridine undergoes an oxidative cleavage at the carbon next to nitrogen generating unsaturated amino acids. HO \cdot radicals easily oxidized these latter compounds giving rise to low molecular weight acids and amines. In the case of benzimidazole, it is oxidized to benzimidazolone that is converted into a dianiline and further oxidized by HO \cdot radicals into catechol and eventually into unsaturated low molecular weight acids [17].

Our research group has been investigating the photocatalytic degradation of several pharmaceutical compounds [REF]. In recent years, the photochemical [40] and photocatalytic degradation of omeprazole with TiO $_2$ [41] has been reported. Since this latter experimental process involves the oxidation of organic compounds by reaction with hydroxyl radicals and/or electron transfer with positive holes generated in the catalyst, there are notorious differences between photochemical and photocatalytic degradation of OME. In the photochemical process a larger number of intermediates compounds were identified since there are several alternative reaction routes taking place. In addition to the compounds generated by hydroxyl radical reactions, several other compounds were detected in the photochemical reaction mixtures (**Scheme 2**). Compound **14FI** was generated by acidic intramolecular rearrangement through a sulfenamide intermediate [17, 29] a sulfide compound **13FI** was generated by a reductive mechanism [26], a pyridine compound **10FL** was generated through a pseudo carbene intermediate and three benzimidazole derivatives **2FL**, **4FL**, **5FL** were formed through a benzimidazole thiooxirane [16, 18]. Table 3 summarizes the intermediates found in this study as well as their main mass fragments

and retention time.

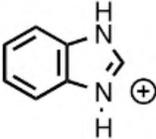
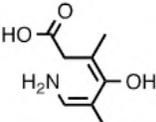
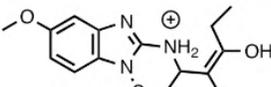
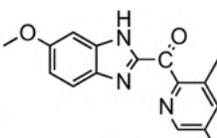
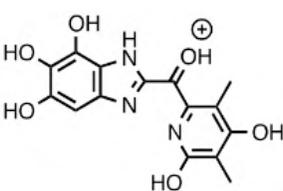
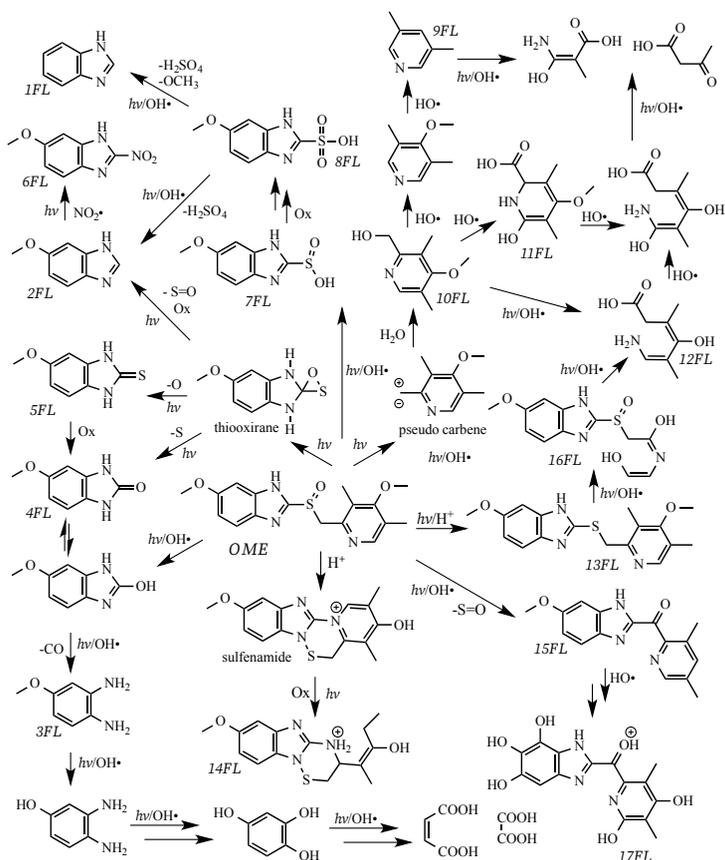
Chemical Structure	Retention Time (min)	Characteristic ions (m/z)
 <p>1FL</p>	26.95	[M] ⁺ = 91, 93, 72, 44
 <p>9FL</p>	18.28	[M] ⁺ = 91, 77, 40,
 <p>12FL</p>	29.61	[M] ⁺ = 127, 99, 58, 44
 <p>14FL</p>	32.98	[M] ⁺ = 306, 291, 202, 155
 <p>15FL</p>	33.73	[M] ⁺ = 266, 238, 210, 147
 <p>17FL</p>	34.31	[M] ⁺ = 317, 281, 165, 138, 150

Table 3. New intermediates found during the degradation of OME under UV/O₂ by GC-MS.



