

Tópicos Especiais em Agroquímica II

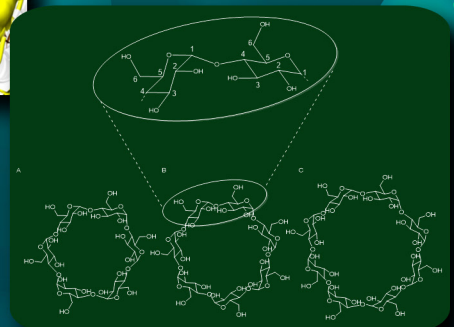
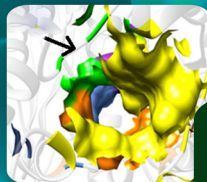
Organizadores

Adilson Vidal Costa

Luciana Alves Parreira

Luciene Paula Roberto Profeti

Othon Souto Campos



Organizadores

Adilson Vidal Costa

Luciana Alves Parreira

Luciene Paula Roberto Profeti

Othon Souto Campos

Tópicos Especiais em Agroquímica II

Alegre, ES

UFES

2022

Programa de Pós-Graduação em Agroquímica

CCENS-UFES

Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde

Universidade Federal do Espírito Santo

Alto Universitário, s/n, Guararema, Alegre-ES

Telefone: (28) 3552-8955 – Fax (28) 3552-8903

<http://www.alegre.ufes.br/>

ISBN: 978-65-88171-04-2

Editora: UFES

Dezembro 2022

Diagramação:

Wagner Nunes Rodrigues

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Tópicos especiais em agroquímica II [livro eletrônico] / organizadores Adilson Vidal Costa...[et al.]. -- Vitória, ES : UFES, 2022.
PDF

Vários autores.
Outros organizadores: Luciana Alves Parreira,
Luciene Paula Roberto Profeti, Othon Souto Campos.
Bibliografia.
ISBN 978-65-88171-04-2

1. Agricultura - Brasil 2. Agroquímicos
3. Produtos químicos agrícolas 4. Produtos químicos agrícolas - Aspectos ambientais I. Costa, Adilson Vidal. II. Parreira, Luciana Alves. III. Profeti, Luciene Paula Roberto. IV. Campos, Othon Souto.

22-137540

CDD-668.9

Índices para catálogo sistemático:

1. Agroquímica 668.9

Inajara Pires de Souza - Bibliotecária - CRB PR-001652/0

Os textos apresentados nessa edição são de inteira responsabilidade dos autores. Os organizadores não se responsabilizam pela revisão ortográfica e gramatical dos trabalhos apresentados. Não é permitida a reprodução total ou parcial desta publicação sem a autorização expressa dos organizadores.



PREFÁCIO

Apresentamos o segundo volume do e-book “Tópicos Especiais em Agroquímica II”. Esta série, iniciada em 2021, traz ao público em geral os temas que tem sido pesquisados no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAQ), localizado no Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde (CCENS) no campus de Alegre da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Localizado no sul do estado do Espírito Santo, o PPGAQ-UFES sediado em Alegre foi iniciado em 2016, com o curso de mestrado acadêmico abrangendo duas linhas de pesquisa: química ambiental e química orgânica.

A motivação inicial para a escrita da série “Tópicos especiais em Agroquímica” surgiu da busca em promover e divulgar a qualidade da pesquisa gerada pelo PPGAQ, que faz a formação continuada de inúmeros profissionais da área da Ciências Agrárias, e, fornecer conteúdo técnico-científico acessível a estudantes e a comunidade além dos muros da universidade. É importante destacar que este 2º livro traz temas atuais, em constante discussão pela comunidade científica, expressos nos avanços das nossas pesquisas desenvolvidas em prol da sustentabilidade dos processos produtivos e da minimização dos impactos ambientais gerados atualmente.

Os temas apresentados desde a primeira edição, são originários de estudos de docentes e discentes do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica da Universidade Federal do Espírito Santo (PPGAQ-Ufes), do Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde (CCENS). Assim, apresentamos o livro “TÓPICOS ESPECIAIS EM AGROQUÍMICA II”, contendo 13 capítulos, em formato de e-book, disponíveis gratuitamente no sítio eletrônico do PPGAQ. É permitido o pleno uso dos seus textos e figuras, desde que respeitados os direitos dos autores a terem os devidos créditos.

Atenciosamente,

Os Editores



ORGANIZADORES

Adilson Vidal Costa

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde – CCENS
Departamento de Química e Física – DQF
E-mail: adilson.costa@ufes.br

Luciana Alves Parreira

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde – CCENS
Departamento de Química e Física – DQF
E-mail: Luciana.parreira@ufes.br

Luciene Paula Roberto Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde – CCENS
Departamento de Química e Física – DQF
E-mail: luciene.profeti@ufes.br

Othon Souto Campos

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde – CCENS
Departamento de Química e Física – DQF
E-mail: othon.campos@chemist.com



LISTA DE AUTORES

Adilson Vidal Costa

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: avcosta@hotmail.com

Aldino Neto Venâncio

Universidade Federal de Viçosa

E-mail: aldinovenancio@gmail.com

Alex Ramos de Aguiar

Universidade Federal de Viçosa

E-mail: alex.aguiar45@gmail.com

Ana Flávia Batista Silva

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: ana.fb.silva@edu.ufes.br

Ângela Maria Almeida Lima

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: angela-almeida04@hotmail.com

Armanda Aparecida Júlio

Instituto Federal do Espírito Santo

E-mail: armandaj@gmail.com

Bianca Oliveira Botelho

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: biancabotelho93@hotmail.com

Bruno Regis Lyrio Ferraz

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: bruno.ferraz@ufes.br



Caroline de Souza Fontes

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: caroline.fontes@edu.ufes.br

Danilo Aniceto da Silva

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: odaniloaniceto@gmail.com

Demetrius Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: demetrius.profeti@ufes.br

Denise Braga Schmidt

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

E-mail: deniseschmidt@id.uff.br

Elton Souza dos Santos

Centro de Tecnologia Mineral, Núcleo Regional do Espírito Santo

E-mail: tompositivo@gmail.com

Ester Gonçalves de Jesus

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: ester.jesus@edu.ufes.br

Fernanda Fernandes Souza

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: fernanda.souza.07@edu.ufes.br

Gabriela dos Santos Medeiros

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: gabriela.s.medeiros@edu.ufes.br

Guilherme de Resende Camara

Centro de Tecnologia Mineral, Núcleo Regional do Espírito Santo

E-mail: camara.gdr@gmail.com



Gustavo Rodrigues de Souza

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: gustavorodriguesdesouza2@gmail.com

Heberth de Paula

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: heberth.paula@ufes.br

Helvécio Cardoso Corrêa Póvoa

Universidade Federal Fluminense

E-mail: hpovoa@id.uff.br

João Guilherme Fraga Breciani

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: joao.breciani@edu.ufes.br

João Victor Andrade

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: joao.andrade.75@edu.ufes.br

Josimar Ribeiro

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: josimar.ribeiro@ufes.br

Karla Santos Feu

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: karla.feuf@ufes.br

Lília Togneri Marconsini

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: lilia.marconsini@edu.ufes.br

Lívia Francisca Araújo Dias

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: livia.f.dias@edu.ufes.br



Luan Rezende Peccini

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: luan.peccini@gmail.com

Lucas Destefani Paquini

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: lucas.paquini@edu.ufes.br

Luciana Alves Parreira

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: luciana.parreira@ufes.br

Luciano Menini

Instituto Federal do Espírito Santo

E-mail: lmenini@ifes.edu.br

Luciene Paula Roberto Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: luciene.profeti@ufes.br

Maria Eduarda de Souza Sacre

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: maria.sacre@edu.ufes.br

Mariana Belizario de Oliveira

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: belizmary@hotmail.com

Mario Ferreira Conceição Santos

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: mariosantos408@gmail.com

Mirna Aparecida Neves

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: mirnaan@gmail.com



Natália Assis Guedes

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: natalia.guedes@edu.ufes.br

Natalia Iorio Lopes Pontes Póvoa

Universidade Federal Fluminense

E-mail: nataliairoiro@id.uff.br

Otávio Pereira Araújo

Instituto Federal do Espírito Santo

E-mail: araujo.otavio1994@gmail.com

Othon Souto Campos

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: othon.campos@ufes.br

Phelipe Augusto Carvalho Campos

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: phelipe.campos@edu.ufes.br

Poliana Aparecida Rodrigues Gazolla

Universidade Federal de Viçosa

E-mail: poligazolla@hotmail.com

Renato Ribeiro Passos

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: renatoribeiropassos@hotmail.com

Róbson Ricardo Teixeira

Universidade Federal de Viçosa

E-mail: robsonr.teixeira@ufv.br

Ruan de Oliveira Alves

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: ruan.alves@edu.ufes.br



Taís da Silva Lopes

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: tais.s.lopes@ufes.br

Walter Cesar Celeri Bigui

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: walter.bigui@edu.ufes.br

Vagner Tebaldi de Queiroz

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: vagner.queiroz@ufes.br

Valdemar Lacerda Júnior

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: valdemar.lacerda@ufes.br

Viviane dos Santos Marques

Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: viviane.marques@edu.ufes.br



SUMÁRIO

Capítulo 1 – Avaliação de abordagens *in silico* para diferentes alvos moleculares e seus modos de ação utilizando inseticidas sintéticos sistêmicos e derivados de produtos naturais 1

Fernanda Fernandes Souza, Heberth de Paula, Othon Souto Campos

Capítulo 2 – Pó de rocha oriundo da lavra e do beneficiamento de rochas ornamentais como remineralizador de solos agrícolas..... 14

Elton Souza dos Santos, Mirna Aparecida Neves, Guilherme de Resende Camara

Capítulo 3 – Avaliação da qualidade da água em bacias hidrográficas sob influência de atividades agropecuárias..... 37

Viviane dos Santos Marques, Taís da Silva Lopes, Vagner Tebaldi de Queiroz

Capítulo 4 – Caracterização de biocarvões obtidos por pirólise de resíduos agroindustriais 62

Ruan de Oliveira Alves, Lucas Destefani Paquini, Phelipe Augusto Carvalho Campos, Lília Togneri Marconsini, Bruno Regis Lyrio Ferraz, Livia Francisca Araújo Dias, Maria Eduarda de Souza Sacre, Renato Ribeiro Passos, Demetrius Profeti, Luciene Paula Roberto Profeti

Capítulo 5 – Biocarvões de resíduos agrícolas aplicados na remoção de pesticidas..... 84

Phelipe Augusto Carvalho Campos, Viviane dos Santos Marques, João Guilherme Fraga Breciani, Ruan de Oliveira Alves, Lucas Destefani Paquini, Lília Togneri Marconsini, Livia Francisca Araújo Dias, Maria Eduarda de Souza Sacre, Bruno Regis Lyrio Ferraz, Demetrius Profeti, Luciene Paula Roberto Profeti



Capítulo 6 – Processos eletroquímicos oxidativos avançados aplicados à degradação de pesticidas: oxidação anódica (OA)..... 110

Lucas Destefani Paquini, Lília Togneri Marconsini, Bruno Regis Lyrio Ferraz, Lívia Francisca Araújo Dias, Phelipe Augusto Carvalho Campos, Ruan de Oliveira Alves, Maria Eduarda de Souza Sacre, Demetrius Profeti, Josimar Ribeiro, Luciene Paula Roberto Profeti

Capítulo 7 – Fungos endofíticos na produção de compostos de importância econômica..... 137

Ester Gonçalves de Jesus, João Victor Andrade, Gabriela dos Santos Medeiros, Mario Ferreira Conceição Santos

Capítulo 8 – γ -Alquilidenobutenolídeos: efeitos inibitórios sobre o transporte de elétrons da fotossíntese e fitotóxico..... 149

Alex Ramos de Aguiar, Poliana Aparecida Rodrigues Gazolla, Ângela Maria Almeida Lima, Danilo Aniceto da Silva, Mariana Belizario de Oliveira, Vagner Tebaldi de Queiroz, Adilson Vidal Costa, Róbson Ricardo Teixeira

Capítulo 9 – Óleos essenciais no controle alternativo de doenças fúngicas importantes na fruticultura capixaba..... 171

Armanda Aparecida Júlio, Aldino Neto Venâncio, Gustavo Rodrigues de Souza, Otávio Pereira Araújo, Luciano Menini, Luciana Alves Parreira

Capítulo 10 – Doenças fúngicas do tomateiro: etiologia, patogênese, identificação e o potencial de produtos naturais como método de controle..... 194

Luan Rezende Peccini, Bianca Oliveira Botelho, Denise Braga Schimidt, Natalia Iorio Lopes Pontes Póvoa, Helvécio Cardoso Corrêa Póvoa, Adilson Vidal Costa, Vagner Tebaldi de Queiroz



Capítulo 11 – Complexos de inclusão: Uma alternativa viável para antivirais? 216

Natália Assis Guedes, Caroline de Souza Fontes, Valdemar Lacerda Júnior, Adilson Vidal Costa, Vagner Tebaldi de Queiroz

Capítulo 12 – Potencialidade da encapsulação de compostos bioativos para a segurança alimentar nas etapas pré- e pós-colheita..... 240

Walter Cesar Celeri Bigui, Karla Santos Feu, Ana Flávia Batista Silva, Adilson Vidal Costa, Vagner Tebaldi de Queiroz

Capítulo 13 – A reação CuAAC (reação *click*): Aspectos químicos, mecanísticos e alguns exemplos de sua utilização na preparação de compostos com interesse agroquímico 262

Mariana Belizario de Oliveira, Poliana Aparecida Rodrigues Gazolla, Danilo Aniceto da Silva, Ângela Maria Almeida Lima, Alex Ramos de Aguiar, Vagner Tebaldi de Queiroz, Róbson Ricardo Teixeira, Adilson Vidal Costa



Capítulo

1

Avaliação de abordagens *in silico* para diferentes alvos moleculares e seus modos de ação utilizando inseticidas sintéticos sistêmicos e derivados de produtos naturais

Fernanda Fernandes de Souza¹

Heberth de Paula²

Othon Souto Campos³

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: fernanda.souza.07@edu.ufes.br

² Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: heberth.paula@ufes.br

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: othon.campos@ufes.br



1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas e inseticidas são produtos químicos e bioquímicos utilizados para prevenção de perdas em diversas culturas ou doenças de plantas, atuando de forma destrutiva, repelente ou por mitigação de pragas. Os insetos constituem-se uma das mais recorrentes pragas, podendo destruir propriedades ou agir como vetores potenciais de doenças viróticas, causando transtornos extensivos sem o manejo adequado (SPECK-PLANCHE, KLEANDROVA, SCOTTI, 2012). Os insetos podem se tornar resistentes aos controladores químicos sofrendo mutações no gene do alvo de seu mecanismo de ação.

Os compostos químicos formulados como pesticidas são projetados para agir de diferentes formas: 1) contato direto, 2) contato secundário (residual), 3) ingestão, 4) repelência, 5) fumigante ou 6) atrativos (PRATES & SANTOS, 2000). Os inseticidas executam diversos efeitos sobre os insetos compreendendo a neuroexcitação por hiperatividade, tremor e paralisia rígida diante de uma queda de energia e fadiga muscular, ou a neuroinibição que resulta em imobilidade e paralisia por impulsos nervosos, possível privação de oxigênio ou redução da capacidade respiratória levando à morte (RATTAN, 2010).

Os insetos se alimentam de inúmeras espécies de plantas, potencialmente encontrando substâncias tóxicas com efeitos relativamente inespecíficos em uma ampla gama de alvos moleculares (SPECK-PLANCHE, KLEANDROVA, SCOTTI, 2012). As principais classes de inseticidas têm como alvo proteínas (enzimas, receptores, canais iônicos, proteínas estruturais) envolvidas na transdução de sinal neuronal e, metabólitos secundários com interações específicas ou inespecíficas. Dentre os principais grupos de inseticidas e seus mecanismos de ação, destacam-se os inibidores da acetilcolinesterase, ativadores de canal de cloreto, antagonistas do canal de cloreto controlado por GABA, agonistas de receptores nicotínicos de acetilcolina e os moduladores de canal de sódio (RÖSNER, WELLMEYER, MERZENDORFER, 2020). Diferenças estruturais em sítios de ligação e interfaces de subunidades receptoras frequentemente são responsáveis pela seletividade de espécies e resistência ao sítio alvo (RÖSNER, WELLMEYER, MERZENDORFER, 2020).



Neste contexto, este capítulo destina-se a analisar da literatura estudos que utilizaram inseticidas sintéticos sistêmicos ou compostos derivados de produtos naturais com diferentes modos de ação através de métodos *in silico* para diferentes alvos biológicos.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Sistema colinérgico

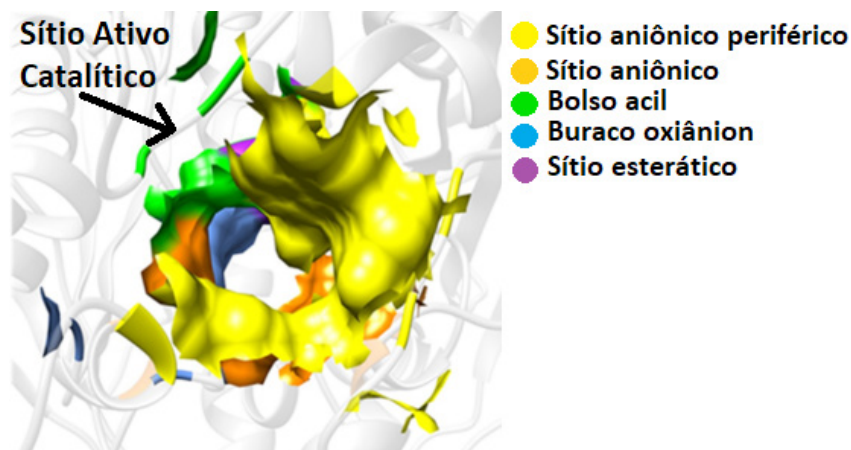
2.1.1. ANTICOLINESTERASE

A acetilcolinesterase (AChE, EC 3.1.1.7) é uma enzima chave responsável pela terminação do impulso nervoso catalisando a hidrólise de neurotransmissores no sistema nervoso. A inibição da AChE causa acúmulo de acetilcolina (ACh) nas sinapses, de modo que a membrana pós-sináptica fica em estado de estimulação permanente. Nos insetos, o sistema nervoso central (SNC) é colinérgico, mas a junção neuromuscular dos insetos usa glutamato em vez de acetilcolina como neurotransmissor ativador. Assim, a inibição da AChE afeta apenas o SNC em insetos e resulta em hiperexcitação central de neurônios colinérgicos levando à morte (RÖSNER, WELLMEYER, MERZENDORFER, 2020).

A maioria dos métodos de controle de pragas na agricultura são à base de inseticidas químicos derivados de classes específicas de compostos orgânicos como organofosforados (OP) e carbamatos (CA), agindo como inibidores da acetilcolinesterase (ROSADO-SOLANO et al, 2019). Os inseticidas carbamatos são inibidores lentamente hidrolisados que formam uma ligação covalente com resíduo de serina no sítio esterático contendo a tríade catalítica formada pelos resíduos de Ser203-His447-Glu334, enquanto os OPs são inibidores irreversíveis, formando uma ligação covalente fósforo-oxigênio altamente estável com a serina da tríade catalítica, o que resulta em acúmulo de acetilcolina na fenda sináptica e neurotransmissão interrompida (LEE & BARRON, 2015). Além disso, considera-se ainda que, um dos principais mecanismos de resistência em insetos-praga são as alterações na AChE (RATTAN, 2010).



Figura 1 – Representação do sítio ativo catalítico da AChE e os subsítios contidos nessa região.



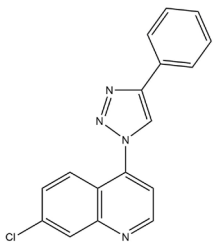
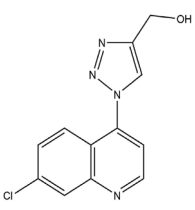
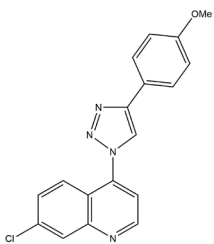
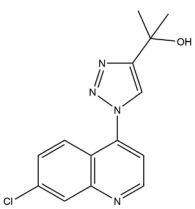
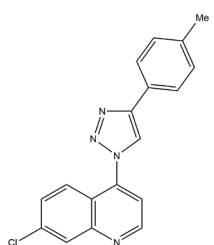
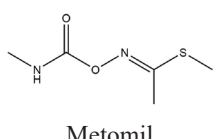
FONTE: Adaptado de Eckroat, Manross, Cowan (2020).