Scheme 2. OME total photochemical degradation mechanism.

4 | CONCLUSIONS

In this study, the photochemical degradation pathway of omeprazole in aqueous media was investigated through several techniques such as GC-MS, HPLC, TOC, IR and UV-vis spectroscopy. Experimental results indicate that OME is completely phototransformed into other organic compounds in less than 3 minutes of irradiation, as shown by HPLC analysis. The rapid photodegradation of OME should be taken into account when looking for this molecule in water samples as its presence might pass undetected due to natural photodegradation in the environment. TOC measurements of reaction samples as a function of time showed a fast 80% mineralization after two hours of irradiation. A total of ten intermediates reaction products were identified by GC-MS analysis. In terms of degradation

pathway, several routes can be taken into account. Firstly, the C-S cleavage leads to the formation of two main groups of intermediates: pyridine and benzimidazole derivatives. This rupture occurs rapidly since the lamp has sufficient energy to promote the C-S rupture, explaining the fast disappearance of OME observed in HPLC analysis. The methoxy groups were the most susceptible moieties to hydroxyl radical attack as they all were sites for HO• radical insertion. Benzimidazole derivatives also oxidize into a sulfonic acid derivative, which eventually gave rise to a benzimidazolone via elimination of sulfuric acid. Finally, through a multistep mechanism, benzimidazole is transformed into amino phenols and then into benzenetriol which ultimately oxidized into low molecular weight carboxylic acids. Additionally, several inner transformations took place with OME molecule, acidic cyclization originated the formation of several tricyclic compounds while the elimination of S=O produced substances with different degree of hydroxylation. The formation of nitrated compounds is explained by the photochemical activation of nitrate ions which produced the nitro radicals (NO₂•). Some benzimidazole derivatives bare toxic moieties such as nitro or sulfone groups which, in addition to the intrinsic toxicity of pyridine, make it necessary to achieve a high degree of mineralization in order to reduce the toxicity of the reaction mixture. In the photochemical degradation of OME many intermediate compounds are actually generated. Several of them were generated from hydroxyl radical reactions but some of them resulted from rearrangements, reductive reactions and through the formation of highly reactive intermediates such a pseudo carbene, thiooxiranes and sulfenamide. The study of intermediate photochemical products has special significance in environmental sciences as it offers an insight on processes that could take place in nature as well as the possibility to identify potentially toxic species that may cause harm to ecosystems.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by CONACyT (Grant PDCPN2014-01-248692) and SEP-Redes-CA (Grant DSA-103.5-15-14-160).

REFERENCES

- [1] C. Boix, M. Ibáñez, J.V. Sancho, W.M.A. Niessen, F. Hernández, Investigating the presence of omeprazole in waters by liquid chromatography coupled to low and high resolution mass spectrometry: degradation experiments, *J. Mass Spectrom.* **2013**, 48, 1091-1100.
- [2] A. Puckowski, K. Mioduszewska, P. Łukaszewicz, M. Borecka, M. Caban, J. Maszkowska, P. Stepnowski, Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2016**, 127, 232-255.
- [3] T.A. der Beek, F.-A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Küster, Pharmaceuticals in the environment. Global occurrences and perspectives, *Environ. Toxicol. Chem.* **2016**, 35, 823-825.