Com o objetivo de solucionar esses problemas, existe atualmente uma busca por novos compostos ecologicamente corretos com potência inseticida, toxicidade diminuída e com novos mecanismos de ação de forma a driblar o desenvolvimento de resistência. Esses novos inseticidas estão sendo projetados com estratégia baseada em combinação de farmacóforos de diferentes substâncias bioativas para produzir um novo híbrido com perfis biológicos melhorados, semelhante ao que é feito no desenvolvimento de medicamentos. Atualmente, quinolinas e triazóis são duas classes importantes de pequenas moléculas heterocíclicas estudadas com ampla gama de usos agrícolas (ROSADO-SOLANO et al, 2019).

Avaliações *in silico* por meio de estudos de docagem molecular foram realizadas por Rosado-Solano et al. (2019) dos derivados de triazolil quinolina sob a AChE de *Electrophorus electricus* (UniProt 042275) para verificar possíveis interações. Inicialmente foi necessário realizar a minimização do monômero enzimático através de simulações de dinâmica molecular e obter a melhor conformação em condições de laboratório. A síntese dos híbridos de triazolil quinolina resultaram em um composto inseticida e hidrofílico, ($\log P = 0,85$), que se liga ao sítio ativo catalítico (CAS) da AChE ($-7,1$ kcal/mol) funcionando como um inibidor misto (competitivo e não competitivo) (ROSADO-SOLANO et al, 2019).



Tabela 1 – Energia de ligação entre AChE e os híbridos Triazolil-Quinolina e suas interações.

Compostos	Interações	Volume Molecular (Å ³)	Compostos	Interações	Volume Molecular (Å ³)
 (1)	-	257,29	 (4)	-7,1 kcal/mol (H, pi-pi, d-d)*	210,70
 (2)	-	282,83	 (5)	-	243,52
 (3)	-	273,85	 Metomil	-5,2 kcal/mol (d-d)*	144,08

FONTE: Adaptado de Rosado-Solano et al. (2019). *H= ligação de hidrogênio, pi-pi= interações pi-pi, d-d= interações dipolo-dipolo.

Dentre todos os híbridos sintetizados, apenas o híbrido 4 foi capaz de ocupar o sítio ativo catalítico (CAS). Foram observadas interações pi-pi do anel quinolina deste híbrido com o sítio aniônico da enzima, geralmente o local em que ACh



se liga pela parte da colina, (Trp107 e Tyr354) e interações do tipo ligação de hidrogênio com Arg258 no bolso acil, muito importantes para assegurar que esse composto possui atividade inibitória (NEVES, 2015), enquanto o híbrido 3 lipofílico mais potente ($\log P = 3,49$) não atinge o CAS da AChE. Portanto, a atividade inseticida *in vivo* do híbrido 4 pode ser atribuída à sua inibição no sítio da AChE, enquanto a inatividade inseticida do restante dos híbridos pode ser explicada por sua forte hidrofiliabilidade e volume molecular relativamente grande, o que impede esses compostos de atingirem a cavidade do sítio ativo da AChE (ROSADO-SOLANO et al., 2019).

2.1.2. AGONISTA DE RECEPTOR NICOTÍNICO DE ACETILCOLINA

Os neonicotinóides interferem com os receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChR), mediando toxicidade altamente seletiva para insetos e são uma alternativa desejável para o controle de insetos-praga que desenvolveram resistência a OPs, CAs e piretróides convencionais. O imidaclopride é um agonista de vários subtipos de nAChRs e sua ligação ao receptor induz uma rápida despolarização dos neurônios pós-sinápticos, que é acompanhada por um aumento na frequência dos potenciais de ação. Ao lado dos neonicotinóides, o spinosad é um outro agonista de nAChR agindo como um inseticida de contato e ingestão ativos contra pragas de muitas ordens de insetos. Além de seus efeitos sobre o nAChR, também tem efeitos secundários como agonista do neurotransmissor ácido gama-aminobutírico (GABA) no sistema nervoso dos insetos (RÖSNER, WELLMEYER, MERZENDORFER, 2020).

Análises *in silico* de Amari et al. (2008) permitiram construir, através de homologia usando o Modeller (SALI & BLUNDELL, 1993) um modelo do domínio de ligação da proteína de ligação à acetilcolina (AChBP) de *Lymnaea stagnalis* (PDB ID: 1UX2). Em seguida, estudos de docagem foram realizados com o imidaclopride e ACh para analisar as possíveis interações. Por fim, simulações de dinâmica molecular com o GROMACS versão 3.1.4 (VAN DER SPOEL et al., 2005) foram realizadas com 1 proteína dos receptores selvagem e 4 mutantes para comparar o efeito agonista do imidaclopride e ACh (AMARI et al., 2008).

O encaixe de ACh na proteína do tipo selvagem, resultou em poses que estavam no bolso de ligação e tinham uma orientação consistente com a



carbamilcolina ligada à AChBP. Por outro lado, os modelos mutantes desenvolvidos não conseguiram produzir soluções de encaixe com ACh no bolso de ligação. Assim, os resultados do estudo *in silico* sugeriram que as mutações carregadas negativamente manteriam a capacidade de se ligar a ACh, mas as mutações carregadas positivamente não (AMARI et al., 2008).

Vários estudos mostraram que as forças eletrostáticas são importantes para a interação do imidaclopride com nAChRs, porém Amari et al. (2008) mostraram que substituições de Leu118 por resíduos ácidos ou básicos influenciam nas respostas da ACh, observando que a ação do antagonista da ACh não foi satisfatória para bloquear a resposta totalmente. Contudo, o modelo gerado foi suficiente para prever a orientação da ACh semelhante à encontrada para carbamilcolina, possuindo desvios pequenos na conformação de alguns resíduos de aminoácidos analisados pela dinâmica molecular, obtendo inclusive previsões sobre a interação do imidaclopride com o modelo gerado (AMARI et al., 2008). Outras subunidades nAChR de insetos, como *D. melanogaster* possuem uma arginina ou lisina na posição correspondente a Leu118, observado pelos estudos de mutagênese sítio-dirigida de Amari et al. (2008) através do PyMOL (DeLano, 2004) que aumentaram a eficácia do imidaclopride.

2.2. Sistema do ácido gama-aminobutírico (GABA)

2.2.1. CANAIS DE CLORETO CONTROLADOS POR GABA

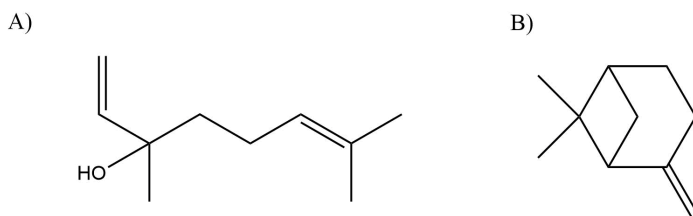
Os canais de cloreto controlados por ligantes funcionam como alvo para inseticidas que atuam como antagonistas, estabilizando as conformações não condutoras do canal de cloreto. O bloqueio do canal de cloreto controlado por GABA reduz a inibição neuronal, o que leva à hiperexcitação do sistema nervoso central, convulsões e morte. O GABA e os ácidos aminobutíricos relacionados são conhecidos por estimular a alimentação e evocar respostas das células gustativas entre insetos herbívoros e, induzindo assim a dissuasão alimentar (RATTAN, 2010).

Análises da interação de antagonistas bloqueadores dos canais de cloreto foram realizadas por Pajaro-Castro, Caballero-Gallardo, Olivero-Verbel (2017). Utilizando a modelagem e validação de homologia para sequência de aminoácidos



da proteína de *T. castaneum* foi possível construir sua estrutura tridimensional a partir do Servidor de Previsão de Estrutura de Proteína, Phyre2 e I-Tasser, e, a melhor estrutura obtida após o procedimento de validação foi submetida à análise estrutural utilizando o sistema de gráficos moleculares PyMOL. Nesse trabalho, a docagem molecular foi desenvolvida através o modelo 3D gerado com os compostos linalol e β -pineno afim de avaliar as interações ligante-resíduo existentes (PAJARO-CASTRO, CABALLERO-GALLARDO, OLIVERO-VERBEL (2017)).

Figura 2 – Estrutura 2D dos compostos linalol(A) e β -pineno (B).



Fonte: Adaptado de Pajaro-Castro, Caballero-Gallardo, Olivero-Verbel (2017).

Tabela 2 – Afinidades calculadas por AutoDock Vina (kcal/mol) para o encaixe molecular do linalol e β -pineno.

Código Uniprot	Linalol	β -pineno	Inibidor (Ivermectina)
A8DMU3	-6,7	-7,2	-9,0
A8DMU5	-4,9	-6,6	-9,2

Fonte: Adaptado de Pajaro-Castro, Caballero-Gallardo, Olivero-Verbel (2017).

A aplicação de abordagens computacionais é frequentemente utilizada para o estudo dos perfis toxicológicos de novos agentes inseticidas candidatos. Os resultados de docking realizados no trabalho de Pajaro-Castro, Caballero-Gallardo, Olivero-Verbel (2017) revelaram que o linalol e o β -pineno tiveram pouca capacidade de interagir com as proteínas de *T. castaneum* envolvidas no processo de neurotransmissão, pois a afinidade de ligação ficou entre -5,0 e 6,0 kcal/mol, discrepantes em relação a inibidores conhecidos, em torno de -9,0 kcal/mol. Curiosamente, as interações proteína-ligante para β -pineno e linalol



compartilharam alguns resíduos comuns a interação proteína-Ivermectina; sugerindo um sítio de ligação comum. Neste estudo *in silico*, o linalol e o β -pineno apresentaram valores de afinidade muito baixos nas proteínas, indicando que a ação repelente provavelmente envolveu mecanismos alternativos (PAJARO-CASTRO, CABALLERO-GALLARDO, OLIVERO-VERBEL (2017).

Em resumo, os monoterpenos utilizados apresentaram atividade repelente contra *T. castaneum* testada *in vivo* com concentração mediana de repelência de 0,11 e 0,03 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ para linalol e β -pineno respectivamente, afetando a expressão de genes relacionados a neurotransmissão como acontece no canal iônico de cloreto controlados por GABA, porém tiveram capacidade reduzida de encaixe em proteínas no processo de neurotransmissão (PAJARO-CASTRO, CABALLERO-GALLARDO, OLIVERO-VERBEL (2017).

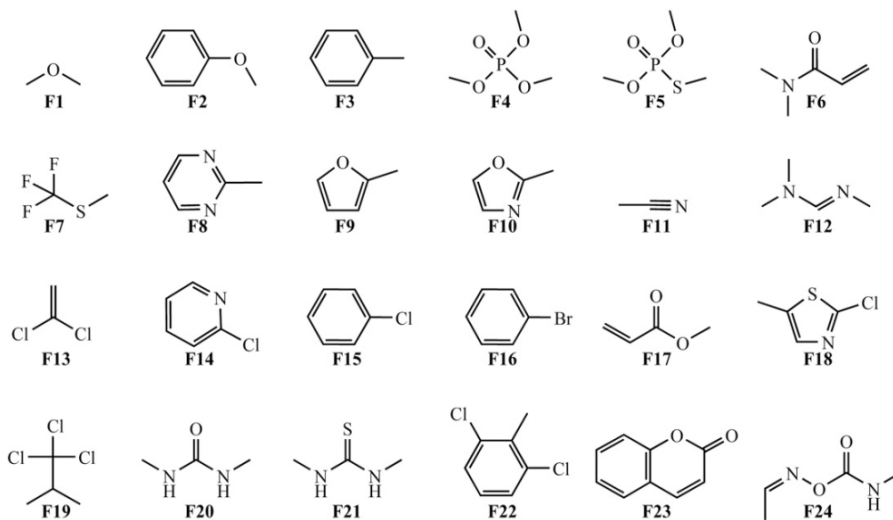
2.2.2. CANAIS DE SÓDIO

Os piretróides são outra classe importante de inseticidas que afetam a atividade neuronal, modulando a atividade dos canais de sódio dependentes de voltagem localizados nas membranas das células nervosas. Seus efeitos neurotóxicos são devidos à hiperexcitação resultando em tremores, perda de coordenação motora e morte em um amplo espectro de espécies de pragas. Eles são altamente tóxicos para insetos, embora tenham baixa toxicidade em mamíferos. Os piretróides têm uma boa atividade residual, possuem propriedades repelentes e anti-alimentação, são fotoestáveis e altamente degradáveis. Os inseticidas pirazóis exercem seus efeitos neurotóxicos antagonizando os receptores ionotrópicos de GABA (que atuam como canais de cloreto), causando a morte de insetos devido à função prejudicada do sistema nervoso central (RÖSNER, WELLMAYER, MERZENDORFER, 2020).

Fragmentos de compostos nomeados de F1 a F24 (Figura 3), com atividade inseticida comprovada, foram submetidos a um estudo de QSAR por Speck-Planche, Kleandrova, Scotti (2012) fornecendo informações importantes quanto a relação dos descritores de interações hidrofóbicas e dispersivas com os processos biológicos.



Figura 3 – Fragmentos do conjunto de compostos base.



FONTE: Adaptado de Speck-Planche, Kleandrova, Scotti (2012).

Os modelos QSAR geralmente são utilizados para previsão da atividade de novas moléculas, empregando descritores com interpretação físico-química e/ou estrutural significativa em sua construção. Informações descrevendo interações hidrofóbicas de fragmentos específicos com os receptores biológicos foram geradas pelo modelo construído no trabalho de Speck-Planche, Kleandrova, Scotti (2012). De acordo com o descritor dos fatores estéricos a diminuição do tamanho das moléculas aumentará a atividade. Por outro lado, adicionar regiões polares nas moléculas aumentará o seu caráter hidrofílico. O mesmo efeito na atividade inseticida será observado pela diminuição de regiões onde o átomo pode ser acceptor de ligações de hidrogênio. As interações mais importantes foram consideradas para o desenvolvimento do perfil inseticida através dos diferentes modos de ação estudados, que são principalmente dipolo induzido e forças de dispersão de London, e em menor grau serão por interações de ligações de hidrogênio (SPECK-PLANCHE, KLEANDROVA, SCOTTI, 2012).

O modelo estatístico gerado resulta em contribuições acerca das interações hidrofóbicas obtidas por descritores utilizados no QSAR para interpretar a atividade dos fragmentos em modos de ação múltiplos, por exemplo. As contribuições dos



fragmentos correspondentes ao modo de ação em canais de sódio são adimensionais, mas podem ser interpretados da seguinte forma: fragmentos com valores de contribuições negativos diminuirão a capacidade de um composto ser inseticida, enquanto fragmentos com valores de contribuição positivos terão uma influência favorável na atividade inseticida. Observa-se na Tabela 3, portanto, as respectivas contribuições, identificando ainda que o fragmento F13 é o mais promissor para formação de um novo composto com atividade inseticida melhorada.

Tabela 3 - Contribuições quantitativas dos descritores de interações hidrofóbicas dos fragmentos para a atividade inseticida.

Compostos	Contribuições	Compostos	Contribuições	Compostos	Contribuições
F1	-0,811	F9	-0,097	F17	-0,755
F2	-0,447	F10	-0,150	F18	1,143
F3	-0,737	F11	-0,139	F19	1,425
F4	0,499	F12	-0,118	F20	-0,908
F5	0,178	F13	2,304	F21	-0,382
F6	-1,242	F14	0,768	F22	-0,626
F7	2,156	F15	-0,690	F23	-0,886
F8	-0,682	F16	-0,394	F24	0,043

FONTE: Adaptado de Speck-Planche, Kleandrova, Scotti (2012).

Com o objetivo de projetar novos compostos com mecanismo de ação diferentes, os fragmentos F4, F7, F13, F14, F18, F19 foram usados, de forma que obtiveram na projeção 8 novas moléculas aplicando o modelo QSAR para prever a atividade, concluindo que a probabilidade dessas moléculas agirem como inseticida em mecanismos diferentes foi superior a 99%. Portanto esses compostos novos poderiam, inclusive, ser sintetizados e posteriormente testados *in vitro* e *in vivo* para atestar sua atividade inseticida.

3. CONCLUSÕES OU CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em resumo, abordagens *in silico* vêm sendo utilizadas nos últimos anos com resultados satisfatórios para estudos da projeção de novos compostos bioativos, análise de compostos ativos sintetizados como promissores no desenvolvimento



de inseticidas, herbicidas e pesticidas de diversos alvos moleculares em diferentes mecanismos de ação. Utilizando-se de metodologias de previsão, como a criação de um modelo QSAR, docagem molecular, otimizações conformacionais por meio de simulações de dinâmica molecular, modelagem de estruturas tridimensionais de proteínas-alvo dos principais inseticidas, solucionam-se problemas relacionados a toxicidade humana, desenvolvimento de resistência, mutações gênicas, economia e sustentabilidade.

Observa-se também que os estudos dos modos de ação de inseticidas ainda possuem limitações e consideram compostos bioativos como lineares em seus alvos, podendo seus mecanismos possivelmente interagirem de forma flexível em multialvos. Ainda assim, é possível notar a busca por inseticidas oriundos de produtos naturais, para explorar o desenvolvimento de novas moléculas com maior precisão para o manejo adequado de pragas na agricultura.

REFERÊNCIAS

AMARI, S. et al. A Role for Leu118 of Loop E in Agonist Binding to the $\alpha 7$ Nicotinic Acetylcholine Receptor. **Molecular Pharmacology**, v.73, n.6, 1659-1667, 2008.

DELANO, W. L. The PyMOL molecular graphics system. **DeLano Scientific LLC**, San Carlos- CA, 2004.

ECKROAT, T. J.; MANROSS, D. L.; COWAN, S. C. Merged Tacrine-Based, Multitarget-Directed Acetylcholinesterase Inhibitors 2015–Present: Synthesis and Biological Activity. **International Journal of Molecular Sciences**, v.21, n.5965, 2020.

LEE, S.; BARRON, M. G. Development of 3D-QSAR model for acetylcholinesterase inhibitors using a combination of fingerprint, molecular docking, and structure-based pharmacophore approaches. **Oxford Journals: Toxicological Sciences**, v.1, n.148, p.60-70, 2015.

LI, Q. et al. Structural determinants of imidacloprid-based nicotinic acetylcholine receptor inhibitors identified using 3D-QSAR, docking and molecular dynamics. **Journal of Molecular modeling**, v.18, p.2279–2289, 2012.

LOZA-MEJÍA, M. A.; SALAZAR, J. R.; SÁNCHEZ-TAJEDA, J. F. In Silico Studies on Compounds Derived from Calceolaria: Phenylethanoid Glycosides as



Potential Multitarget Inhibitors for the Development of Pesticides. **Biomolecules**, v.8, n.121, 2018.

NEVEZ, P. A. A. A. Estudo Microcalorimétrico Da Inibição Da Acetilcolinesterase Pelo Agrotóxico Carbaryl. Dissertação (Mestrado), UFMG, p.21-24, 2015.

PAJARO-CASTRO, N.; CABALLERO-GALLARDO, K.; OLIVERO-VERBEL, J. Neurotoxic Effects of Linalool and β -Pinene on *Tribolium castaneum* Herbst. **Molecules**, v.22, n.2052, 2017.

PRATES, H. T. & J. P. SANTOS. P. Óleos essenciais no controle de pragas de grãos armazenados, p. 443-461. In: LORINI, I.; L. H. MIIKE; V. M. SCUSSEL. Armazenagem de Grãos. Campinas: **IBG**, p.1000, 2000.

RATTAN, R. S. **Mechanism of action of insecticidal secondary metabolites of plant origin.** **Crop Protection**, v.29, p.913-920, 2010.

Rinkevich, F. D.; BOURGEOIS, L. In silico identification and assessment of insecticide target sites in the genome of the small hive beetle, *Aethina tumida*. **BMC Genomics**, v.21, n.154, 2020.

ROSADO-SOLANO, D. N. et al. Synthesis, Biological Evaluation and In Silico Computational Studies of 7-Chloro-4-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)quinoline Derivatives: Search for New Controlling Agents against Spodoptera frugiperda (Lepidoptera: Noctuidae) Larvae. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.67, p.9210-9219, 2019.

RÖSNER, J.; WELLMEYER, B.; MERZENDORFER, H. *Tribolium castaneum*: A Model for Investigating the Mode of Action of Insecticides and Mechanisms of Resistance. **Current Pharmaceutical Design**, v.26, p.3554-3568, 2020.

SALI, A.; BLUNDELL, T. L. Comparative protein modelling by satisfaction of spatial restraints. **Journal of Molecular Biology**, v.234, p.779–815, 1993.