- [4] E.J. Corey, B. Czako, L. Kürti, *Molecules and medicine*, 1st ed., John Wiley & Sons, New Jersey **2007**.
- [5] C.I. Kosma, D.A. Lambropoulou, T.A. Albanis, Analysis, occurrence, fate and risks of proton pump inhibitors, their metabolites and transformation products in aquatic environment: a review, *Sci. Total Environ.* **2016**, 569, 732-750.
- [6] S. Ortiz de García, G. Pinto-Pinto, P. García-Encina, R. Irusta-Mata, Consumption and occurrence of pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in Spain. *Sci. Total Environ.* **2013**, 444, 451-465.
- [7] C. Boix, M. Ibáñez, T. Zamora, J.V. Sancho, W.M.A. Niessen, F. Hernández, Identification of new omeprazole metabolites in wastewaters and surface waters, *Sci. Total Environ.* **2014**, 468, 706-714.
- [8] C. Boix, M. Ibáñez, R. Bagnati, E. Zuccato, J.V. Sancho, F. Hernández, S. Castiglioni, High resolution mass spectrometry to investigate omeprazole and venlafaxine metabolites in water, *J. Hazard. Mater.* **2016**, 302, 332-340.
- [9] C. Rodríguez-Navas, E. Björklund, S.A. Bak, M. Hansen, K.A. Krogh, F. Maya, R. Forteza, V. Cerdà, Pollution Pathways of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment on the Island of Mallorca, Spain, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2013**, 65, 56-66.
- [10] J.C. Carlson, M.I. Stefan, J.M. Parnis, C.D. Metcalfe, Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution, *Water Res.* **2015**, 84, 350-361.
- [11] B. Mathon, J.-M. Choubert, C. Miege, M. Coquery, A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment, *Sci. Total Environ.* **2016**, 551, 712-724.
- [12] S. Rafqah, M. Sarakha, Photochemical transformation of flufenamic acid by artificial sunlight in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2016**, 316, 1-6.
- [13] K. Kawabata, K. Sugihara, S. Sanoh, S. Kitamura, S. Ohta, Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment by sunlight and UV-A, -B and -C irradiation, *J. Toxicol. Sci.* **2013**, 38(2), 215-223.
- [14] S. Hanamoto, T. Kawakami, N. Nakada, N. Yamashita, H. Tanaka, Evaluation of the photolysis of pharmaceuticals within a river by 2 year field observations and toxicity changes by sunlight, *Env. Sci. Process. Impacts.* **2014**, 16, 2796-2803.
- [15] M. H. Kleinman, M. D. Smith, E. Kurali, S. Kleinpeter, K. Jiang, Y. Zhang, S. A. Kennedy-Gabb, A. M. Lynch, C. D. Geddes, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2010** 58, 224.
- [16] M. DellaGreca, M.R. Iesce, L. Previtera, M. Rubino, F. Temussi, M. Brigante, Degradation of lansoprazole and omeprazole in the aquatic environment, *Chemosphere*, **2006**, 63(7), 1087-1093.
- [17] I. Tantis, L. Bousiakou, Z. Frontistis, D. Mantzavinos, I. Konstantinou, M. Antonopoulou, G.-A. Karikas, P. Lianos, Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of the drug omeprazole on nanocrystalline titania films in alkaline media: Effect of applied electrical bias on degradation and transformation products, *J. Hazard. Mater.*, **2015**, 294, 57-63.
- [18] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, 1st ed., Wiley, United Kingdom **2009**.
- [19] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introduction To Spectroscopy*, 5th ed., Cengage Learning, United States **2013**.

- [20] G.L. Cook, F.M. Church, Correlations of the infrared spectra of some pyridines, *J. Phys. Chem.* **1957** 61(4), 458-462.
- [21] S. Haq, D.A. King, Configurational Transitions of Benzene and Pyridine Adsorbed on Pt{111} and Cu{110} Surfaces: An Infrared Study, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16957-16965.
- [22] M.A. Morsy, M.A. Al-Khalidi, A. Suwaiyan, Normal Vibrational Mode Analysis and Assignment of benzimidazole by ab Initio and Density Functional Calculations of Polarized Infrared and Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9196-9203.
- [23] G.G. Mohamed, F.A.N. El-Dien, S.M. Khalil, A.S. Mohammad, Metal complexes of omeprazole. Preparation, spectroscopic and thermal characterization, *J. Coord. Chem.* **2009**, 62, 645.
- [24] Y. Zhang, L. Chang, N. Yan, Y. Tang, R. Liu, B.E. Rittmann, UV Photolysis for Accelerating Pyridine Biodegradation, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48, 649-659
- [25] C.V. Garcia, N.S. Nudelman, M. Steppe, E.E.S. Schapoval, Structural elucidation of rabeprazole sodium protodegradation products, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2008**, 46, 88-93.
- [26] I.W.J. Still, in *Sulphones and Sulphoxides*, (Eds: S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling), John Wiley & Sons, New York **1988**, Ch.18.
- [27] A. Rajab, M. Touma, H. Rudler, C. Afonso, M. Seuleiman, Slow, spontaneous degradation of lansoprazole, omeprazole and pantoprazole tablets: isolation and structural characterization of the toxic antioxidants 3H-benzimidazole-2-thiones, *Pharmazie*, **2013**, 68, 749-754.
- [28] J.M. Shin, Y.M. Cho, G. Sachs, Chemistry of Covalent Inhibitors of the Gastric (H⁺, K⁺)-ATPase by Proton Pump Inhibitors, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7800-7811.
- [29] J.J. Berzas-Navado, G. Castañeda-Peñalvo, R.M. Rodríguez-Dorado, V. Rodríguez-Robledo, Study of controlled degradation processes and electrophoretic behaviour of omeprazole and its main degradation products using diode-array and ESI-IT-MS detection, *Anal. Methods*, **2013**, 5, 3299-3306.
- [30] A.J. Alexander, Z.H. Kim, R. N. Zare, Photodissociation of O₂ via Herzberg continuum: Measurements of γ -atom alignment and orientation, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 10566-10574.
- [31] Y. Sadanaga, J. Matsumoto, Y. Kajii, Photochemical reactions in the urban air: Recent understanding of radical chemistry, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2003** 4, 85-104.
- [32] V.A. Sharpatyi, I. Kraijic, Detection of singlet oxygen in radiolysis of aerated aqueous solutions, *Photochem. Photobiol.* **1978**, 28, 587-590.
- [33] K. Oya, R. Watanabe, Y. Soga, Y. Ikeda, T. Nakamura, S. Iwamori, Effect of humidity on active oxygen species generated under ultraviolet irradiation and etching characteristics of fluorocarbon polymer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2015**, 298, 33-39.
- [34] M.J. Melo, A.L. Maçanita, E. Melo, H. Wamhoff, F. Pina, Photophysical properties and photodegradation mechanism of 2-(2'-furanyl)-1Hbenzimidazole (Fuberidazole), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994** 83, 237.
- [35] J. Mack, J. R. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, 128, 1-13.
- [36] S. Venimadhavan, K. Amarnath, N.G. Harvey, J.-P. Cheng, E.M. Arnett, Heterolysis, Homolysis, and Cleavage Energies for the Cation Radicals of Some Carbon-Sulfur Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114(1), 221-229.

- [37] F. Mahmoudkhani, M. Rezaei, V. Asili, M. Atyabi, E. Vaisman, C.H. Langford, A. De Visscher, Benzene degradation in waste gas by photolysis and photolysis-ozonation: experiments and modeling, *Front. Environ. Sci. Eng.* **2016**, 10(6), 10.
- [38] N. Selvarajan, N.V. Raghavan, Reaction of OH with Pyridine. Pulse-Radiolytic and Product-Analysis Studies, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2548-2551.
- [39] S. Steenken, Addition-Elimination Paths in Electron-transfer Reactions Between Radicals and Molecules, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1987**, 83, 113-124.
- [40] E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol; Intermediates and total reaction mechanism, *J. Hazard. Mat.* 2012, 243, 130-138.
- [41] E. Moctezuma, E. Leyva, M. López, A. Pinedo, B. Zermeño, B. Serrano, Photocatalytic Degradation of Metoprolol Tartrate, *Top. Catal.*
- [42] R.A. Luna-Sanchez, B.B. Zermeño-Resendiz, E. Moctezuma, R.E. Contreras-Bermúdez, E. Leyva, M.A. López-Barragán, Fotodegradación de omeprazole in aqueous solution using TiO₂ as catalyst, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 2013, 12, 85-95.
- [43] A. Pinedo, M. López, E. Leyva, B. Zermeño, B. Serrano, E. Moctezuma, Photocatalytic Decomposition of Metoprolol and Its Intermediate Organic Reaction Products: Kinetics and Degradation Pathway, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2016**,
- [44] E. Leyva, E. Moctezuma, K.M. Baines, A review on Chemical Advanced Oxidation Processes for pharmaceuticals with Paracetamol as a model Compound. Reaction Conditions, Intermediates and Total Mechanism, *Curr. Org. Chem.* **2018**, 22, 2-17.
- [45] E. Leyva, E. Moctezuma, M. López, K.M. Baines, B. Zermeño, Photocatalytic degradation of b-blockers in TiO₂ with metoprolol as model compound. Intermediates and total reaction mechanism, *Cat. Today*, **2019**, 323, 14-25.
- [46] E. Leyva, E. Moctezuma, S. Noriega, Photocatalytic degradation of omeprazole. Intermediate and total reaction mechanism. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2017**, 92, 1511-1521.
- [47] E. Leyva, E. Moctezuma, K.M. Baines, S. Noriega, F. Pérez-Flores, C. Lara-Pérez, Identification of intermediate compounds and photodegradation mechanisms of omeprazole under the system UV/O₂, *J. Phys. Org. Chem.* **2020**, 33, e4024