SPECK-PLANCHE, A., KLEANDROVA, V. V., SCOTTI, M. T. Fragment-based approach for the *in silico* discovery of multi-target insecticides. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.111, p.39-45, 2012.

VAN DER SPOEL, D. et al. GROMACS: fast, flexible, and free. **Journal of Computational Chemistry**, v.26, p.1701–1718, 2005.



Capítulo

2

Pó de rocha oriundo da lavra e do beneficiamento de rochas ornamentais como remineralizador de solos agrícolas

Elton Souza dos Santos¹

Mirna Aparecida Neves²

Guilherme de Resende Camara³

¹ Centro de Tecnologia Mineral, Núcleo Regional do Espírito Santo, e-mail: tompositivo@gmail.com

² Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Geologia, e-mail: mirnaan@gmail.com

³ Centro de Tecnologia Mineral, Núcleo Regional do Espírito Santo, e-mail: camara.gdr@gmail.com



1. INTRODUÇÃO

O aumento da procura por alimentos mais saudáveis trouxe à tona a discussão por modelos de produção economicamente viáveis, ambientalmente sustentáveis e socialmente justos (MARTINELLI & CAVALLI, 2019). Nesse contexto, vários insumos são utilizados na agricultura visando à produção de alimentos, porém muitos ainda são inviáveis ao pequeno agricultor, devido ao seu alto custo ou a dificuldades de aquisição (NESPOLI et al., 2015).

Em se tratando de insumos químicos convencionais, são crescentes os esforços visando à substituição desses por insumos químicos não convencionais, que possuam baixo custo de aquisição (CAMPOS AGUIAR et al., 2020), ou mesmo à mistura deles com as mais diversas matérias-primas, muitas delas oriundas de resíduos industriais. Trabalhos desenvolvidos por Neves et al. (2010), Silva et al. (2014), Da Ros et al. (2015), Simon et al. (2016), Da Silva et al. (2019) e Dos Santos et al. (2021), testaram o uso de materiais como casca de arroz, torta e casca de tungue, esterco bovino, esterco de aves, fibra de coco, lodo de esgoto, húmus de minhoca e resíduos urbanos, da agroindústria e do beneficiamento de rochas ornamentais. Dentre os resíduos utilizados, os gerados na lavra e no beneficiamento de rochas ornamentais (RBRO), em especial o pó de fina granulação formado durante o corte das rochas, possuem elevada importância devido ao seu potencial agrônômico em fornecer macro e micronutrientes ao sistema solo-planta, por seu pequeno tamanho de partícula e por possuir elementos essenciais ao crescimento vegetal (BERTOSSI et al., 2012).

Como grande parte desses resíduos ainda são descartados no ambiente (NEVES et al., 2019), tornam-se materiais de alta disponibilidade com baixo custo de aquisição, sendo uma alternativa viável para melhorar a fertilidade do solo devido à lenta solubilidade de nutrientes (MELAMED; GASPAR; MIEKELEY, 2007), por elevar o pH e reduzir o teor de Al^{3+} no solo (GUARÇONI M & FANTON, 2011), auxiliar na retenção de água possibilitando maior crescimento radicular (ANDRADE et al., 2002) e favorecer a resistência das plantas com melhoria nutricional (MELAMED; GASPAR; MIEKELEY, 2007).

Insumos químicos convencionais normalmente são solúveis em água e, portanto, apresentam pronta disponibilidade de macro e micronutrientes. Contudo, partes desses nutrientes são perdidos por processos que ocorrem no solo, como



lixiviação ou volatilização. O Brasil é um país de grande geodiversidade, o que significa que existem fontes que podem complementar a demanda por macro e micronutrientes. Assim, o uso de insumos químicos não convencionais com baixa e/ou gradual solubilidade, associada à geodiversidade nacional, pode ser uma vantagem frente aos insumos químicos convencionais, pois a velocidade de dissolução desses nutrientes está atrelada ao tamanho de partícula (RESENDE et al., 2012).

Nesse capítulo, apresenta-se o panorama geral das técnicas de produção de rochas ornamentais e a geração de resíduos, além dos critérios utilizados para sua classificação conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e aqueles utilizados pelo Ministério da Agricultura para enquadrar materiais agrícolas como remineralizadores de solos.

2. ROCHAS ORNAMENTAIS

O termo rocha ornamental engloba todos os tipos de materiais pétreos naturais que são utilizados em revestimentos internos e externos, estruturas, elementos de composição arquitetônica, decoração, mobiliário e arte funerária (VIERA et al, 2021). Dentre os tipos de rochas ornamentais, as rochas de revestimento envolvem tipos litológicos que são extraídos na forma de blocos ou placas e são beneficiados até atingir padrão estético desejado. Em geral, este padrão estético está relacionado a propriedades intrínsecas da rocha, como estrutura, textura e mineralogia. São muito utilizadas na construção civil, principalmente para revestimento de paredes e fachadas de edificações e como pisos de exteriores e de interiores de edificações, respondendo pela proteção das estruturas contra o intemperismo e agentes degradadores, domésticos e industriais. Dentro de um contexto comercial, as rochas ornamentais mais utilizadas são os mármore e os granitos (FRASCÁ, 2014).

Os mármore, que genericamente podem ser classificadas como rochas carbonáticas, tanto de origem sedimentar (calcários) ou metamórfica (os mármore em si), são compostos basicamente por Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) ligados a grupos carbonatos (CO_3^{2-}), tendo como principais minerais, grupos majoritários a calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) (DANA, 1984; VIERA et al, 2021).



Aquelas designadas comercialmente como granitos englobam uma grande variedade de rochas silicáticas, independentemente da cor e de sua nomenclatura geológica. Segundo Neves et al. (2021), as rochas silicáticas são ricas em Si, que compõe em média, cerca de 69% do material rochoso, sendo componente constituinte do quartzo (SiO_2), além de estar presente nos feldspatos, um amplo grupo de aluminossilicatos de composição variável contendo $(\text{K,Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$, e em minerais acessórios como micas, anfibólios e outros.

2.1. Produção de Rochas Ornamentais

O setor de rochas ornamentais tem recebido grande destaque no cenário econômico nacional nos últimos anos e isto contribuiu para um grande avanço de pesquisas na área, que buscam principalmente o aperfeiçoamento de técnicas e inovações tecnológicas, tornando o setor mais competitivo (CHIODI FILHO, 2018). Com a evolução dessas tecnologias, novos materiais se incorporaram no escopo das rochas utilizadas para revestimento, que passaram a englobar outros tipos como os quartzitos, arenitos, calcários, travertinos e ardósias, cada qual com suas próprias especificações (VIERA et al., 2021).

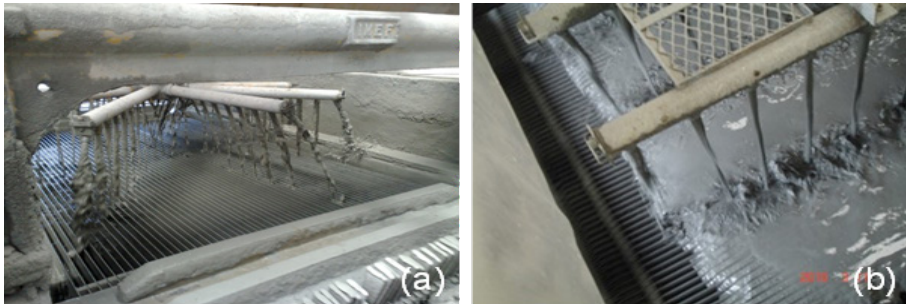
A produção de rochas ornamentais se inicia com a extração da rocha na jazida, normalmente em formas de blocos. Esses, por sua vez, são transportados até a serraria onde passam por processos de desdobramento e polimento. No desdobramento os blocos são transformados em chapas ou tiras e após isso, recebem o acabamento, através do polimento, sendo então transformadas em materiais destinados a arquitetura e construção civil (SILVEIRA, VIDAL & SOUZA, 2014).

Para o desdobramento do bloco, são utilizados, essencialmente teares multilâminas, equipamento mais comum no mercado, com menor custo de produção e maior produtividade em blocos de grandes dimensões. Estes teares utilizam para o corte, lâminas de liga aço-carbono e uma mistura abrasiva composta de cal (CaO), granalha e água que, juntamente com a lâmina, promove o corte da rocha (Figura 1). A granalha possui formato esférico composto basicamente por Ferro (Fe) e tem como função auxiliar no corte dos blocos, elevando o coeficiente de atrito das lâminas. A cal possui atividade emulsificante que reduz a corrosividade da granalha e da lâmina, aumentando o seu tempo de vida útil. A água é responsável



pela formação da emulsão abrasiva e pelo resfriamento da lâmina durante o corte (BRAGA et al., 2010).

Figura 1 - Mistura abrasiva sendo utilizada no processo de corte de rocha em tear multilâmina (a) e (b).



Fonte: Registrado pelo autor.

Nos últimos anos, tem crescido o uso de teares multifios, em substituição aos teares multilâminas, pois neles se utiliza como insumo apenas água durante o processo de corte (Figura 2). O corte ocorre pela ação abrasiva das pérolas diamantadas que compõem o fio, enquanto a água utilizada serve para evitar que a pérola se desgaste rapidamente. Assim, o material resultante é composto basicamente por pó de rocha, água e micro cristais de diamante desprendidos da pérola diamantada, de granulação fina e sem qualquer outro tipo de contaminante (SILVEIRA, VIDAL & SOUZA, 2014).

Figura 2 - Tear multifios (a) e detalhe da rocha sendo cortada (b).



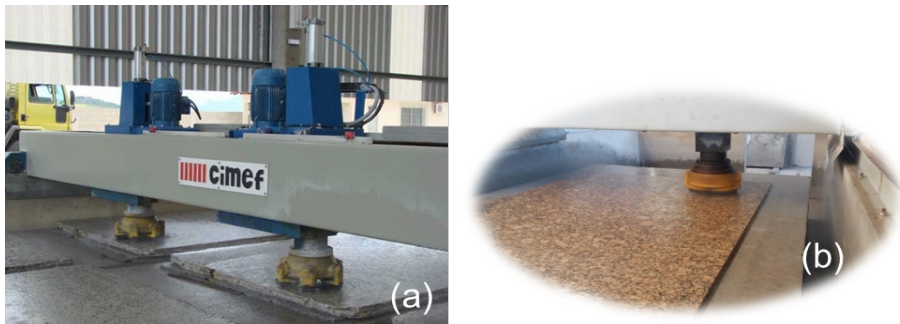
Fonte: ROSH INDUSTRIAL, 2022.



Após o desdobraamento, as chapas passam pela etapa de polimento em equipamentos chamados politrizes (Figura 3) que utilizam diferentes tipos de abrasivos. Dentre os mais utilizados estão os abrasivos magnesianos, formados por uma reação do Óxido de Magnésio (MgO) com Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$), denominado comercialmente de “cimento sorel”, e Carбето de Silício (SiC), também conhecido como “carborundum”. Também muito comuns são os abrasivos diamantados, produzidos principalmente por uma liga de ferro (Fe) e cobalto (Co) - abrasivo diamantado metálico ou resina epoxídica - abrasivo diamantado resinoide, cujo componente abrasivo para ambos é o diamante.

Após o polimento, as chapas podem ser comercializadas ou transformadas em artefatos úteis, como ladrilhos e bancadas (SILVEIRA, VIDAL & SOUZA, 2014).

Figura 3 – Politriz (a) e detalhe da rocha sendo polida (b).



Fonte: Registrado pelo autor.

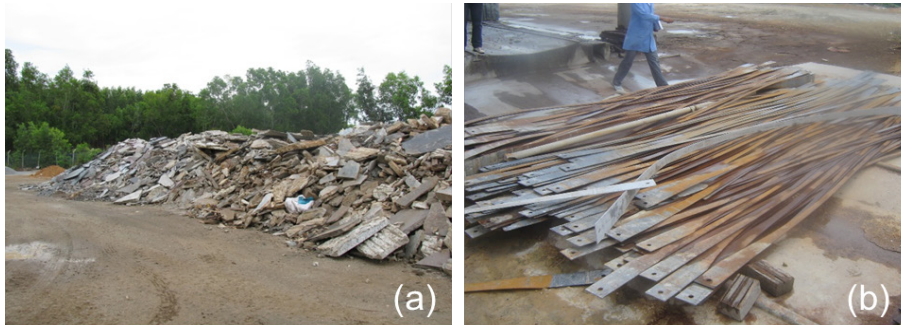
2.2. Geração de resíduos de rochas ornamentais

Apesar dos avanços alcançados no setor de beneficiamento de rochas ornamentais, ainda há impactos de caráter social, a partir da geração de ruídos sonoros elevados, causados por explosões e trânsito de caminhões e máquinas utilizadas na atividade de lavra (VIERA et al., 2021), e ambiental, a partir da geração de resíduos, que se não são descartados de forma responsável, podem provocar a contaminação de corpos hídricos (SANTOS et al., 2010) e erosão e assoreamento dos solos (MOTHÉ FILHO; POLIVANOV; MOTHÉ, 2005).



Resíduos como casqueiros e cacos, lâminas, fios e abrasivos desgastados são gerados durante o beneficiamento da rocha, e geralmente ficam dispostos no entorno das empresas, dado o grande volume gerado, causando poluição visual (Figura 4).

Figura 4 - Disposição de restos de rochas (a) e lâminas desgastadas (b) no entorno de uma serraria.



Fonte: Registrado pelo autor

Além dos resíduos citados, são gerados resíduos finos em forma de lama, compostos basicamente por água, pó de rocha, granalha e cal hidratada (ou bentonita), se oriundos de teares multilâminas e, se oriundos de teares multifios, pó de rocha e água.

No Brasil, o destino deste material, quando realizado inadequadamente no meio ambiente, resulta em impactos ambientais que podem comprometer a flora e a fauna (MANHÃES & HOLANDA, 2008) e se não manejado de maneira correta, pode atuar como fonte antropogênica de metais pesados, levando rios, lagos e reservatórios de águas naturais a altos níveis de contaminação (SIMSEK et al., 2005).

A disposição dos RBRO deve ser feita de forma que não haja a transposição de poluentes contidos nele para o solo no qual está sendo disposto. Segundo a Instrução Normativa nº 19 de 17 de agosto de 2005 do Instituto Estadual do Meio Ambiente – IEMA (ESPÍRITO SANTO, 2005), em seu artigo 3º, § 4º,



“o armazenamento de resíduos sólidos provenientes do tratamento dos efluentes do processo industrial, quando com umidade inferior a 30%, deverá ocorrer sobre o solo com permeabilidade inferior a 10-6 cm/s, sobre zona não saturada de espessura superior a 3 metros, com sistema de drenagem pluvial e de águas residuárias e medidas de proteção contra erosão, excetuando-se os casos de disposição sobre piso impermeabilizado”.

O gerenciamento adequado desse material, embora seja previsto na legislação, não é realizado pela maioria das empresas devido às dificuldades encontradas para sua destinação final. Em empresas de médio e grande porte, parte da água presente nesse resíduo é retirada, com o auxílio de um filtro prensa e é reutilizada no processo, enquanto o RBRO seco geralmente é depositado em tanques escavados diretamente no solo até seu enchimento ou fica amontoado em galpões acoplados a um filtro prensa (Figura 5) até ser enviado para aterros industriais. O filtro-prensa é um equipamento que tem por objetivo reduzir a umidade do material, separando grande parte da água presente na lama abrasiva até ser encaminhado diretamente aos aterros finais sem passar pelo leito de secagem (NEVES et al., 2013).

Figura 5 - RBRO seco após filtragem em filtro prensa.



Fonte: Registrado pelo autor



2.3. Classificação e destinação dos resíduos de rochas ornamentais

No Brasil, estudos de classificação de resíduos são norteados pela norma brasileira (NBR) 10004:2004 da ABNT, cujo objetivo é classificar os resíduos quanto ao seu risco potencial à saúde pública e ao meio ambiente.

Entretanto, para a correta classificação, é necessário o conhecimento do processo ou atividade que deu origem ao resíduo e de seus constituintes e características, de modo a compará-los com outros resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (CHICON, 2019). Portanto, a classificação do resíduo é fundamental para seu gerenciamento adequado, uma vez que possibilita a definição do seu correto manuseio, transporte, armazenamento e tratamento ou destinação final.

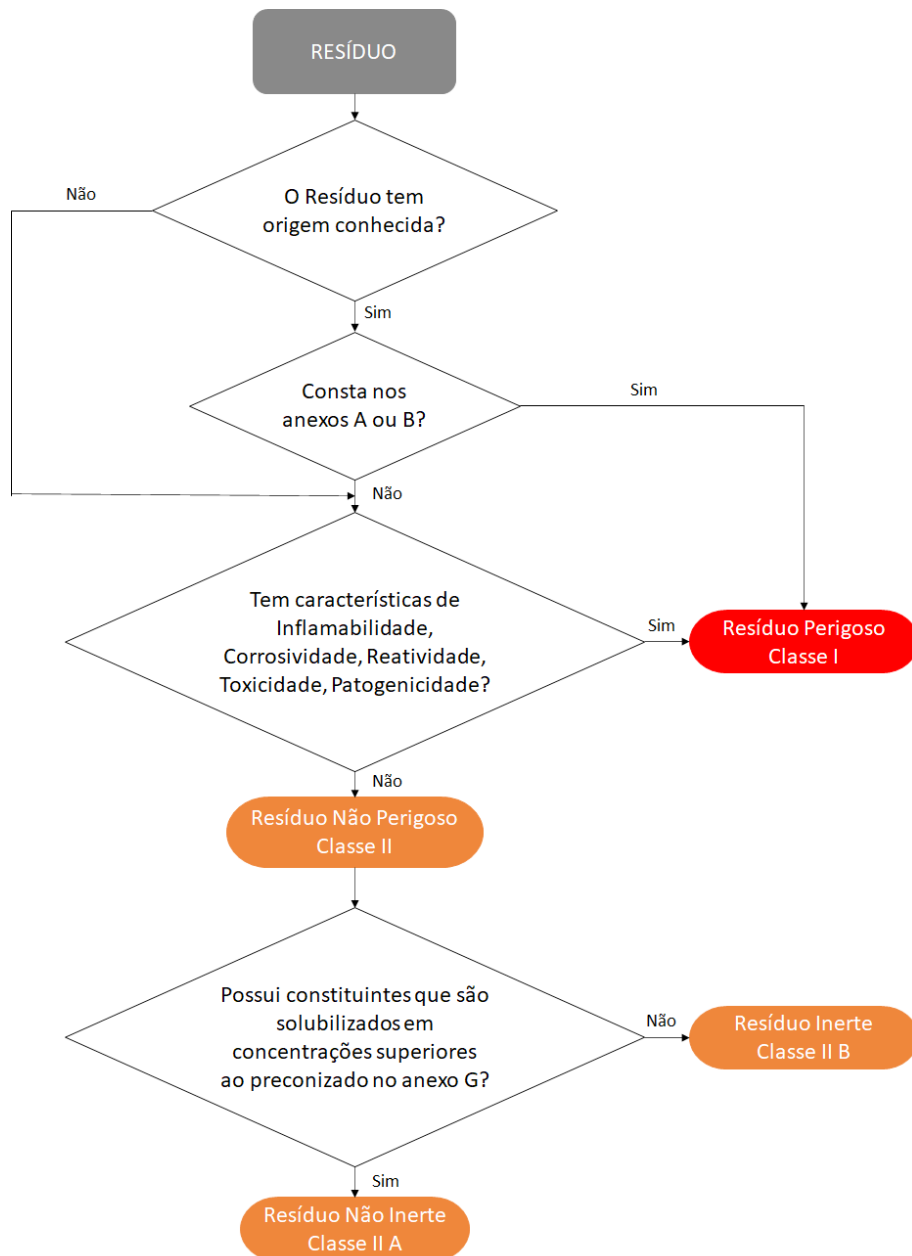
A partir da análise dos parâmetros considerados de risco ambiental (metais como Al, Cd, Pb etc.), é possível classificar um resíduo como perigoso ou não-perigoso e, no caso de ser não-perigoso, como inerte ou não-inerte. Esses parâmetros, em geral obtidos a partir da necessidade de intervenção em função de experiências relativas a acidentes ambientais, são chamados de limites de intervenção (LIMA & CABRAL, 2013).