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011), Licenciado em Ciências Biológicas pela Faculdade Única (2021). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012), Especialista em Ensino de Ciências e Matemática pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro (2021). Mestre em Química (2015), Doutor em Química (2018) e estágio pós-doutoral (2020-2022) pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) estudos de monitoramento de CIE; (iii) desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) aplicação de processos oxidativos avançados ($H_2O_2/UV-C$, $TiO_2/UV-A$ e foto-Fenton entre outros) para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (v) estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (vi) educação ambiental e (vii) processos de alfabetização e letramento científico no ensino de ciências, química e biologia.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Adsorção 2, 94, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144

Adsorvente 95, 132, 133, 134, 135, 136, 138, 139, 140, 141, 143

Amazônia 15, 23, 29, 35, 45, 48, 99, 100, 106, 107

Ambiente aquático 99, 100

Analgésicos 2, 123, 124, 125, 126, 129

Antrocaryon amazonicum 2, 42, 43, 44, 45, 46

B

Bacias hidrográficas 99, 101

Benzene 109, 110, 111, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 174, 179, 180

Biocarvão 2, 131, 132, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 143

Bioetanol 61, 64, 70

Bioma 2, 4, 14, 47, 48, 59

Brix 15, 19, 20, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 33

C

Cacto xique-xique (*Pilosocereus gounellei*) 1

Células combustíveis 91

Celulose 54, 62, 70

Cromatografia em capa fina 124, 125, 126, 127, 129

Cromatoplaça 127, 128

D

Densidade 3, 15, 18, 19, 20, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 32, 33

E

Ecossistemas 2, 78, 99, 100

Espectrofotômetro 1, 5, 6, 9, 38, 136

Espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES) 102

Essential oils 42, 45

Etanol 2, 5, 11, 61, 62, 63, 64, 65, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 86, 119, 147

Ethylbenzene 109, 110, 113, 114, 115, 118, 119, 120, 121

Extratos 2, 1, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 102

F

Farinha de trigo 2, 47, 48, 49, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 59

Fauna 48, 99, 100

Fermentação alcoólica 61, 62, 64, 70, 71, 74, 77, 83

Filtros solares 1, 3, 4

Flora 47, 48, 58, 99, 100, 108

Fósforo 24, 35, 53

Fotoenvelhecimento 1, 3

Fotoprotetor 1, 4, 12

Fruto 1, 5, 10, 11, 12, 20, 24, 30, 31, 35, 36, 37, 41, 46, 48, 51, 56, 57, 58, 59

H

Hemicelulose 62, 65, 70, 71

L

Levedura 62, 63, 64, 70, 74, 75, 76

Licopeno 27, 30

Lignocelulósico 2, 61, 62, 64, 70, 71, 72, 73, 74

Lipídeos 48, 51, 53, 54

Lirio acuático 145, 146, 147, 148, 150, 152, 153, 154, 155, 157, 158, 159

M

Macadâmia 131, 132, 134, 135, 138, 139, 141, 143

Macroelementos 99, 100, 101, 103, 106

Magnésio 35, 53, 72, 76, 101, 103, 104, 105, 106, 108

Método colorimétrico 145, 149

Método gravimétrico 32, 51

Método picnométrico 32

Método refratométrico 19, 25, 31

Microelementos 100

Micro-organismos 2, 61, 62, 63, 64, 65, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75