É classificado como resíduo Classe I – Perigoso aquele que apresente risco à saúde pública ou ao meio ambiente, desde que se conheça sua origem, ou ainda que manifeste propriedades que o enquadre como inflamável, corrosivo, reativo, tóxico ou patogênico. Para isso, é necessário realizar o teste de lixiviação, previsto na NBR 10005/2004 (ABNT, 2004b) Não apresentando nenhuma destas características, o resíduo pode ser considerado como Classe II – Não Perigoso. Contudo, é necessário que ele seja submetido ao teste de solubilidade, previsto na NBR 10006/2004 (ABNT, 2004c). Caso não apresente nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos valores estabelecidos no Anexo G da NBR 10004/2004 (ABNT, 2004a), o resíduo é classificado como Classe II B - Inerte. O Resíduo Classe IIA não se enquadra nas características de resíduo Classe I nem de Classe IIB e pode apresentar propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água (BUZZI, 2008).

O fluxograma constante na NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a), que sintetiza o processo de caracterização e classificação de resíduos sólidos, está descrito na Figura 6.



Figura 6 - Fluxograma para caracterização e classificação de resíduos sólidos.



Fonte: Adaptado de NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a).



Segundo Braga et al. (2010), os RBRO possuem origem, características físicas e manuseio conhecidos e são formados basicamente por materiais inorgânicos cujo processo do qual se originam é isento de contaminação patogênica. Portanto, não há evidências que os caracterizem como inflamável, reativo, tóxico ou patogênico. Os autores, ao avaliarem o resíduo em várias etapas do beneficiamento de rochas, puderam classificá-los como Classe II não-perigoso, corroborando com valores consultados na literatura.

Silva (2011) destaca que a disposição do RBRO em aterros não deve ser encarada como definitiva, sendo importante pensar em formas de aproveitamento. Por ser um material muito fino, pode ser introduzido como matéria-prima em diversas cadeias produtivas. Neste ponto, é importante conhecer as características químicas e o potencial poluidor do resíduo e, assim, indicar sua melhor aplicação.

Por apresentar composição química variada, principalmente em função da das rochas que foram processadas, estudos têm sido realizados visando à incorporação desse material em diversos setores produtivos, buscando sanar um problema que se arrasta a décadas, alinhando assim o setor com um dos princípios impostos pela Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010 (BRASIL, 2010), que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Dentre os princípios destacados no Artigo 6º desta Lei, o Inciso VIII prevê o reconhecimento do resíduo sólido reutilizável e reciclável como um bem econômico e de valor social.

Baseado nisto, trabalhos foram desenvolvidos visando à utilização dos RBRO como matéria-prima na construção civil, com a produção de tijolos ecológicos (BARROS et al., 2020), nas indústrias de cerâmica (GADIOLI et al., 2019; SANT'ANNA & GADIOLI, 2019), de cosméticos (OLIVEIRA et al., 2010; PUGET, NUNES & TOMAS, 2020); de papel (RIBEIRO et al., 2014), de polímeros (VIDAL et al., 2015), de vidros (BABISK et al., 2019) e na pavimentação asfáltica (RIBEIRO et al., 2007).

3. USO DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA AGRICULTURA

Na agricultura, o uso de pó de rocha vem crescendo, devido às vantagens frente ao setor econômico, ambiental e produtivo, quando comparadas com a adubação convencional. As rochas são naturalmente ricas em nutrientes que tendem



a melhorar os atributos físicos e químicos do solo (LEONARDOS; THEODORO; ASSAD, 2000). Entretanto, deve-se atentar a uma série de fatores associados à sua natureza física, química e mineralógica, bem como, à sua interação com os componentes do solo e na adoção de sistema agrícola adequado (MARTINS et al., 2015).

No Brasil, os remineralizadores são considerados como uma categoria de insumos para a agricultura pela Lei Complementar nº 12.890 de 10 de dezembro de 2013 (BRASIL, 2013). Essa Lei altera a Lei dos Fertilizantes nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980 (BRASIL, 1980), que dispõe sobre a fiscalização da produção e comércio de fertilizantes atribuída ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). A partir daí, com a elaboração da Instrução Normativa (IN) nº 5 de 10 de março de 2016 do MAPA (BRASIL, 2016), foram estabelecidas regras sobre definições, classificação, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores. A IN nº 05 do MAPA (BRASIL, 2016) prevê que o material a ser classificado como remineralizador deve possuir características específicas quanto à sua natureza física e química (Quadros 1 e 2).

Além disso, a IN nº 05 do MAPA (BRASIL, 2016) prevê que os remineralizadores que contiverem naturalmente o macronutriente fósforo (P_2O_5) e demais micronutrientes (B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si e Zn), os seus teores podem ser declarados somente se forem iguais ou superiores aos valores mínimos expressos no Quadro 3, garantindo também os limites de tolerância.



Quadro 1 - Especificação da natureza física dos remineralizadores.

Especificação de Natureza Física	Garantia Granulométrica		
	Peneira	Partículas Passantes	Tolerância Admitida
<i>Filler</i>	0,3 mm	100%	Até 5 unidades < do mínimo passante
	2,0 mm	100%	Até 5 unidades < do mínimo passante
Pó	0,84 mm	> 70%	Até 5 unidades < do mínimo passante
	0,3 mm	> 50%	Até 5 unidades < do mínimo passante
	4,8 mm	100%	Até 2 unidades < do mínimo passante
Farelado	2,8 mm	> 80%	Até 5 unidades < do mínimo passante
	0,84 mm	> 25%	Até 5 unidades < do mínimo passante

Fonte: Adaptado de BRASIL (2016).

Quadro 2 - Especificação da natureza química dos remineralizadores.

Especificação de Natureza Química	Valores Mínimos/ Máximos	Tolerância Admitida
Soma de bases (CaO, MgO, K ₂ O)	> 9 % (p/p)	> 90% sobre o valor declarado
Óxido de potássio (K ₂ O)	> 1% (p/p)	> 75% sobre o valor declarado
SiO ₂ livre (Quartzo)	< 25% (v/v)	< 20% sobre o valor declarado
Arsênio (As)	< 15 ppm	< 25% sobre o valor declarado
Cádmio (Cd)	< 10 ppm	< 25% sobre o valor declarado
Mercúrio (Hg)	< 0,1 ppm	< 25% sobre o valor declarado
Chumbo (Pb)	< 200 ppm	< 25% sobre o valor declarado
pH	Valor declarado pelo fabricante	Até 1 unidade < do valor antes declarado

Fonte: Adaptado de BRASIL (2016).



Quadro 3 - Teores mínimos de fósforo e de micronutrientes que podem ser declarados nos remineralizadores.

Nutriente	Valores Mínimos % (p/p)	Tolerância Admitida
P ₂ O ₅	1	Mínima de 75% sobre o valor total antes declarado, sem ultrapassar 1 unidade.
B	0,03	
Cl	0,1	
Co	0,005	
Cu	0,05	
Fe	0,1	
Mn	0,1	
Mo	0,005	
Ni	0,005	
Se	0,03	
Si	0,05	
Zn	1	

Fonte: Adaptado de BRASIL (2016).

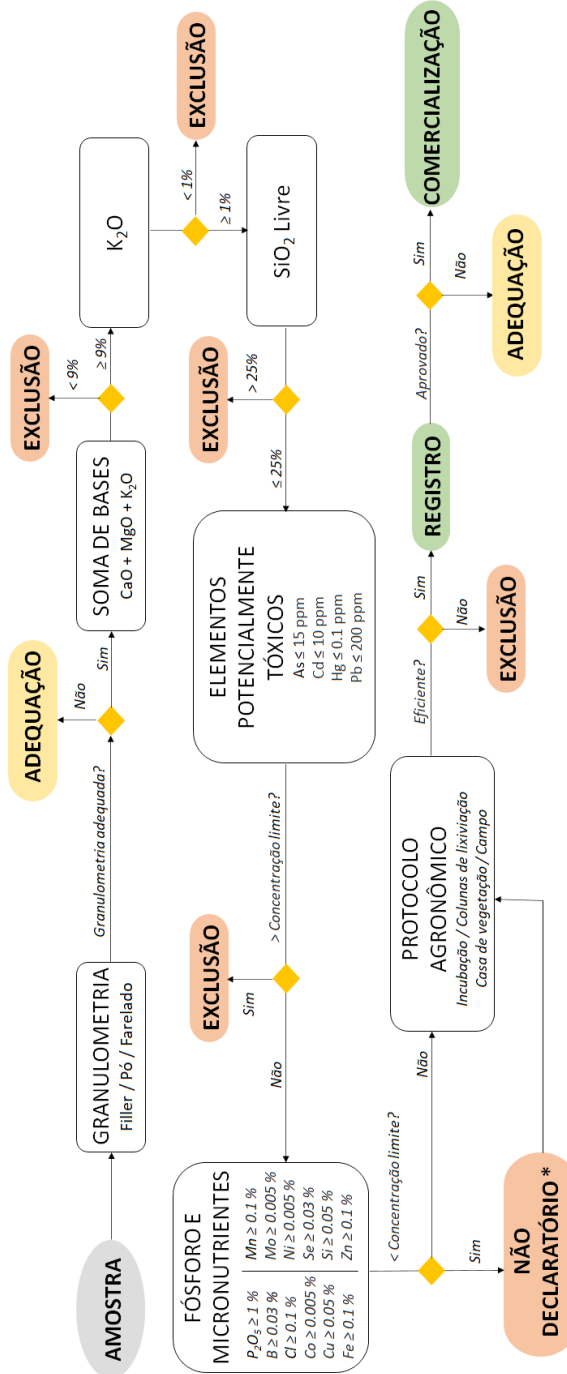
Por fim, a IN n° 05 do MAPA (BRASIL, 2016) dita que para os produtos que não foram testados,

“o registro somente será concedido após a realização de ensaios agrônômicos por instituições oficial ou credenciada de pesquisa, conduzidos com plantas e obrigatoriamente em casa de vegetação ou a campo, podendo esses ensaios ser complementados com testes de incubação ou em colunas de lixiviação, que demonstrem de forma conclusiva que o produto se presta ao fim a que se destina”.

A Figura 7 representa um fluxograma resumindo as etapas descritas na IN n° 05 do MAPA (BRASIL, 2016), contendo os critérios de avaliação para o registro de um remineralizador.



Figura 7 - Fluxograma dos critérios para registro de remineralizador no MAPA.



*Quando os remineralizadores contiverem naturalmente o macronutriente fósforo e micronutrientes, os seus teores podem ser declarados somente se forem iguais ou superiores aos valores expressos no Anexo II da Instrução Normativa MAPA Nº 05/2016. (IN 05/2016, Art. 4., § 1º).

Fonte: Adaptado de BRASIL (2016).



Contudo, deve-se atentar que, apesar da grande disponibilidade de nutrientes presentes nesses materiais, nem sempre sua liberação ocorre de maneira efetiva, sendo em geral, de baixa ou gradual solubilidade (BATISTA et al., 2017). Aliado a isso, estão os altos preços dos fertilizantes que são adquiridos via importação, como o caso de fertilizantes potássicos, de extrema importância para a agricultura brasileira. Como não existem fontes renováveis disponíveis no solo, sua adubação depende essencialmente da aplicação de fertilizantes (MARTINS et al., 2008).

A exemplo do potássio (K), seu fornecimento não depende apenas da presença de teores totais disponíveis em minerais que o tenha, mas sim da disponibilidade de fontes prontamente disponíveis para as plantas (trocável), uma vez que outras formas de K encontram-se no solo. Entretanto, ou está intimamente ligado a estrutura cristalina dos minerais, sendo este de difícil liberação (estrutural), ou retido na estrutura de minerais primários e/ou secundários (não trocável) ou presente na solução do solo e disponível para as plantas (RIBEIRO et al., 2010).

Estudos realizados apontam para o potencial uso de RBRO na adubação de solos, pois apresenta efeitos positivos sobre a elevação do pH do solo e na redução do teor de Al^{3+} trocável, quando aplicadas doses crescentes de resíduo (GUARÇONI & FANTON, 2011). Também pode ocorrer liberação expressiva de K quando utilizado um extrator ácido, favorecendo o ataque as estruturas cristalinas dos minerais fonte desse nutriente, devido à composição química e mineralógica e ao pH do resíduo (DUARTE et al., 2021). Destaca-se também a maior solubilidade devido à baixa granulometria desse material, pois quanto menor, maior sua superfície de contato. Contudo, estes estudos chamam a atenção para a liberação de elementos como Fe e Na, que em excesso podem ser prejudiciais as plantas (COSTA et al., 2010).

Outro estudo (MACHADO et al., 2010), ao avaliar o efeito do uso do RBRO na calagem e correção de acidez no solo, verificou que não houve diferenças significativas no uso desse tipo de resíduo no tempo de reação no solo, na elevação do pH e no acréscimo dos teores de Ca e P_2O_5 quando comparados ao calcário, produto convencional comumente utilizado. Entretanto, os autores observaram adição dos teores de Mg trocável no solo e para as plantas, devido sua alta concentração.



Santos (2022), ao avaliar as potencialidades de diferentes tipos de resíduos como remineralizadores do solo, concluiu que todos atendem aos requisitos mínimos e máximos quanto a natureza física e química dispostos na Instrução Normativa nº 05 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016), que estabelece regras sobre definições, classificação, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda de materiais a serem comercializados como remineralizadores. Com o estudo, também foi possível evidenciar o potencial agrônomo desses resíduos durante a etapa de incubação, inerente ao Protocolo Agrônomo estabelecido pela mestra instrução normativa.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de materiais como fonte alternativa de nutrientes se torna importante para suprir as demandas na agricultura, substituindo mesmo que parcialmente as fontes solúveis amplamente utilizadas por fontes pouco solúveis. A aplicação dos RBRO durante o período de plantio é uma possibilidade, devido principalmente à disponibilidade de nutrientes presentes em sua composição, ampliando sua distribuição no solo, com repercussões positivas para a qualidade nutricional dos alimentos.

Assim sendo, a utilização dos RBRO é uma alternativa promissora, tanto à agricultura quanto ao meio ambiente, por se tratar de um produto barato e de menor solubilidade quando comparado aos insumos químicos convencionais, apresentando-se como opção para a reciclagem dos RBRO de serrarias e pedreiras, aliando-se ao conceito proposto pela economia circular.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.004:2004**. Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.005:2004**. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.006:2004**. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004c.



ANDRADE, L. R. M. de; MARTINS, E. de S.; MENDES, I. de C. Avaliação de uma rocha ígnea como corretivo de acidez e disponibilização de nutrientes para as plantas. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento: Embrapa Cerrados**, Planaltina, DF, n 57, 19 p. 2002.

BABISK, M. P. et al. Development of Silicate Glasses with Granite Waste. **Green Materials Engineering**. 1ed.: Springer Berlin Heidelberg, v., p. 209-215, 2019.

BARROS, M. M. et al. Ecological bricks from dimension stone waste and polyester resin. **Construction and Building Materials**, v. 232, p. 117252, 2020.

BATISTA, N. T. F. et al. Protocolo para avaliação da eficiência agrônômica de remineralizadores de solo: uma proposta da Embrapa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 3., 2016, Pelotas. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília, DF: Embrapa Cerrados; Assis, SP: 2017.

BERTOSSI, A. P. A. et al. Influência da utilização do resíduo fino de beneficiamento de rochas ornamentais silicáticas na qualidade do solo e da água. **Geociências** (São Paulo), v. 31, n. 2, p. 185-195, 2012.

BRAGA, F. dos S. et al. Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol.15, n.3, pp. 237-244, 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 05 de 05 de março de 2016**. Estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores destinados a agricultura. Brasília, DF, 2016. Seção 1, p.10 13.

BRASIL. Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 17 dez. 1980.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 03 ago. 2010.

BRASIL. Lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de



insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 11 dez. 2013.

BUZZI, D. C. **Estudo de Classificação e Quantificação das Lamas Geradas no Processo de Beneficiamento de Rochas Ornamentais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, p 365 2008.

CAMPOS AGUIAR, B. A.; et al. Efeito da aplicação de pó de rocha fosfatada no desenvolvimento inicial de mudas de *Schizolobium parahyba var. amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby. **DESAFIOS - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, 7(1), 44-51, 2020.

CHICON, M. C. **Resíduos Finos da Indústria de Rochas Ornamentais: Os Materiais Depositados e os Segregados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre, p. 58. 2019. <http://repositorio.ufes.br/handle/10/11054>

CHIODI FILHO, C. **O Setor Brasileiro de Rochas Ornamentais**. Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS. Brasília, DF. 2018.

COSTA, S.; et al. Uso do resíduo de granito oriundo da serraria e polimento como corretivo e fertilizante de solos agrícolas. **Geonomos** - v.18 n.1. p. 23-27, 2010

DANA, J. D.; **Manual de Mineralogia**, 1Ed., 9ª tiragem, São Paulo: LTC - Livros técnicos e científicos ed., 1984.

DA ROS, C. O.; et al. Uso de Substrato Compostado na Produção de Mudas de *Eucalyptus dunnii* e *Cordia trichotoma*. **Floresta e Ambiente**, v. 22, n. 4, p. 549-558, 2015.

DA SILVA, L. P.; et al. Uso de substratos alternativos na produção de mudas de pimenta e pimentão. **Colloquium Agrariae**. v 15(3), p. 104-115, 2019.

DOS SANTOS, E. S.; CARVALHO, A. H. de O.; CAMARA, G. de R. Caracterização e uso de resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais na produção de mudas de tomateiro. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 9, p. 91482-91498, 2021.



DUARTE, E. B. et al. Liberação de potássio e sódio a partir de resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais. **Pesquisas em Geociências**, v. 48, n. 1, p. 101373, 2021.

ESPÍRITO SANTO. Instituto Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA). **Instrução Normativa nº 19 de 17 de agosto de 2005**. Vitória, ES. 2005.

FRASCA, M. H. B. de O. Tipos de rochas ornamentais e características tecnológicas. In: **Tecnologia de Rochas Ornamentais: Pesquisa, Lavra e Beneficiamento**. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI. 2014. Cap. 2 p 43 – 97.

GADIOLI, M. C. B. et al. Characterization of Ornamental Stones Wastes for Use in Ceramic Materials. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, p. 129-134. 2019.

GUARÇONI M, A.; FANTON, C. J. Resíduo de beneficiamento do granito como fertilizante alternativo na cultura do café. **Revista Ciência Agronômica**, v. 42, n. 1, p. 16-26, 2011.

LEONARDOS, O. H.; THEODORO, S. H.; ASSAD, M. L. Remineralization for sustainable agriculture: A tropical perspective from a Brazilian viewpoint. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, n. 1, p. 3-9, 2000.

LIMA, A. S.; CABRAL, A. E. B. Caracterização e classificação dos resíduos de construção civil da cidade de Fortaleza (CE). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 2, p. 169-176, 2013.

MACHADO, R. V. et al. Utilização de resíduos oriundos do corte de rochas ornamentais na correção da acidez e adubação de solos tropicais. **Série Tecnologia Ambiental**, nº 55. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. de. Caracterização e classificação de resíduo sólido “pó de rocha granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais. **Química Nova**, vol.31, n.6, pp. 1301-1304. 2008.

MARTINELLI, S. S.; CAVALLI, S. B. Alimentação saudável e sustentável: uma revisão narrativa sobre desafios e perspectivas. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 24, p. 4251-4262, 2019.

MARTINS, E.S. et. al. Relatório 1ª Fase - Parceria Embrapa – TERRATIVA. Agrominerais Silicáticos da TERRATIVA como Fertilizantes Potássicos e



Condicionadores Multinutrientes de Solos para Aplicação no Bioma Cerrado. 2015.

MARTINS, E. S. et al. Agrominerais - rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. IN: **Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações**. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 205-221.

MELAMED, R.; GASPAR, J. C.; MIEKELEY, N. Pó de rocha como fertilizante alternativo para sistemas de produção sustentáveis em solos tropicais. In: LOUREIRO, F. E. L. (Ed.); MELAMED., R. G. (Ed.); FIGUEIREDO NETO, J. (Ed.). **Fertilizantes agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. 645p.

MOTHÉ FILHO, H. F.; POLIVANOV, H.; MOTHÉ, C. G.; Reciclagem dos Resíduos Sólidos de Rochas Ornamentais. **Anuário do Instituto de Geociências**, UFRJ, Vol. 28-2/2005, p. 139-151.

NESPOLI, A. et al. Produção de hortaliças pela agricultura familiar de Alta Floresta, Amazônia Matogrossense / Vegetable production by family agriculture in Alta Floresta, Matogrossense Amazon. **Revista Campo-Território**, v. 10, n. 21, p. 159-191, 2016.

NEVES, J. M. G.; SILVA, H. P. da; DUARTE, R. F. Uso de substratos alternativos para produção de mudas de moringas. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 5, n. 1, p. 173-177, 2010.

NEVES, M. A. et al. pH e umidade dos resíduos finos de beneficiamento de rochas ornamentais. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 2, p. 239-244, 2013.

NEVES, M. A. et al. Interações ambientais e resistência física de um depósito de resíduos finos da indústria de rochas ornamentais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 4, p. 785-797, 2019.