Mineralization 161, 162, 163, 164, 169, 176, 177

Modelos cinéticos 131, 139

N

Nanoestruturas 90, 91

Nanotecnologia 90

Nitrogênio 51, 75, 135

O

Omeprazole (OME) 161

P

Pentose 61, 63, 65, 67, 73, 74, 77, 79, 80, 81, 85, 86, 88, 89

Pharmaceuticals 161, 162, 177, 178, 180

Photodegradation 14, 161, 162, 164, 169, 170, 176, 178, 179, 180

Photoproducts 161, 162, 166

Polpas de frutas 15, 20, 21, 27, 28, 33, 34, 35, 41

Poluentes orgânicos 91, 94, 132

Potássio 35, 53, 54, 72, 101, 104, 105, 106, 108

Processos Oxidativos Avançados (POA) 91

Proteínas 3, 35, 37, 48, 51, 53, 54, 71, 74

Q

Quimissorção 1, 132, 133, 141, 142

R

Recursos naturais 2

S

Semicondutores 91

Sólidos solúveis totais (SST) 15, 18, 19, 20, 25, 31

T

Taperebá-cedro 2, 42, 43, 45

Total organic carbon (TOC) 163, 164

Triplicatas 19, 25, 32

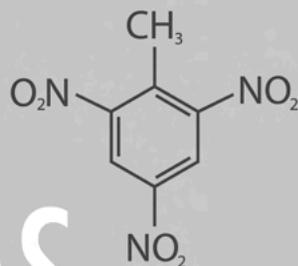
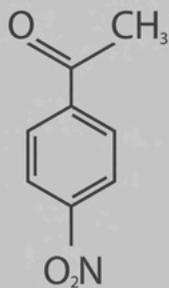
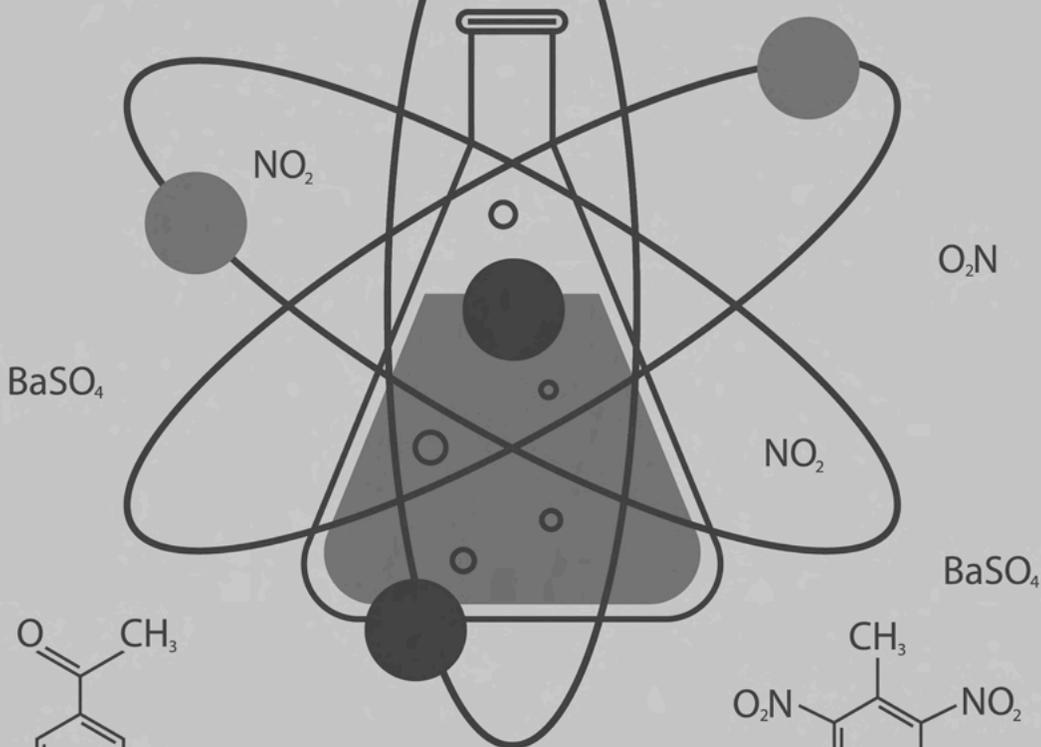
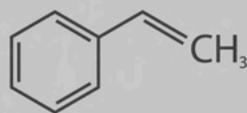
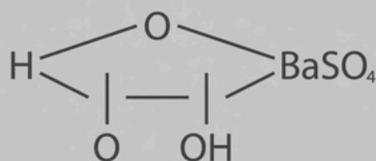
U