NEVES, M. A. et al. Lama de beneficiamento de rochas ornamentais processadas no Espírito Santo: Composição e aproveitamento. **Geociências**, v. 40, n. 1, p. 123-136, 2021.

OLIVEIRA, C. N.; RIBEIRO, R. C. C.; QUEIRÓZ, J. P. C. Aplicação de resíduos de mármore na produção de cosméticos. **Série Tecnologia Ambiental**, nº 54; ISSN 0103-7374 - ISBN 978-85-61121-58-7; 40 p; Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2010.



PUGET, F. P.; NUNES, E.; TOMAS, I. de J. O. Utilização dos finos residuais do corte de granito como carga de sabão em pasta/Use of residual fines from granite cut as soap load in paste. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 3, p. 15218-15226, 2020.

RESENDE, A. V. et al. Protocolo de avaliação agrônômica de rochas e produtos derivados como fontes de nutrientes às plantas ou condicionadores de solo. Embrapa Milho e Sorgo-Documents (INFOTECA-E), 2012.

RIBEIRO, L. DA S. et al. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fontes do nutriente para as plantas solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 891-897, 2010.

RIBEIRO, R. C. C.; CARANASSIOS, A.; MORANI, B. M. Utilização de resíduos oriundos do corte de mármore como carga na indústria de papel. Rio de Janeiro. **Série Tecnologia Ambiental**, nº 70; ISSN 0103-7374 - ISBN 978-85-8261-025-1. 33 p; Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2014.

RIBEIRO, R. C. da C. et al. Utilização de rejeitos de rochas ornamentais em misturas asfálticas. **Série Tecnologia Mineral**. Nº 87; ISSN 0103-7382 ISBN 978-85-61121-13-6. 40 p; Rio de Janeiro: CETEM, 2007.

ROSH INDUSTRIAL. Tear Multifio. 2013. Serra, ES. 19 p. Disponível em: http://rosh.ind.br/arquivos/Tear_Multifio.pdf. Acesso em: 12 de setembro de 2022.

SANT'ANA, M. A. K.; GADIOLI, M. C. B. Estudo da microestrutura de cerâmicas incorporadas com resíduos de rochas ornamentais proveniente do tear multifio. **XXVII JIC e III JIDTI**. CETEM. 2019.

SANTOS, E. S. **Resíduos da Lavra e do Beneficiamento de Rochas Ornamentais como Potencial Remineralizador do Solo**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre, p. 104. 2022.

SANTOS, J. G. et al. Caracterização da lama abrasiva gerada nos processos de beneficiamento do granito: Um estudo de caso na granfugi localizado em Campina Grande - PB. São Carlos. 2010. XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção.

SILVA, A. A. A. da. Gestão de Resíduos na Indústria de Rochas Ornamentais, com Enfoque para a Lama Abrasiva. **VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão**. Agosto, 2011. ISSN 1984-9354



SILVA, R. F. D. et al. Produção de mudas de *Eucalyptus grandis* em substratos orgânicos alternativos. **Ciência Florestal**, v. 24, n. 3, p. 609-619, 2014.

SILVEIRA, L. L. L.; VIDAL, F. W. H.; SOUZA, J. C. Beneficiamento de rochas ornamentais. In: **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. Cap.7, p.329-398.

SIMON, E. D. T. et al. Caracterização Física e Química de Substratos Alternativos para Produção de Mudas. **Revista da Jornada da Pós-Graduação e Pesquisa-Congrega Urcamp**, p. 187-197, 2016.

SIMSEK, C. et al. The assessment of the impacts of a marble waste site on water and sediment quality in a river system. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 14, n. 11, p. 1013-1023, 2005.

VIERA, V. S. et al. Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo - Mapa de Potencialidades. **Série Rochas e Minerais Industriais**, nº 32. ISBN: 978-65-5664-110-2. Belo Horizonte: CPRM, 2021. 91p.

VIDAL, F. W. H. et al. Pré-viabilidade econômica para o uso do Bege Bahia como carga em compostos poliméricos. **Série Estudos e Documentos**. ISSN 0103-6319. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015. 36p.



Capítulo

3

Avaliação da qualidade da água em bacias hidrográficas sob influência de atividades agropecuárias

Viviane dos Santos Marques¹

Taís da Silva Lopes²

Vagner Tebaldi de Queiroz³

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: viviane.marques@ufes.br

² Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: tais.s.lopes@ufes.br

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: vagner.queiroz@ufes.br



1. INTRODUÇÃO

A água é a substância mais abundante no planeta e considerada um recurso natural indispensável para a vida humana, ao meio ambiente e a manutenção da biodiversidade, possuindo um papel fundamental e estratégico para o desenvolvimento econômico e socioambiental (ROCHA *et al.* 2019). No entanto, sua disponibilidade e qualidade se encontram ameaçadas devido às ações antrópicas ocasionadas pelo desenvolvimento populacional, urbano, industrial e atividades agropecuárias (REIS; FIGUR 2017; VALE, 2020).

Devido ao caráter solvente e a capacidade de transportar partículas, a água incorpora a si diversas impurezas, definindo assim sua qualidade. Desse modo, a qualidade das águas superficiais pode ser influenciada por diversos fatores e, dentre eles, estão o clima, a cobertura vegetal, a topografia, a geologia, bem como o tipo, o uso e o manejo do solo, tornando-se reflexo das ações antrópicas (ROCHA; CABRAL; BRAGA, 2014; SANTOS *et al.* 2018). Nesse sentido, embora a água seja um elemento renovável, é urgente a manutenção, conservação e preservação das fontes desse recurso, em virtude de sua possível escassez e consequências sobre o meio ambiente.

As bacias hidrográficas são caracterizadas como unidade de planejamento e gestão por integrar vários elementos como solo, água, vegetação e fauna. A qualidade das águas está relacionada à transformação do ambiente em equilíbrio com a forma de ocupação do solo, não se restringindo à pureza (CARVALHO *et al.* 2020). A agropecuária exerce grande impacto na alteração da qualidade de recursos hídricos, devido ao acúmulo de matéria orgânica e inorgânica. Esses compostos são decorrentes, principalmente, do manejo inadequado de resíduos da produção animal e de uso inadequado do solo, que favorece a erosão e transporte de nutrientes (ROCHA *et al.* 2019).

Em áreas de atividade agropecuária, há o uso intensivo fertilizantes e defensivos agrícolas, fármacos para a manutenção da saúde animal, além da falta de tratamento dos dejetos animais e humanos. Desta forma, os sedimentos e poluentes podem ser facilmente carregados durante as chuvas para os corpos d'água. Além disso, a formação de pastagem diminui a diversidade vegetal e



empobrece o solo de nutrientes, alterando os processos naturais do ecossistema aquático (BARBOSA; FILHO, 2018; ROCHA *et al.* 2019).

No Brasil, a Resolução nº 357/2005, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), é a legislação vigente sobre a qualidade das águas superficiais, dispondo da classificação das águas bem como das diretrizes para o enquadramento de seu uso.

A Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) estabelece como um de seus fundamentos que a gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas, os quais possuem diferentes requisitos de qualidade. As águas com maior qualidade permitem a existência de usos mais exigentes, enquanto águas com pior qualidade permitem apenas os usos menos exigentes (ANA, 2022).

Os crescentes impactos ambientais sobre os recursos hídricos mostram a importância do monitoramento ambiental das características físico-químicas e microbiológicas da água, o qual permite identificar e quantificar as variáveis que se correlacionam com as alterações ocorridas na bacia, sejam essas de origem antrópica ou natural. Avaliar a qualidade da água é uma ferramenta importante na gestão dessas unidades, fornecendo subsídios para preservação e possíveis intervenções, no sentido de conservar esse recurso natural (DANELON; DA LUZ NETTO; RODRIGUES, 2012; VILAÇA *et al.* 2009).

Como forma de sintetizar as informações obtidas a partir dos diversos parâmetros determinados nas legislações que classificam e enquadram os corpos d'água, foram elaborados diferentes índices, dentre eles o Índice de Qualidade das Águas (IQA). Sendo assim, para um contexto específico de uma bacia hidrográfica é possível projetar um IQA considerando somente as variáveis que mais impactam aquela área em um determinado momento (ÁGUAS *et al.* 2020; DROSE *et al.* 2020; MAIA; SILVA; LIBÂNIO 2019).

Neste sentido, esta revisão tem por objetivo apresentar parâmetros físico-químicos e microbiológicos de grande importância a serem avaliados em bacias hidrográficas que sofrem constantes influências do setor agropecuário, de forma a auxiliar no estabelecimento de um índice que melhor representa a qualidade da água, de acordo com as particularidades de cada ambiente.



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A alteração da qualidade da água

A natureza vem sofrendo grandes transformações ao longo da trajetória e ocupação humana, onde o desenvolvimento econômico, industrial e urbano tem causado diversos impactos no meio ambiente. Diante disso, os altos índices de poluição e contaminação dos recursos hídricos afetam a qualidade da água e de vida da população, além de estar diretamente relacionada às atividades econômicas (FERREIRA *et al.* 2012; GONÇALVES *et al.* 2011).

O desenvolvimento econômico provoca uma demanda por volumes de água maiores, por conseguinte, há a necessidade de águas em condições de qualidade específicas para os diversos usos (LOPES *et al.* 2020). Nesse sentido, o termo qualidade da água se relaciona com os objetivos de uso atribuídos aos corpos d'água, possibilitando classificação de níveis de tolerância aos parâmetros analisados que variam conforme a sua finalidade (ABREU; CUNHA, 2015; CECCONELLO; CENTENO; GUEDES, 2018).

Águas de determinada área possuem características físicas e químicas próprias, estando passíveis de alterações. Ou seja, a qualidade dessas águas reflete o processo de uso e ocupação ao qual estão sujeitas. Ainda que as condições naturais de uma bacia hidrográfica estejam em equilíbrio, a qualidade da água pode variar devido as interações entre os ecossistemas (ABREU; CUNHA, 2015; POLETO, 2014; REIS, FIGUR 2017).

Segundo Cruz *et al.* (2013), devido ao desenvolvimento das atividades produtivas as ações antrópicas de uso e ocupação em uma bacia hidrográfica podem acarretar diversos impactos, como a erosão hídrica, consequência da exposição do solo devido à retirada da cobertura vegetal. Desse modo, o fluxo de água superficial pode transportar partículas do solo, causando dificuldade de infiltração, escoamento e lixiviação superficial, bem como o assoreamento dos corpos hídricos.

Nesse sentido, os vários processos que controlam a qualidade da água de uma bacia hidrográfica fazem parte de um equilíbrio frágil, onde qualquer alteração de ordem física, química ou climática podem modificar a sua qualidade (CARVALHO; GIRÃO; CABRAL, 2017; GIRÃO; CORRÊA, 2015).



2.2. Variáveis físico-químicas e microbiológicas para qualidade da água

A avaliação da qualidade da água realizada pelas organizações públicas e entidades privadas é de fundamental importância na gestão dos recursos hídricos. Os indicadores ambientais, representados por parâmetros físico-químicos e microbiológicos, são instrumentos amplamente utilizados para o monitoramento da qualidade das águas e gestão das bacias hidrográficas. Eles permitem a identificação e quantificação de fenômenos relevantes, possibilitando a avaliação e previsão de possíveis impactos ambientais (AUBERT *et al.* 2013; HEINK; KOWARIK, 2010).

Desse modo, Tucci e Beltrame (2001) e Von Sperling, (2007) apontam que a qualidade da água pode ser avaliada pelas características físicas, químicas e biológicas associada ao tipo de uso destinado a esse recurso, pois uma água pode ser considerada de boa qualidade para uma determinada finalidade e não apresentar qualidade satisfatória para outras, devido aos limites aceitáveis de cada substância presente.

A qualidade da água pode ser representada por intermédio de diversos parâmetros que traduzem suas características. Sendo assim, no estudo dos recursos hídricos são avaliados parâmetros preconizados pela legislação, sendo alguns deles a temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), turbidez, oxigênio dissolvido (OD), demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO), nitrogênio total, fósforo total, sólidos totais, coliformes termotolerantes, entre outros (CETESB, 2022; VON SPERLING, 2007; ZHANG *et al.* 2010).

O monitoramento destes parâmetros normalmente envolve coletas no local e análise laboratorial das amostras para teste dos indicadores de qualidade. A análise desses parâmetros permite uma medição precisa dentro de um corpo d'água, mas apenas em pontos discretos, sendo necessário associá-lo à variabilidade espacial e sazonal da área estudada, para que além de conhecer a situação desses corpos hídricos mediante os impactos, seja possível estabelecer e promover as ações de controle e melhoria da qualidade ambiental (PINHEIRO; RIBEIRO, 2020; PORTO; PORTO, 2008; VALE, 2020).

Compreender cada parâmetro monitorado, a inter-relação entre eles e a influência que eles exercem no ambiente, é de suma importância para interpretar alterações de qualidade da água e implicações futuras.



2.2.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

2.2.1.1 Temperatura

A temperatura é a medida da intensidade de calor da água e pode ser alterada por diversos fatores, como a transferência de calor através da radiação, condução ou convecção entre a atmosfera e o solo, bem como pelo despejo de efluentes industriais ou águas de resfriamento (VON SPERLING, 2014). Além disso, a latitude, altitude, estação do ano e período do dia também influenciam diretamente na variação da temperatura de um corpo hídrico (CETESB, 2022).

Essa variável exerce grande influência sobre os demais parâmetros, além da relação com o desenvolvimento de organismos aquáticos (FIRMINO, 2018). Nesse sentido, a temperatura é determinante no direcionamento das reações que afetam os processos químicos, físicos e biológicos dos corpos d'água. O aumento da temperatura causa uma diminuição nas concentrações de oxigênio dissolvido, aumento do gás carbônico, alterando também o pH, viscosidade, dentre outras propriedades (ESTEVES, 2011; VON SPERLING, 2014).

2.2.1.2 Transparência ou turbidez

A transparência da coluna d'água é um dos indicadores ambientais de qualidade das águas que revela, de alguns centímetros até dezenas de metros, a visibilidade. Do ponto de vista óptico, caracteriza-se como o oposto da turbidez. Sua interpretação é realizada através de um disco branco com 20 a 30 cm de diâmetro, denominado disco de Secchi, considerado uma ferramenta básica, além de antiga, utilizada pelos limnologistas em todo o mundo (PALMA *et al.* 2017).

A turbidez representa o grau de interferência à passagem da luz na água, tendo como fonte os sólidos em suspensão de origem natural, como as partículas em suspensão de rocha, areia, silte, algas e minerais; ou antropogênica, como despejos domésticos e industriais e a erosão, conferindo uma aparência turva à água (VON SPERLING, 2014). Estudos de Singh, Malika e Sinha (2005) e Tucci (2002) apontam que além das atividades ligadas ao manejo do solo, intervenções na vegetação e nas estradas também são fontes potenciais de turbidez.

De acordo com Von Sperling (2014), quando é de origem natural a turbidez não representa grande impacto, no entanto, pode servir de abrigo para microrganismos



patogênicos, trazendo riscos ao ecossistema e ao consumo. Já quando esta é de origem antropogênica, pode estar associada a microrganismos patogênicos, além de compostos tóxicos. A unidade de medida mais utilizada para mensurar este parâmetro é a UNT (ou NTU em inglês), que é Unidade Nefelométrica de Turbidez.

De forma geral, valores elevados de turbidez prejudicam a fotossíntese da vegetação, levando a diminuição do oxigênio dissolvido, influenciando diretamente nas comunidades aquáticas (CETESB, 2022). Ainda, quando sedimentadas (afundam), partículas sólidas suspensas que estavam interferindo na transparência da água, podem formar bancos de lodo onde a digestão anaeróbia leva à formação de gases metano e gás carbônico, além de nitrogênio gasoso e do gás sulfídrico, que é malcheiroso (MARQUES, 2007).

2.2.1.3 Sólidos Totais

O parâmetro de sólidos totais possui comportamento semelhante ao da turbidez, seu valor reflete a condição local, aumentando conforme o grau de interferência natural ou antropogênica. A produção de sólidos pode resultar dos processos erosivos (desagregação, transporte e sedimentação) do entorno da bacia hidrográfica, ou do lançamento de efluentes (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2018).

Por definição, os sólidos totais referem-se à matéria suspensa e dissolvida na água, que permanecem como resíduo após o processo de evaporação, em estufa, sob temperaturas entre 103 °C a 105 °C (EATON, 2005; MATOS, 2012). Os sólidos podem ser classificados conforme o tamanho das partículas (sólidos em suspensão e dissolvidos) e com relação à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos).

A análise da quantidade de sólidos na água é importante na caracterização das águas residuárias, e classificação de sua utilização de acordo com o uso, assim como no controle dos procedimentos a serem empregados no tratamento da água para abastecimento humano (PEREIRA, 2004).

Como previsto na legislação, o valor máximo esperado de sólidos totais, para águas de Classes I, II e III é de 500 mg/L, sendo considerada satisfatória para o uso doméstico e para agropecuária. Atenção especial deve ser dada para águas de irrigação, uma vez que excesso de sólidos dissolvidos pode levar a graves problemas de salinização do solo (CONAMA, 2005).



Águas com alto teor de sólidos dissolvidos totais não são convenientes para o uso, qualquer que seja. Quando apresenta valores acima de 1000 mg/L pode conter minerais que lhe conferem um sabor desagradável, tornando-a inadequada para diversos usos (GLORIA; HORN; HILGEMANN, 2017).

Quando em excesso, os sólidos causam alteração nas condições de luminosidade, interferindo diretamente no metabolismo de organismos autótrofos, por conta da dificuldade para a realização da fotossíntese; e nos organismos heterótrofos que dependem do oxigênio produzido. A presença de sólidos dissolvidos além de estar correlacionado diretamente com a cor e turbidez, também se relaciona com a condutividade elétrica da água. Ademais, pode contribuir para processos de sedimentação, acúmulo de lodo no fundo, e assoreamento, gerando o aumento do risco de enchentes em decorrência da diminuição da calha do rio (NOGUEIRA; COSTA; PEREIRA, 2015; OLIVEIRA; QUEIROZ, 2018).

2.2.2. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

2.2.2.1 pH

O potencial hidrogeniônico se refere à concentração de íons hidrogênio em solução e indica a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. O pH do meio aquático pode ser alterado de maneira natural devido a diversos fatores, tais como a dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese e de forma antropogênica pelo despejo de efluentes domésticos e industriais (VON SPERLING 2014).

A importância do pH reflete diretamente aos ecossistemas naturais, em razão dos efeitos sobre a fisiologia de diversas espécies. Indiretamente, os efeitos de pH podem determinar condições que contribuem para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados, enquanto outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes (CETESB, 2009; REIS; FIGUR, 2017).

No tratamento de água este parâmetro exerce grande importância nas etapas de coagulação, desinfecção, controle da corrosividade. Altas concentrações de íons hidrogênio podem causar problemas nas tubulações e afetar a vida aquática. Além disso, na sua utilização para atividades agrícolas é fundamental monitorar o pH da água, pois este parâmetro é determinante para a nutrição das plantas e a eficácia da aplicação dos defensivos agrícolas (LOPES, 2016; VON SPERLING, 2014).



2.2.2.2 Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido (OD) é essencial para manutenção da vida aquática. Além disso, a quantidade de OD disponível se relaciona diretamente com a capacidade de autodepuração de rios e lagos, pela ação de microrganismos na oxidação da matéria orgânica. Ou seja, além de ser fonte para desenvolvimento de organismos aeróbios aquáticos, é também um parâmetro de grande importância na identificação de impactos ambientais, como a eutrofização, devido à poluição dos corpos d'água com matéria orgânica enriquecida com minerais e nutrientes que induzem o crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas, tornando a água com uma aparência turva (CETESB, 2009; REIS; FIGUR, 2017).

As suas fontes naturais são as trocas gasosas da superfície da água com a atmosfera, e o processo de fotossíntese dos seres autotróficos. Uma fonte de oxigênio alternativa é a utilização de aeradores artificiais, que promovem a movimentação da água e facilitam as trocas gasosas. A solubilidade do oxigênio sofre influência da altitude e temperatura, quando os valores encontrados forem superiores ao determinado pela legislação há um indicativo da presença de algas; por outro lado, valores inferiores são indicativo da presença de matéria orgânica por efluentes (ESTEVES, 2011; VON SPERLING, 2014).

Os níveis de OD se reduzem por interferência da oxidação de elementos metálicos, bem como pela respiração de organismos aquáticos. Dessa forma, o equilíbrio diário é alterado pelos processos de fotossíntese, respiração e decomposição, observando-se, normalmente, baixas concentrações pela manhã (consumo pela respiração noturna) e aumentando ao longo de dias ensolarados (produção pela fotossíntese) (VON SPERLING, 2014). Já o processo de decomposição pode ser monitorado utilizando um parâmetro chamado DBO, ou demanda bioquímica de oxigênio.

2.2.2.3 Demanda Bioquímica e Química de Oxigênio (DBO e DQO)

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) representa o teor de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica presente no ambiente aquático, por meio da decomposição de microrganismos aeróbios. Ela representa o potencial de poluição de um determinado despejo frente ao seu consumo de oxigênio daquele corpo hídrico (CARVALHO *et al.* 2020 MANOEL; SANT'ANNA, 2019; VON SPERLING, 2014).



Esse parâmetro é definido pela medição do OD presente em uma amostra no momento inicial, e novamente após cinco dias da amostra mantida incubada a 20 °C. O teor requerido para oxidar a matéria orgânica presente em um volume fixo de amostra é dado pela diferença entre o teor inicial de OD do primeiro dia e após o quinto dia (CETESB, 2009; PEREIRA, 2004).

O aumento dos valores de DBO em um corpo hídrico é indicativo de despejos de origem predominantemente orgânica. A presença de um alto teor de matéria orgânica pode levar ao esgotamento do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática, além disso, pode produzir odores e sabores desagradáveis nas águas. É considerado um parâmetro imprescindível nos estudos de autodepuração dos cursos d'água e composição dos índices de qualidade dos mesmos (CETESB, 2022; COSTA *et al.* 2021; VON SPERLING, 2014).

Já a Demanda Química de Oxigênio (DQO) indica a concentração de oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não, em meio ácido e condições energéticas por ação de um agente químico oxidante forte. A principal vantagem da DQO é a rapidez, podendo ser avaliada em pouco mais de duas horas, enquanto a DBO leva cinco dias (ALBUQUERQUE *et al.* 2009).

Os valores da DQO são normalmente maiores que os da DBO nas análises de qualidade da água. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água pode ser atribuído aos despejos de origem industrial (CETESB, 2022). A relação DQO/DBO, por sua vez, permite a definição do melhor processo de tratamento das águas, no caso de efluentes. Desse modo, quando a relação DQO/DBO é baixa, significa que a fração biodegradável é elevada, indicando a utilização de tratamento biológico, por outro lado, se a relação DQO/DBO é elevada, o tratamento físico-químico é indicado (COSTA *et al.* 2021).

2.2.2.4 Nitrogênio

O nitrogênio é considerado o gás mais abundante na atmosfera terrestre. Sua molécula apresenta diversas formas e estados de oxidação, que são resultantes dos processos bioquímicos de seu ciclo. Por tanto, é reciclado por plantas e animais (LIBÂNEO, 2010).

Von Sperling (2014) classifica as formas de nitrogênio em orgânico particulado ou detritos (bactérias, zooplâncton, fitoplâncton e peixes), orgânico



dissolvido (aminoácidos, peptídeos ou substâncias polares) provenientes de organismos envelhecidos ou mortos e, por fim, nitrogênio inorgânico. No meio aquático, é encontrado na forma de nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), nitrogênio orgânico dissolvido e em suspensão, nitrogênio molecular (N_2), amônia livre (não ionizada) (NH_3) e ionizada (NH_4^+).

O nitrogênio é reciclado através da biosfera, atmosfera e geosfera por intermédio de cinco processos fundamentais, sendo eles a fixação; absorção (crescimento dos organismos); mineralização (amonificação); nitrificação e desnitrificação. Os microorganismos, em particular as bactérias, possuem um papel importante nos processos de transformação no nitrogênio, uma vez que são capazes de “fixar” o N_2 da atmosfera e torná-lo disponível para as plantas. No processo de fixação, que ocorre na nitrificação, parte da NH_4^+ produzida no processo de decomposição é convertida (oxidada) à nitrato através das bactérias quimioautotróficas, dentre as quais destacam-se as Nitrosomonas (bactérias oxidantes de NH_4^+ a NO_2^-) e as Nitrobacter (bactérias oxidantes de NO_2^- a NO_3^-) (KUBTZA, 2006; ALVIM, 2012).

A amônia em sua forma não ionizada apresenta alta toxicidade aos organismos aquáticos em função da sua capacidade de difusão através da membrana epitelial. Quando na forma de hidroxilamina, metabólito secundário de processos de desnitrificação, sua detecção é dificultada (ESTEVES, 2011). Alto teor de nitrogênio pode indicar poluição orgânica, como esgotos domésticos e fertilizantes. Além disso, a oxidação desse elemento pode provocar o consumo de oxigênio dissolvido nas águas (LOPES, 2016). O nitrato não traz grandes problemas de toxicidade para animais aquáticos, porém em sistemas fechados de aquicultura este íon pode ocorrer em elevadas concentrações e tornar-se potencialmente tóxico devido ao seu efeito sobre a osmorregulação e transporte de oxigênio dos animais (ARANA, 2004).

Embora a fixação biológica ainda seja a principal fonte de nitrogênio nos corpos d'água no Brasil, a intensificação da agricultura, agropecuária, excesso de fertilizantes, queima de biomassa, poluição industrial e emissão de gases podem contribuir muito para o aumento de nitrogênio disponível, provocando efeitos prejudiciais à saúde e ao ambiente (ALVIM, 2012).



2.2.2.5 Fósforo

Nas águas o elemento fósforo pode ser encontrado nas formas de fósforo orgânico, ortofosfato e polifosfatos, dependendo do pH do meio. Entre valores de pH de 5 a 8 predominam H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , sendo esta última a mais comum. As formas de ortofosfato (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4) estão mais disponíveis para o metabolismo biológico por não necessitarem de conversão (CETESB, 2009; VON SPERLING, 2014).

Nutrientes como fósforo e nitrogênio são excretados em grandes quantidades em ambientes aquáticos por organismos consumidores e assimilados rapidamente por algas e bactérias. Além disso, também são facilmente absorvidos por organismos como fitoplâncton e zooplâncton (ESTEVES, 2011).

O uso excessivo desse elemento em fertilizantes agrícolas pode sofrer lixiviação e aumentar sua concentração nos recursos hídricos. Altas concentrações, favorecem o crescimento excessivo de algas, podendo ocasionar a eutrofização dessas áreas. Por outro lado, as características naturais de baixa concentração desse elemento tornam essa variável um bom indicador de manejo adequado do solo (PEREIRA, 2004; VON SPERLING, 2014).

O fósforo aparece, principalmente, através da presença de esgotos sanitários. Ambientes lênticos (águas paradas) sofrem mais consequências com altas concentrações deste nutriente, enquanto ambientes lóticos (água corrente), só é possível encontrá-lo quando há altas descargas de efluente doméstico. A matéria orgânica fecal e os detergentes em pó empregados em larga escala doméstica constituem a principal fonte (LOPES, 2016; TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008).

2.2.2.6 Alcalinidade

A alcalinidade indica a concentração total de bases na água, é expressa principalmente pelo componente CaCO_3 e os íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^- . Tem como origem natural a decomposição de rochas, o CO_2 atmosférico e a decomposição da matéria orgânica que reage com a água, sendo um indicativo de águas residuárias domésticas nos corpos d'água (MATOS, 2012; VON SPERLING, 2014).

Concentrações abaixo de 20 mgL^{-1} de CaCO_3 possuem baixo poder tamponante para a acidez, enquanto na faixa de 20 a 300 mgL^{-1} de CaCO_3 estão em



condição ideal como agente tamponante para acidez (CETESB, 2009). Por isso, a alcalinidade é um parâmetro diretamente relacionado ao pH, cujo monitoramento torna-se necessário de acordo com utilização do ambiente as margens da bacia hidrográfica. Um exemplo é a presença de curral de bovinocultura de leite, cuja matéria orgânica proveniente das fezes pode ir para os rios, promovendo alteração das características naturais das bases da água.

2.2.2.7 Dureza

A dureza da água expressa a concentração de cátions como cálcio, magnésio, ferro e manganês em solução. Quando em ambientes supersaturados ou com elevadas temperaturas, esses elementos reagem com os ânions presentes na água e precipitam. As fontes podem ser naturais, tais como dissolução de rochas calcárias ou antropogênicas, como o lançamento de efluentes residenciais, indústrias ou da mineração (VON SPERLING, 2014).

As águas podem ser classificadas em moles, duras ou moderadas. Ambientes com pH próximo ao neutro apresentam águas com características moles, enquanto ambientes com pH superiores a 7 apresentam águas duras. As águas classificadas como moles apresentam concentrações de CaCO_3 superiores a 75 mg L^{-1} , enquanto aquelas que contém 150 mg L^{-1} a 300 mg L^{-1} são duras (ESTEVEZ, 2011; VON SPERLING, 2014). Ou seja, dureza, alcalinidade e pH são parâmetros que estão diretamente associados entre si, e de fundamental importância para o monitoramento da qualidade da água.

2.2.3. CARACTERÍSTICAS MICROBIOLÓGICAS

2.2.3.1 Coliformes Termotolerantes

O grupo de microrganismos contaminantes das águas naturais se subdivide em coliformes totais e termotolerantes. Os coliformes são bacilos gram-negativos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, não formadores de esporos, oxidase-negativos, capazes de se desenvolver na presença de sais biliares ou agentes tensoativos que fermentam a lactose com produção de ácido, aldeído e gás a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, entre 24 e 48 horas, e que podem apresentar atividade da enzima β -galactosidase (BRASIL, 2004; BRASIL, 2011).



Os coliformes termotolerantes são um indicativo importante da contaminação das águas por material fecal humano e de animais endotérmicos. Esse grupo também pode estar presente em solos, plantas e outras matrizes. A bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*), bactéria pertencente à família Enterobacteriaceae, caracterizada pela atividade da enzima β -glicuronidase, é a única espécie desse grupo que possui o intestino humano e de animais homeotérmicos como habitat exclusivo (BRASIL, 2004, BRASIL 2011; VON SPERLING, 2014).

Nas águas utilizadas para fins agropecuários, é de fundamental importância o monitoramento desse parâmetro, para evitar contaminações nas culturas e solos que trazem riscos à saúde das populações (RODRIGUES *et al.* 2020).

2.3. RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005 E ÍNDICES DE QUALIDADE DAS ÁGUAS (IQA's)

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) é quem classifica as águas e estabelece diretrizes para o seu enquadramento com base na sua utilização. Em 2005, foi definida a resolução Nº 357, que classificou os corpos hídricos em: doce, salgada e salobra. A água doce, por sua vez, é dividida em cinco categorias. A classe especial é a que possui melhor qualidade da água e usos mais restritivos. Em ordem decrescente de qualidade, há as classes especial, I, II, III até a IV (CONAMA, 2005).

De acordo com esse enquadramento, as classes especial, I, II e III podem ser utilizadas para consumo humano após tratamentos específicos. Para utilização das demais atividades, como proteção das comunidades aquáticas são recomendadas as classes I e II, enquanto para agropecuária, a classe varia de acordo com a exploração, sendo necessário uso da classe I para irrigação de hortaliças e frutas (rente ao solo) que sejam ingeridas cruas, sem remoção de película; da classe II para a irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, parque e jardins que haja contato direto, e aquicultura e pesca e; da classe III à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, pesca amadora, e dessedentação de animais (CONAMA, 2005).

Estas classes são definidas por limites estabelecidos para os parâmetros de análise de águas. Desta forma, o monitoramento ambiental é um instrumento importante de avaliação e diagnóstico dos recursos hídricos, a fim de verificar sua



vulnerabilidade frente às ações antrópicas e respaldar medidas de planejamento, controle, recuperação, preservação e conservação das áreas estudadas, além de auxiliar na definição de políticas ambientais (AUBERT *et al.* 2013; CARVALHO *et al.*, 2017). Ambientes ocupados por agricultura e pecuária, por exemplo, estão sujeitos a potenciais impactos, necessitando avaliar a médio e longo prazo sua influência na qualidade das águas dos corpos hídricos de entorno (LOMBA *et al.*, 2017; SALES *et al.* 2020). Até porque o próprio setor agropecuário é dependente de determinado nível de qualidade.

As características da água variam de acordo com o espaço e tempo, gerando muitas informações correlacionadas, que formar bancos de dados enormes, que muitas vezes não são bem aproveitados e ou organizados para a devida interpretação e análise. Uma forma simples de apresentação destes resultados, que permite a interpretação pelo público em geral, é o desenvolvimento de índices capazes de sintetizar o volume de dados analíticos por meio de uma única expressão numérica. Dessa forma, o entendimento sobre a situação dos recursos hídricos se torna mais fácil, sendo esta uma vantagem da sua utilização (BERTOSSO *et al.*, 2013; CARVALHO *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2020).

Dentre os diversos índices de qualidade de água já propostos, o IQA-NSF (*National Sanitation Foundation*) é o mais utilizado no país. Este sofreu algumas adaptações e consiste em uma média ponderada, na qual o resultado de múltiplos parâmetros monitorados é representado em um único valor. Este índice permite a avaliação das águas em diversos pontos ao longo do tempo, sendo possível realizar uma comparação com outras áreas em diferentes regiões (CETESB, 2022; LOPES; MAGALHÃES JUNIOR, 2010).

O IQA representa a avaliação de vários parâmetros, levando em consideração a ponderação e importância de cada um deles. Conforme o valor numérico que recebe, este índice indica a adequação da água para abastecimento humano ou o emprego para outros fins menos exigentes, como a geração de energia elétrica ou a dessedentação animal, por exemplo (CETESB, 2022). O cálculo fornece a determinação da qualidade das águas brutas, indicada em uma escala que varia de 0 a 100, onde 0 a 19 é péssima; 20 a 36 é ruim; 37 a 51 aceitável; 52 a 79 é boa; e 80 a 100 considera-se ótima. Essa escala foi desenvolvida para avaliar a qualidade das águas e seus respectivos usos. A faixa de classificação pode mudar conforme a



normatização adotada por cada Estado. No Espírito Santo utiliza-se a classificação adaptada pela CETESB (ANA, 2022; CETESB, 2022).

Nessa perspectiva, frente à diversidade de características dos ecossistemas, é difícil estabelecer uma única variável como indicador padrão da qualidade das águas. Sendo assim, é importante ressaltar que não existe um único IQA, sendo possível projetá-lo para um contexto específico de determinado corpo hídrico, considerando somente as variáveis mais significativas e que afetam aquela área num determinado tempo e espaço (GARDIMAN JUNIOR, 2012; MENEZES, 2010).

Os métodos utilizados para o desenvolvimento destes índices são baseados em diferentes modelos matemáticos a fim de que o IQA seja o mais próximo da qualidade real de uma determinada área. Para isso é importante especificar e detalhar os objetivos dessa elaboração, em relação à composição deste índice, normatização dos dados, a escolha da equação e dos pesos de cada variável (ÁGUAS *et al.*, 2020; ANDRADE *et al.* 2008; DROSE *et al.* 2020; GARDIMAN JUNIOR, 2012; GUEDES *et al.* 2012; SINGH; MALIKA; SINHA, 2005).

Sendo assim, através do comparativo entre os resultados das análises com os valores padrões estabelecidos podem-se avaliar a qualidade da água, conforme a classe de enquadramento daquele corpo hídrico. No entanto, a avaliação da qualidade da água utilizando o IQA não permite verificar a distância da situação do curso hídrico em relação ao enquadramento vigente (COSTA, 2016).

Nesse sentido, pesquisadores da Subcomissão Técnica de Qualidade da Água do Canadá desenvolveram, em 1997, o *Canadian Council of Ministers of the Environmental Water Quality Index* (CCME WQI), traduzido como Índice de Conformidade ao Enquadramento (ICE), baseado na comparação dos resultados do monitoramento com os padrões de qualidade da água preconizados pela legislação (CCME, 2006; OLIVEIRA *et al.* 2018; SILVA, 2017).

Essa metodologia não especifica quais parâmetros devem ser adotados para o cálculo do ICE, entretanto, são necessárias no mínimo quatro variáveis de qualidade da água e mais de quatro dados de monitoramento anual. Os parâmetros mais utilizados para avaliação do grau de poluição de bacias hidrográficas, cujas águas poderão ser destinadas às atividades agropecuárias, com enquadramento na classe II, como irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, por exemplo, são



turbidez, pH, DBO_5 e coliformes termotolerantes. Este índice vem sendo utilizado em pesquisas brasileiras e é considerado mais flexível e de fácil aplicação, podendo ser adaptado à realidade da área e aos objetivos de interesse dos gestores do corpo hídrico (COSTA, 2016; OLIVEIRA *et al.* 2018; PINTO *et al.* 2016; SANTOS *et al.* 2018; SILVA, 2017)

É importante ressaltar que as comparações do índice só devem ser feitas quando os objetivos forem os mesmos, comparando entre as mesmas classes, não sendo recomendado comparar índices de diferentes lugares calculados com parâmetros diferentes (ROCHA *et al.* 2018; SILVA, 2017).

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As bacias hidrográficas brasileiras estão cada vez mais impactadas negativamente devido às poluições provenientes das ações antrópicas. Nesse sentido, é de fundamental importância a adoção de práticas conservadoras para o manejo adequado dos corpos d'água. Nesse sentido, faz-se necessário um monitoramento espaço-temporal que indique a situação da qualidade das águas conforme seus tipos de uso, utilizando métodos e escolhendo os parâmetros que considerem a especificidade de cada área e as variáveis que mais impactam determinada bacia hidrográfica. A fim de facilitar a interpretação dos dados analisados, o emprego de índices surge como uma ferramenta para avaliar as alterações da qualidade das águas. Estas informações, desde que corretamente monitoradas e analisadas, auxiliam no diagnóstico e tomada de decisões pelos órgãos públicos e privados para a conservação dos recursos hídricos, pois promovem a interpretação de dados ambientais complexos através de informações expostas de forma simples, compreensíveis e úteis.

Além da compreensão dos parâmetros a serem monitorados e índices que auxiliam a interpretação deles; outro ponto não menos importante, que poderia ser explorado, é a forma de coleta/análise dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos para elaboração de banco de dados representativo. A definição dos pontos de coleta, o número de amostras analisadas, e a periodicidade dessas análises são algumas das informações relevantes, que não são padronizadas, e que dificultam a atribuição de índices de qualidade da água.



REFERÊNCIAS

ABREU C. H. M. CUNHA, A. C. D. Qualidade da água em ecossistemas aquáticos tropicais sob impactos ambientais no baixo Rio Japi-AP: Revisão descritiva. **Biota Amazônica**, v. 5, n.2, p. 119–131, 2015.

ÁGUAS, T. de A. et al. Análise multivariada para caracterização da qualidade da água próxima a uma pequena central hidroelétrica. **Revista Eletrônica da Associação dos Geógrafos Brasileiros**, Seção Três Lagoas, v. 1, n. 31, p. 20, 2020.

ALBUQUERQUE, C. G. de. et al. Relação entre os valores de DQO e DBO da estação de tratamento de esgoto de Peixinhos em Olinda-PE. **14º Congresso Nacional de Iniciação Científica - CONIC**, EMESP, São Paulo, 2009.

ALVIM, R. B. **Distribuição de nitrogênio inorgânico e orgânico, e emissões de óxido nitroso nas águas fluviais da bacia hidrográfica do rio Paquequer Teresópolis, Niterói, RJ**. 2012. 71 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2012.

ANA. **Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico**. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2020: informe anual. 169p. Brasília: ANA, 2020.

ANA. **Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. Indicadores de Qualidade**. Disponível em: <<http://pnqa.ana.gov.br/indicadores-introducao.aspx>> Acesso em: 20 ago 2022.

ANDRADE, E. M. et al. Land use effects in groundwater composition of an alluvial aquifer (Trussu River, Brazil) by multivariate techniques, v. 106, n. 2, p. 170-177. **Environmental Research**, 2008.

ARANA, L. V. **Princípios químicos de qualidade da água em aquicultura: uma revisão para peixes e camarões**. 2ª ed. Florianópolis: Editora da UFSC. 231p. 2004.

AUBERT, A. H. et al. Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high- frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 17, p. 1379–1391, 2013.

BARBOSA, L. S.; SILVA FILHO, E. P. Influência do uso e ocupação na qualidade da água no Rio Pirarara, afluente do Rio Machado, Rondônia/Brasil. **Revista Ibero**



Americana de Ciências Ambientais, v.9, n.7, p.320-332, 2018.

BERTOSSI, A. P. A. et al. Seleção e agrupamento de indicadores da qualidade de águas utilizando estatística multivariada. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 34, n. 5, p. 2025–2036, 2013.

BRASIL. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **D.O.U. Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, Brasília, 26 mar 2004.