Umidade 15, 18, 19, 20, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 32, 33, 51, 53

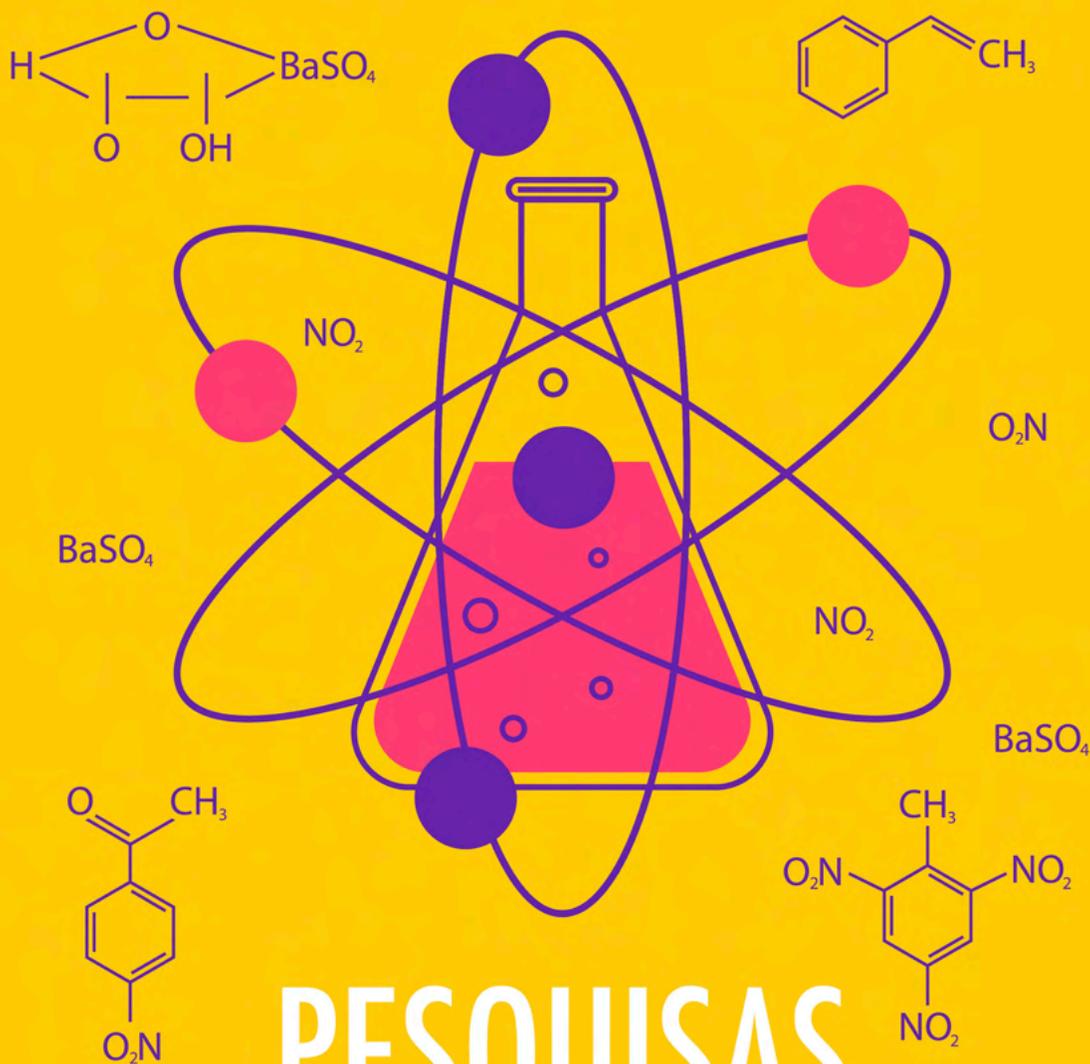
V

Vitamina C 35, 38, 40

Volatile oils 42



PESQUISAS CIENTÍFICAS E O ENSINO DE QUÍMICA



PESQUISAS CIENTÍFICAS E O ENSINO DE QUÍMICA