BRASIL. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **D.O.U. Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, Brasília, 2011.

CARVALHO, A. T. F.; GIRÃO, O. da S.; CABRAL, J. J. da S. P. Efeitos do revestimento de canal e impermeabilização do solo à dinâmica de inundação do Rio Arrombados – PE. **Revista Geociências**, v. 36, n. 1, p. 76-88, 2017.

CARVALHO, L. L. S. et al. Variabilidade espacial e temporal da qualidade da água de poços no perímetro irrigado do Baixo Acaraú - CE. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v.11, n.2, p.1348-1357, 2017.

CARVALHO, L. L. S. et al. Variabilidade espaço-temporal da qualidade das águas subterrâneas em área irrigada no semiárido brasileiro. **Research, Society and Development**, v.9, n.8, 2020.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. **A Sensitivity Analysis of the Canadian Water Quality Index**, 2006. Disponível em: <https://www.ccme.ca/files/Resources/water/water_quality/pn_1355_wqi_sensitivity_analys_is_rpt.pdf>. Acesso em 18 ago 2022.

CECCONELLO, S. T.; CENTENO, L. N.; GUEDES, H. A. S. Índice de qualidade de água modificado pela análise multivariada: estudo de caso do Arroio Pelotas, RS, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, n. 5, p. 973–978, 2018.

CETESB. **COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO**. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo: significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. 44 p. São Paulo: CETESB, 2009.



CETESB. **COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO**. Índice de Qualidade das Águas. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wpcontent/uploads/sites/12/2018/06/Ap%C3%AAndice-D-%C3%8Dndices-de-Qualidadedas-%C3%81guas.pdf>. Acesso em 13 ago 2022.

CONAMA. **CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE**. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e outras providências. **D.O.U. Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, Brasília, 18 mar 2005.

COSTA, H.F. **Monitoramento da qualidade da água e do uso e cobertura da terra na bacia de contribuição da represa de São Pedro, Juiz de Fora (MG) no período de 2005 a 2015**. 2016. 61 f. Manuscrito (TCC) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Juiz de Fora, MG, 2016.

COSTA, K. A. et al. Influência das atividades antrópicas sobre a qualidade da água em lagos urbanos: um estudo de caso. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 19889-19907, 2021.

CRUZ, M. A. S. et al. Caracterização granulométrica e mineralógica dos sedimentos como suporte para análise de contaminação ambiental em nascentes do rio Subaé, Feira de Santana (BA). **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 1, p. 49-62, 2013.

DANELON, J. R. B; DA LUZ NETTO, F. M; RODRIGUES, S. C. Análise do nível de fósforo total, nitrogênio amoniacal e cloretos nas águas do córrego Terra Branca no município de Uberlândia (MG). **Revista Geonorte**, v. 3, n. 4, p. 412-421, 2012.

DROSE, A. et al. Utilização de Métodos Estatísticos Multivariados no Monitoramento da Lagoa Mirim. **Meio Ambiente (Brasil)**, v.2, n.4, p.58-67, 2020.

EATON, A. D. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21 ed. 1569p. Washington: APHA/AWWA/WEF, 2005.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 826 p. 2011.

FERREIRA, E. P. et al. Desafios para a Gestão da Bacia Hidrográfica do Rio Mundaú - Diagnóstico Ambiental de Trechos da Bacia Localizada no Estado de



Alagoas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 8, n. 14, p. 1123-1134, 2012.

FIRMINO, E. F. A. **Qualidade da água e do sedimento de corpos hídricos do município de Alegre, Espírito Santo**. 2018. 145f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, 2018.

GARDIMAN JUNIOR, B. S. **Qualidade da água de microbacias hidrográficas sob atividades silviculturais em Aracruz, ES**. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Programa de Pós Graduação em Ciências Florestais, Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES, 2012.

GIRÃO, O. da S; CORRÊA, A. C. B. Progressos nos estudos de Geomorfologia fluvial urbana ao final do século XX. **Geo UERJ**, n. 26, p. 245-269, 2015.

GLORIA, L. P.; HORN, B. C.; HILGEMANN, M. Avaliação da qualidade da água de bacias hidrográficas através da ferramenta do índice de qualidade da água - IQA. **Revista Caderno Pedagógico**, v. 14, n. 1, p. 103–119, 8 jun. 2017.

GONÇALVES, G. G. G. et al. Determinação da Fragilidade Ambiental de Bacias Hidrográficas. **Revista Floresta**, v. 41, n. 4, 797–808, 2011.

GUEDES, H. A. S. et al. Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba, MG. **Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.5, p.558-563, 2012.

HEINK, U.; KOWARIK, I. What are indicators? On the definition of indicators in ecology and environmental planning. **Ecological Indicators**, v. 10, p. 584–593, 2010.

KUBITZA, F. Sistemas de recirculação: sistemas fechados com tratamento e reuso da água. **Panorama da Aquicultura**, Rio de Janeiro, v.16, n.95, p.15-22, 2006.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3ª.ed. Campinas: Átomo, 494 p. 2010.

LOMBA, A. et al. Making the best of both worlds: Can high-resolution agricultural administrative data support the assessment of High Nature Value farmlands across Europe? **Ecological Indicators**, v.72, p.118-130, 2017.

LOPES, S.M.F. **Influência do uso da terra na qualidade da água em bacias hidrográficas com usos distintos, em Itajaí - GO e Canápolis – MG**. 2016. 229



f. Tese (Doutorado em Geografia) – Programa de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, 2016.

LOPES, E. R. N. et al. Gestão de bacias hidrográficas na perspectiva espacial e socioambiental. **Economía Sociedad yTerritorio**, n. 62, p. 1–23, 2020.

LOPES, F. W. de A.; MAGALHÃES JÚNIOR, A. P. Influência das condições naturais de pH sobre o índice de qualidade das águas (IQA) na bacia do Ribeirão de Carrancas. **Revista Geografias**, p. 134-147, 2010.

MAIA, K. P.; SILVA, G. A. da; LIBÂNIO, M. Aplicação de análise multivariada no estudo da frequência de amostragem e do número de estações de monitoramento de qualidade da água. **Eng Sanit Ambient**, v. 24, n. 5, p. 1013–1025, 2019.

MANOEL, L. de O.; SANT’ANNA, I. B.; CARVALHO, S. L. de. Avaliação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) como parâmetro de poluição na Bacia Hidrográfica do Córrego Caçula – SP. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 15, n. 4, 2019.

MARQUES, M. N. et al. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo. **Química Nova**, v. 30, p. 1171-1178, 2007.

MATOS, A. T. **Qualidade do meio físico ambiental: práticas de laboratório**. Série didática. Viçosa: UFV, 2012.

MENEZES, J. M. **Índices de Qualidade de Água: métodos e aplicabilidade. Manejo e Conservação do Solo e da Água no Contexto de Mudanças Ambientais**. 1 ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, v. 1, p. 325-352, 2010.

NOGUEIRA, F. F.; COSTA, I. A.; PEREIRA, U. A. **Análise de parâmetros físico-químicos da água e do uso e ocupação do solo na sub-bacia do Córrego da Água Branca no município de Nerópolis – Goiás**. 2015. 56 f. Manuscrito (TCC) – Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, 2015.

OLIVEIRA, J. R.; QUEIROZ, T. M. de. Relação sólidos/turbidez no rio Grande Vermelho-MT: afluente do rio Paraguai na cabeceira do Pantanal. In: 7º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Jardim, MS, 2018. **Anais**. Embrapa Informática Agropecuária/INPE, p. 200-209, 2018.



OLIVEIRA, M. de et al. Qualidade da água e índice de conformidade ao enquadramento da represa Dr. João Penido, Juiz de Fora (MG), Brasil. In: *III Simpósio de Recursos Hídricos do Rio Paraíba do Sul*, 2018. **Anais**. São José dos Campos, SP, 2018.

PALMA, J. V. N. et al. Evaluation of Transparency and Ph of Ernestina Power Plant Watershed – Rio Grande Do Sul. **Ciência e Natura**, v. 39, p. 164, 2017.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.

PINHEIRO, J. H. P. A.; RIBEIRO, L. G. Monitoramento de recursos hídricos e parâmetros de qualidade de água em bacias hidrográficas. **Bacias hidrográficas: fundamentos e aplicações**, 2020.

PINTO, C. C. et al. Análise dos Valores do Índice de Conformidade ao Enquadramento no Baixo Rio das Velhas, Situado na Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. **I Simpósio da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco**, Juazeiro, BA, 2016.

POLETO, C. **Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos**. Rio de Janeiro: Interciência. 272 p, 2014.

PORTO, M. F. A.; PORTO, R. L. L. **Gestão de bacias hidrográficas**. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 43–60, 2008.

REIS, J. T.; FIGUR, C. Influência do Uso e Cobertura da Terra nos Parâmetros da Qualidade da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Abaúna, em Getúlio Vargas, RS. **Ciência e Natura**, v. 39, n. 2, p. 352, 2017.

ROCHA, H. M.; CABRAL, J. B. P.; BRAGA, C. C. Avaliação Espaço-Temporal das Águas dos Afluentes do Reservatório da UHE Barra dos Coqueiros/Goiás. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, n. 1, p. 131-142, 2014.

ROCHA, C. H. B. et al. Capacidade de resiliência da Represa de São Pedro, Juiz de Fora (MG), Brasil. **III Simpósio de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul**. **Juiz de Fora**, 2018. Juiz de Fora, MG, 2018.

ROCHA, H. M. et al. Avaliação físico-química e microbiológica das águas da bacia hidrográfica do rio Paraíso Jataí-GO. **Geosul**, v. 34, n. 72, p. 51–74, 25 jul. 2019.



RODRIGUES, J. B. et al. Qualidade da água utilizada na irrigação de produtos orgânicos: o caso de um polo agrícola em Paço Lumiar/MA. **Nature and Conservation**, v. 13, n. 1, p. 16–21, 2020.

SALES, J. M. J. et al. Variabilidade espaço-temporal da qualidade da água em área de agricultura irrigada. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v. 14, n. 3, p. 4071–40854, 2020.

SANTOS, S. A. dos. et al. Qualidade da água na bacia hidrográfica urbana Cancela Tamandaí, Santa Maria/RS. **Sociedade & Natureza**, v. 30, n. 2, p. 23-44, 2018.

SINGH, K. P; MALIKA, A; SINHA, S. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques – a case study. **Analytica chimica acta**, v. 538, p. 355-374, 2005.

SILVA, M. T. L. Adaptação e aplicação do índice de conformidade ao enquadramento (ICE) de cursos d'água. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2017.

TUCCI, C. E. M.; BELTRAME, L. F. S. **Hidrologia: ciência e aplicação**. 2ª ed. Porto Alegre: Editora da Universidade/UFRGS- ABRH, 2001.

TUCCI, C. E. M. **Impactos da variabilidade climática e o Uso do solo sobre os recursos hídricos**. In: Fórum Brasileiro de Mudanças Climáticas – Câmara Temática de Recursos Hídricos, Brasília, 2002.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA TUNDISI, T. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 632 p. 2008.

TUNDISI, J.; MATSUMURA-TUNDISI, T. TUNDISI, J. E. M. Environmental Impact Assessment of reservoir construction: new perspectives for restoration economy, and development: the BeloMonte Power Plant case study. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 3 suppl 1, p. 10–15, 2015.

VALE, R. A. V. do. **Análise de índices de qualidade de água da bacia hidrográfica Apodi- Mossoró. Mossoró/RN**. Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Mestrado em manejo de solo e água. v. 5, n. 1, p. 55, 2020.



VILAÇA, M. F. et al. Bacia hidrográfica como unidade de planejamento e gestão: o estudo de caso do ribeirão Conquista no município de Itaguara - MG. IN: Simpósio Nacional de Geografia Física da Universidade Federal de Viçosa, 2009. **Anais**. Viçosa, MG, 2009.

VON SPERLING, M. **Estudos de modelagem da qualidade da água de rios**. Belo Horizonte:UFMG, v. 7. 452 p. 2007.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4ª ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 472 p. 2014.

ZHANG, Z. et al. Surface water quality and its control in a river with intensive human impacts: a case study of the Xiangjiang River, China. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2483–2490, 2010.



Capítulo

4

Caracterização de biocarvões obtidos por pirólise de resíduos agroindustriais

Ruan de Oliveira Alves¹

Lucas Destefani Paquini²

Phelipe Augusto Carvalho Campos³

Lília Togneri Marconsini⁴

Bruno Regis Lyrio Ferraz⁵

Livia Francisca Araújo Dias⁶

Maria Eduarda de Souza Sacre⁷

Renato Ribeiro Passos⁸

Demetrius Profeti⁹

Luciene Paula Roberto Profeti¹⁰

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: ruan.alves@edu.ufes.br

² Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: lucas.paquini@edu.ufes.br

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: phelipe.campos@edu.ufes.br

⁴ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: lilia.marconsini@edu.ufes.br

⁵ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: bruno.ferraz@ufes.br

⁶ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: livia.f.dias@edu.ufes.br

⁷ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: maria.sacre@edu.ufes.br

⁸ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: renatoribeiropassos@hotmail.com

⁹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: demetrius.profeti@ufes.br

¹⁰ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: luciene.profeti@ufes.br



1. INTRODUÇÃO

A produção agrícola é um dos segmentos que mais gera resíduos no Brasil e o descarte desse material é frequentemente realizado de forma incorreta provocando à contaminação do meio ambiente. Essa contaminação pode ocorrer tanto nos recursos hídricos, causando a degradação da qualidade da água devido ao excesso de matéria orgânica, como na atmosfera devido à emissão de metano (CH_4), o qual contribui para o efeito estufa.

Diferentes formas de reutilização e transformação dessa biomassa podem ser propostas como alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelo excesso dos resíduos no ambiente. Dentre as formas de reaproveitamento desse material, destaca-se a produção de energia (GRUENEWALD *et al.*, 2007), o uso em alimentação animal (NERIS *et al.*, 2019), o uso na adubação orgânica (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002) e o uso como insumo para a produção de novos produtos (GIORCELLI *et al.*, 2019; HOSLETT *et al.*, 2021).

No que concerne à obtenção de novos produtos, a biomassa gerada como resíduo pela agroindústria possui características adequadas para a produção de biocarvão, uma vez que ela é naturalmente renovável, abundante, possui baixo custo e é formada por quantidades consideráveis de lignina e celulose (SON *et al.*, 2016). Conforme definição fornecida pelo IBI (International Biochar Initiative), biocarvão ou *biochar* (termo em inglês) é um material sólido rico em carbono obtido a partir do tratamento térmico da biomassa em condições limitadas de oxigênio (pirólise) (MAJOR, 2010). Durante a pirólise dos resíduos agrícolas, a celulose, a hemicelulose e a lignina presentes na biomassa sofrem reações de despolimerização, fragmentação e de reticulação (*cross-linking*) que resultam em produtos sólidos, líquidos e gasosos. Além do biocarvão (produto sólido), os produtos líquidos formados durante a pirólise consistem no bio-óleo, enquanto que os produtos gasosos são majoritariamente compostos por CO_2 , CO , H_2 e hidrocarbonetos C_1 - C_2 (YANG *et al.*, 2006). Em geral, a porção da biomassa que corresponde à celulose e hemicelulose é responsável pela geração de produtos voláteis e a porção que compreende a lignina contribui para o rendimento em biocarvão.

Nas últimas décadas, o referido material tem se destacado devido ao seu potencial de aplicação nas áreas de tratamento de efluentes (PEREIRA *et al.*, 2019),



purificação da água (HOSLETT *et al.*, 2021), captura de CO₂ (DISSANAYAKE *et al.*, 2020), geração de energia (CUONG *et al.*, 2021), condicionamento de solos (PUSCEDDU *et al.*, 2019), entre outros. No entanto, para determinada finalidade é dependente das características físico-químicas, tais como pH, capacidade de troca iônica, área superficial, volume de poros e grupos funcionais superficiais. Como exemplo, a capacidade do biocarvão em remover poluentes orgânicos e inorgânicos por adsorção depende da área e da quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão (KUMAR *et al.*, 2020). Adicionalmente, para condicionamento de solos, o biocarvão deve possuir consideráveis quantidades de minerais em sua composição (CHIA *et al.*, 2012). O biocarvão mais adequado para a produção de energia é o material que possui maior quantidade de carbono, o que significa maior poder calorífico (DEB MAJUMDER; GHOSH; DE, 2021; WARDANI; PRANOTO; HIMAWANTO, 2018).

Diante do exposto, a utilização do biocarvão apresenta grande potencial benéfico para o meio ambiente, tal como a redução da emissão de CO₂, diminuição da poluição visual e para o setor industrial, agregando valor resíduos como as biomassas ao aplicá-las na produção de novo material (XU *et al.*, 2014). Assim, a proposta desse trabalho é fornecer os aspectos envolvidos na caracterização de biocarvões obtidos da pirólise de biomassa.

1.1. Caracterização do biocarvão

Os biocarvões obtidos a partir da pirólise da biomassa sob concentrações reduzidas de oxigênio podem possuir diferentes propriedades, as quais são conferidas não somente pelo precursor como também pelas condições de síntese. Normalmente, as condições de pirólise são estipuladas no intervalo de temperaturas entre 250 e 900 °C sob atmosfera contendo razões de oxigênio inferiores a 0,25 (CUONG *et al.*, 2021). Nessas condições, durante o processo de carbonização, as substâncias presentes nos precursores sofrem transformações que levam à formação de materiais carbonosos porosos de estrutura não grafitica contendo predominantemente carbono de hibridização sp² (SCHUEPFER *et al.*, 2020). Devido à multiplicidade dos constituintes da biomassa precursora usada no processo de carbonização, também podem ser encontradas na composição do biocarvão, estruturas semelhantes ao grafeno e também ao diamante (YAMAUCHI; KURIMOTO, 2003).



Outros fatores que, associados à composição diversa do material de partida, podem influenciar na estrutura do biocarvão são a temperatura de síntese do mesmo, a taxa de aquecimento e o tempo de residência (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016). Temperaturas mais elevadas produzem materiais com maior organização estrutural, maior porosidade e menor diversidade de grupos funcionais superficiais (PEREIRA *et al.*, 2019). Por outro lado, temperaturas mais baixas conferem maior desordem estrutural, menor área superficial e maior quantidade de grupos funcionais na superfície do biocarvão (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

Diante do exposto, é notório que a aplicação e eficiência do biocarvão nas diferentes áreas, depende de suas características. Assim, é de fundamental importância o conhecimento dessas propriedades proporcionado por diferentes técnicas de caracterização. A seguir serão abordadas as principais técnicas utilizadas para caracterização de biocarvões descritas na literatura recente.

1.1.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e de rápida execução que tem sido utilizada para caracterizar estruturalmente os biocarvões. As informações obtidas por essa técnica de espectroscopia vibracional permitem inferir acerca do grau de ordem/desordem estrutural e tamanho de cristalito do biocarvão. O principal objetivo dessa análise é determinar as propriedades físicas e químicas do biocarvão em função das condições de síntese, principalmente, da temperatura de pirólise (XU *et al.*, 2020). Através desse controle é possível obter materiais mais resistentes mecanicamente bem como materiais menos susceptíveis à oxidação (LIU *et al.*, 2020).

O espectro de Raman típico de biocarvão apresenta duas principais bandas características, denominadas bandas D e G, localizadas próximas a 1350 cm^{-1} e entre $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, respectivamente (BERNARD *et al.*, 2010). Essas duas bandas correspondem às vibrações no plano das ligações sp^2 em cadeias de carbono com defeitos estruturais (banda D) e em cadeias com estrutura grafitica (banda G) (GUIZANI *et al.*, 2017). Através do monitoramento da razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) do espectro de Raman obtém-se o índice de grafitação, o qual aumenta conforme a temperatura de pirólise também aumenta.



Outro parâmetro que pode ser estimado com a espectroscopia Raman é o tamanho de partícula (L_a), o qual é inversamente proporcional à razão I_D/I_G (JAWHARI; ROID; CASADO, 1995).

Estudos realizados por Guizani *et al.* (2017) mostraram a correlação linear existente entre os valores de I_D/I_G com a temperatura de pirólise da biomassa do processamento de faia. Os autores comprovaram que os valores de I_D/I_G variaram de 0,76 (500 °C) a 1,2 (1400 °C), indicando o aumento da condensação de pequenas estruturas amorfas compostas de anéis aromáticos, gerando estruturas maiores e com maior ordenação. Além disso, os autores também observaram que esse mecanismo de condensação das pequenas estruturas aromáticas implica na perda dos heteroátomos H e O em fase gasosa, modificando a estrutura química do material conforme a temperatura aumenta. Assim, foi possível também estabelecer a correlação entre a razão I_D/I_G com a razão (O-H)/C.

Em outro estudo, Liu *et al.* (2020) investigaram as propriedades de biocarvões preparados a partir de cascas de amendoim, bambu, serragem, bagaço de cana de açúcar e algas marinhas pirolisados a 500 °C. Os autores observaram que os valores da razão I_D/I_G e cristalinidade sofreram influência da composição química da biomassa precursora, principalmente em relação à presença de compostos inorgânicos.

Além dos estudos supracitados, demais estudos encontrados na literatura que utilizam a espectroscopia Raman para caracterizar biocarvão sintetizados a partir de diferentes biomassas estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Referências que abordam caracterização por espectroscopia Raman de biocarvões oriundos de diferentes biomassas.

Biomassa	Temperatura de pirólise (°C)	Referência
palha de trigo e palha de linho	400-550	(AZARGOHAR et al., 2014)
palha de arroz e casca de arroz	250-800	(XU et al., 2020)
lascas de madeira (lariço)	300-650	(PUSCEDDU et al., 2019)
resíduos de miscanthus	650-750	(GIORCELLI et al., 2019)
bagaço de cana	400-800	(MENDONÇA et al., 2017)

Fonte: Autoria própria (2022).



1.1.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Enquanto que a espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional que caracteriza o biocarvão quanto à sua estrutura, a espectroscopia de FTIR é uma espectroscopia vibracional mais adequada para investigar os aspectos da química molecular do biocarvão e caracterizar os grupos funcionais superficiais do material. Um espectro de FTIR típico de biocarvão pode possuir picos referentes as vibrações de ligações C-H ($3020-3050\text{ cm}^{-1}$), C=O de grupos carbonílicos ou carboxílicos ($1692-1697\text{ cm}^{-1}$), C=C de grupos aromáticos ($1570-1586\text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_2$ de grupos alifáticos ($1420-1448\text{ cm}^{-1}$), C-O-C ou -OH de álcoois ($1029-1165\text{ cm}^{-1}$) e C-H de grupos aromáticos ($748-876\text{ cm}^{-1}$) (CHIA *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2020). O perfil do espectro de FTIR de biocarvões sintetizados em temperaturas mais elevadas (acima de $650\text{ }^\circ\text{C}$) indica a perda dos grupos funcionais e assume o perfil de um material grafitico, o qual apresenta uma linha contínua com um aumento da linha de base.

A maioria dos estudos de caracterização de biocarvões por FTIR visam identificar as mudanças químicas causadas pelo aumento da temperatura de pirólise da biomassa, bem como identificar a influência da natureza química da biomassa na composição final do biocarvão. Um exemplo dessa abordagem está contido no estudo desenvolvido por Liu *et al.* (2015), onde espectros de FTIR de diferentes biomassas foram comparados aos espectros dos biocarvões derivados. Biomassas precursoras como casca de amêndoas, cascas de noz pecan e cascas de sementes de algodão foram analisadas e o principal pico de absorção em 1026 cm^{-1} , o qual é referente ao estiramento simétrico da ligação C-O da lignina, celulose e hemicelulose, foi detectado em todas as biomassas. Conforme ocorreu a evolução do tratamento térmico, os picos característicos das biomassas foram suprimidos e novos picos de absorção surgiram, indicando a transformação química e a formação da estrutura de biocarvões. Contudo, ocorreram diferenças significativas nos espectros dos biocarvões produzidos, as quais estão relacionadas à natureza da biomassa precursora. Além disso, os autores elaboraram um algoritmo envolvendo os picos de absorção característicos presentes na região de $1750-1500\text{ cm}^{-1}$ que descrevem a conversão da biomassa em biocarvão.



Em um estudo semelhante ao descrito anteriormente, Nanda *et al.* (2013) analisaram biomassas de palha de trigo, capim *Phleum pratense* e resíduo de pinus e seus respectivos biocarvões. Os autores observaram, através dos espectros de FTIR, a perda de determinados grupos funcionais presentes nas biomassas conforme aumentou-se a temperatura de pirólise. Contudo, a transformação química variou com a temperatura em função da espécie carbonizada. Na Tabela 2 estão citados alguns trabalhos adicionais que caracterizaram biocarvões pela técnica de FTIR.

Tabela 2 – Referências que abordam caracterização por FTIR de biocarvões oriundos de diferentes biomassas.

Biomassa	Temperatura de pirólise (°C)	Referência
resíduos de milho	450	(LEE et al., 2010)
serragem de seringueira	450 e 850	(GHANI et al., 2013)
caule de feijão e bambu	400-600	(SAHOO et al., 2021)
resíduos de tâmaras	550	(SALEM et al., 2021)
hastes de girassol e sementes de cereja	300-750	(JANU et al., 2021)

Fonte: Autoria própria (2022).

1.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica estratégica para determinar a estrutura e cristalinidade de biocarvões, complementando os dados obtidos por espectroscopia Raman. Cristais podem ser definidos como arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional (BLEICHER; SASAKI, 2000). Assim, um padrão de difração é único para cada tipo de cristal, sendo possível descobrir a composição de materiais e identificá-los. Ainda, o fenômeno de difração é observado apenas em estruturas cuja rede cristalina possui alta regularidade, diferentemente dos materiais amorfos. Entretanto, os biocarvões vão ter proporções diferentes de carbono amorfo e cristalino, ou seja, alguns são mais ordenados do que outros.

De maneira geral, os difratogramas oriundos de análises de biocarvões apresentam-se de maneira que tragam informações que indicam se o tratamento térmico da biomassa produziu biocarvões cristalinos, ou até nanocristalino; ou



materiais amorfos, através da presença de picos agudos de difração ou picos menos definidos, respectivamente (MACHADO *et al.*, 2013; YAASHIKAA *et al.*, 2020). Os picos de difração característicos de biocarvões correspondem a um pequeno número de fases cristalinas e semicristalinas. Assim, os picos estão localizados essencialmente em 2θ igual a $23-26^\circ$, sendo indicativos de uma estrutura constituída pelas fases de carbono amorfo por consequente dominância de estruturas aromáticas, como as da celulose; bem como, em 2θ igual a $43,5^\circ$, atribuído à formação de uma estrutura turboestrática pertencente aos cristalitos de carbono contidos na estrutura do biocarvão, característicos de alguns minerais como Na, Mg, Al, Ca, Fe, Si e Mn, não condensáveis durante a pirólise, podendo ser oriundo das cinzas do material (NANDA *et al.*, 2013).

Almeida *et al.* (2021) preparou um biocarvão oriundo de sementes de açaí em duas condições de síntese diferentes, a $400\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e a $600\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, ambos ativados com K_2CO_3 e caracterizados por meio da técnica de DRX, encontrando dois picos característicos, sendo próximos a 24° e 45° , indicativos de uma estrutura turboestrática gráfica constituída pelas fases amorfa e grafitica, respectivamente. Assim como no estudo de Islam *et al.* (2021), onde verificam-se os mesmo picos esperados, mas por se tratar de um biocarvão da casca de arroz ativado com FeO_3 entre $600-800\text{ }^\circ\text{C}$, existem alguns picos adicionais, como em 33° e $62,5^\circ$ nas formas de Fe_3O_4 . Já Beltrame *et al.* (2018), trabalhou com amostras de biocarvão ativado de folhas das plantas de abacaxi que foram preparadas por ativação química com H_3PO_4 , onde também é possível identificar um pico largo a 26° , que é característico da estrutura de carbono aromática desordenada, e o pico a $43,4^\circ$ do carbono grafitico ou organizado.

Desse modo, as mudanças estruturais da superfície de um biocarvão e, portanto, as intensidades de seus picos, também são influenciadas pela temperatura de pirólise no momento de síntese do material e eventuais processos de ativações, mas que tendem a diminuir conforme a temperatura do processo vai aumentando, indicando que os componentes inorgânicos foram bem cristalizados durante o processo de pirólise a baixa temperatura (AHMAD *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2013). Logo, isso faz com que o difratograma tenha um caráter distintivo de um material amorfo (SHAABAN *et al.*, 2013). No entanto, os difratogramas de diferentes matérias-primas na mesma temperatura de pirólise não mostraram diferença significativa entre si (GAI *et al.*, 2014).



1.1.4. DETERMINAÇÃO DE ÁREA E POROSIDADE POR FISISSORÇÃO DE N_2 (MÉTODO DA ISOTERMA DE BRUNAUER – EMMETT – TELLER (BET))

A investigação de isotermas de adsorção física de gases como, por exemplo, Nitrogênio, Argônio e Dióxido de Carbono, é considerada essencial para o desenvolvimento de metodologias confiáveis e precisas de análise de área superficial, bem como na estimativa do tamanho e distribuição de poros em materiais adsorventes carbonosos (PEIGNEY *et al.*, 2001). Acerca dessas considerações, Brunauer, Emmett e Teller (1938) desenvolveram um modelo de isoterma para prever o comportamento de adsorção de gases em superfícies porosas, sob condições de baixa temperatura.

Estudos desenvolvidos por Sigmud *et al.* (2017), relatam que biocarvões apresentam naturalmente complicações significativas na fase de desgaseificação, uma vez que mudanças estruturais podem ocorrer com a aplicação de metodologias padrão desenvolvidas para carvões ativos comerciais (THOMMES *et al.*, 2015). Além disso, A obtenção da isoterma se torna também uma etapa desafiadora, pois a estrutura complexa dos poros aliada as condições de baixa temperatura, podem ocasionar tempos de equilíbrio prolongados em virtude da limitação difusional (JAGIELLO *et al.*, 2015). Assim, ajustes corretos nos parâmetros como, por exemplo, a escolha de um tempo de equilíbrio e faixa de pressão relativa (p/p_0) apropriados, são essenciais para que uma análise sob real condição de equilíbrio seja, de fato, alcançada (ÍLAY *et al.*, 2020; JAGIELLO *et al.*, 2015; THOMMES *et al.*, 2015). Outra característica específica das isotermas BET de biocarvões é a presença do fenômeno de histerese aberta na curva. Essa condição é atribuída, na maioria dos casos, ao estado de não-equilíbrio do sistema e geralmente ignorada durante a caracterização superficial de biocarvões (CZERW; BARAN; ZAREBSKA, 2017). Na literatura, verifica-se diversos trabalhos que relatam a aplicação do modelo de BET por fisissorção de N_2 para determinação de área e porosidade de biocarvões. A Tabela 3 permite melhor verificar trabalhos que trazem informações pertinentes à área e tamanho de poros em biocarvões, oriundos de diversas fontes.



Tabela 3 – Trabalhos relatados na literatura que abordam a determinação de área superficial e porosidade de materiais carbonosos pelo método de BET em sistemas de fisissorção de N_2 a baixa temperatura

Biomassa	Temperatura de pirolise (°C)	Área ($m^2 g^{-1}$)	Tamanho de poro (nm)	Referência
<i>Resíduo da colheita de tomate</i>	700	90,420	25,000	(İLAY et al., 2020)
	400	8,300	9,850	
<i>Cascas de arroz</i>	500	45,00	5,369	(MAZIARKA et al., 2021)
	700	233,4	2,350	
	900	79,70	2,195	
<i>Resíduo de cogumelo Shitake</i>	400	3,400	10,910	(CHEN et al., 2022)
	600	156,10	2,430	
	800	312,40	2,350	
<i>Cascas de cacau</i>	800	342,0	2,790	(TSAI et al., 2020)
<i>Resíduos de biodigestor anaeróbio</i>	800	101,90	3,040	(HUNG et al., 2017)

Fonte: Autoria própria (2022).

Estudos conduzidos por İlay *et al.* (2020), permitiram investigar as propriedades de biocarvões preparados a partir de resíduos agrícolas de tomate e pirolisados a 700°C. Os autores constataram pela análise de BET uma área superficial de 90,420 $m^2 g^{-1}$ e um diâmetro de poro médio de 25 nm, conferindo ao material a característica de mesoporoso. Um outro estudo desenvolvido por Maziarka *et al.* (2021), relata que biocarvões oriundos de biomassa de cascas de arroz, pirolisados em temperaturas de 400, 500, 700 e 900°C, apresentaram uma grande variabilidade nos valores de área superficial e diâmetro médio de poros. Com isso, constatou-se que a condição ótima de síntese foi sob a temperatura de 700°C, contando com uma área de 233,4 $m^2 g^{-1}$ e um diâmetro médio de poro de 2,350 nm. Em temperatura de 900°C, os autores constataram uma queda substancial no valor de área do material, o qual os mesmos atribuem à alterações estruturais profundas ocasionadas pela condição brusca adotada (aumento no teor de cinzas), pelo biocarvão de palha de arroz ser um material frágil, meso/microporoso e de fácil ruptura (MAZIARKA *et al.*, 2021).



Em outro estudo, desenvolvido por Chen *et al.* (2022), é possível constatar o preparo e aplicação de biocarvões provenientes do resíduo de cogumelo Shitake, nas temperaturas de 400, 600 e 800°C. Os dados obtidos com a análise superficial evidenciaram áreas, calculadas pelo método BET, variando entre 3,400 – 312,40 m² g⁻¹. Tendo em vista esse comportamento, os autores abordam que o aumento significativo na microporosidade do material, em condições de síntese de 800°C, é a chave para se compreender o aumento de a_{BET} com a temperatura; uma vez que experimentalmente foi constatado que o tamanho médio de poro no material foi reduzido de 10,910 nm em 400°C para 2,350 nm a 800°C (CHEN *et al.*, 2022) the spent mushroom compost (SMC. Ainda, estudos conduzidos por Tsai *et al.* (2020), evidenciaram o preparo e caracterização de biocarvões provenientes de resíduos de cascas de cacau, em uma temperatura de pirólise de 800°C. Neste trabalho foi obtido uma área de 342,0 m² g⁻¹, enquanto o tamanho médio de poro no valor de 2,790 nm, evidenciou uma estrutura majoritariamente mesoporosa. Os autores atribuem essa característica à presença do elevado conteúdo inorgânico na biomassa de partida, a qual potencialmente dificultou a formação de estruturas microporosas mais refinadas e numerosas durante a pirólise (TSAI *et al.*, 2020). De modo geral, em todos os estudos verificados, constatou-se que a temperatura de pirólise foi o fator fundamental para a formação de materiais de elevada porosidade e, área superficial. Temperaturas na faixa de 700 – 800°C garantiram menores tamanhos de poro, estando esses dentro de uma distribuição de variou entre 2,00 a 3,00 nm. Por outro lado, nos casos em que a pirólise foi conduzida em condições mais brandas, poros de maiores dimensões foram verificados. Em relação a área superficial, verificou-se valores elevados de área em condições bruscas de pirólise. De acordo com Peigney *et al.* (2001), a ação da temperatura sobre a elevação da área superficial do adsorvente pode ser corroborada com o aumento no número de poros ocasionado pela ruptura das estruturas carbonicas nas regiões mais externas ao *bulk* do material.

A partir das informações apresentadas, é possível afirmar que metodologias baseadas no modelo de BET e aplicadas a biocarvões são essenciais para a constatação de importantes informações acerca das características superficiais desses adsorventes. Contudo, o uso da técnica exige certa cautela, uma vez que a escolha dos parâmetros é fator decisivo para que resultados confiáveis sejam obtidos e que o tempo de análise seja otimizado.



1.1.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica destrutiva que permite observar a decomposição térmica de materiais. Nesta técnica são monitoradas as variações de massas de determinado material em função de uma faixa de temperatura ou de tempo, sob condições atmosféricas controladas (ESCALANTE *et al.*, 2022). Conforme apontado por Xiang *et al.* (2022), o TGA está entre as técnicas mais utilizadas para estudar a cinética de degradação térmica dos materiais lignocelulósicos. Na literatura, diversos trabalhos reportam a aplicação da análise termogravimétrica com o intuito de validar a degradação de diferentes biomassas de resíduos agroindustriais e também auxiliar na temperatura ideal para o processo de pirólise. A Tabela 4, apresenta uma breve revisão sobre algumas matérias-primas estudadas entre os anos de 2015 e 2022.

Conforme o trabalho executado por Mohammed *et al.* (2022), observou-se que a termogravimetria da palha de milho apontou um fator médio de frequência e energia de ativação de aproximadamente $1,41 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$ e $149,39 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na pesquisa comparativa das misturas de carvão betuminoso com dois subprodutos da indústria de café, sendo elas: borra de café e casca de café, obteve-se como melhor desempenho de combustão o carvão combinado com a borra de café, possuindo índices de ignição e combustão semelhantes aos do pellets de madeira (GARCIA; EJIM; LIU, 2022). No estudo da decomposição térmica da semente de guaraná em atmosfera de N_2 ou oxidante, verificou-se a ocorrência dos fenômenos de desidratação, pirólise oxidativa e carbonização em diferentes taxas de aquecimento (LOPES; PEREIRA; TANNOUS, 2018). Em sua pesquisa Ninduangdee *et al.* (2015) concluiu que o cacho vazio de dendê apresentou reatividade térmica e de combustão substancialmente maior em comparação com a casca de palmito, devido às menores temperaturas de ignição e queima, além de possuir menor energia de ativação. O comportamento de combustão da microalga marinha, *Spirulina platensis*, gerou um perfil com três estágios de degradação térmica durante o aumento da temperatura ambiente até 1000°C , sendo constituída por três componentes principais: carboidratos, proteínas e lipídios (SUKARNI, 2020).



Tabela 4 - Trabalhos relatados na literatura que dispõe sobre a aplicação da técnica de termogravimétrica para a análise de diferentes biomassas de origem agroindustrial.

Tipo de matéria-prima	Condições de operação				
	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temp. final (°C)	Massa da amostra (mg)	Gás	Referência
Carvão betuminoso + borra de café	10	950	10	Ar atmosférico	(GARCIA; EJIM; LIU, 2022)
Carvão betuminoso + casca de café					
Carvão betuminoso + pellets de madeira					
Palha de milho	5, 10 e 15	850	7	O ₂	(MOHAMMED et al., 2022)
Cacho de frutos vazios de dendê	10, 20, 30 e 40	900	15	Ar Seco	(NINDUANGDEE et al., 2015)
Casca de palmito					
Semente de guaraná	5, 10 e 15	899,15	11,00	N ₂	(LOPES; PEREIRA; TANNOUS, 2018)
			10,69		
Microalgas marinhas Spirulina platensis	10, 20 e 40	1000	10	Atmosfera Oxidante	(SUKARNI, 2020)
Palha de arroz	5, 10 e 15	700	5	N ₂	(KONGKAEW; PRUKSAKIT; PATUMSAWAD, 2015)
				Ar Sintético	
Palha de cana-de-açúcar	2,5, 5 e 10	900	3,1	Ar Sintético	(RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2018)

Fonte: Autoria própria (2022).



1.1.6. PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

A análise experimental conhecida como pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) de um biocarvão é um importante parâmetro interfacial para entender o comportamento de adsorção de um material, utilizado amplamente nas caracterizações de biocarvões. Neste é observado o comportamento de ionização de uma superfície, no qual, segundo Giacomini *et al.* (2017), substâncias anfotéricas possuem carga superficial neutra, ou seja, o mesmo número de grupos amina catiônicos e carboxila aniônicos. O pH_{PCZ} de biocarvões depende do processo de síntese, natureza da estrutura cristalina, grau de hidratação da superfície e presença de impurezas (GULICOVSKI; ČEROVIĆ; MILONJIĆ, 2008). Este é um parâmetro muito usado para estabelecer a faixa de pH na qual deverá ser efetuada a etapa de impregnação durante processos adsortivos.

A realização do experimento de ponto de carga zero ocorre por contato entre o biocarvão e uma solução aquosa de pH ajustado. A metodologia mais empregada para realizar tal medição é baseada no método proposto por Regalbuto e Robles (2004), denominado “experimento dos 11 pontos”, onde são usadas soluções com variação de pH de 2 à 12. Uma determinada massa de biocarvão é pesada para cada amostra de pH entre os onze pontos. Então o biocarvão é adicionado em um frasco, referente para cada amostra, que contém solução ácida ou alcalina em diferentes concentrações de pH, passando em seguida por agitação em uma faixa de tempo. O valor de pH obtido a partir deste procedimento é registrado como pH final.

Em soluções em que o pH se apresenta menor do que o pH do ponto de carga zero ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), a superfície do material é protonada, isto é, carregada positivamente, e favorece a adsorção de espécies aniônicas. No entanto, se o valor de pH da solução se apresentar maior que o obtido do ponto de carga zero ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), a superfície se encontra desprotonada com carga negativa, o que favorece a adsorção de espécies catiônicas (NATH *et al.*, 2021).

Um estudo realizado por Nath *et al.* (2021) foi-se utilizado um adsorvente promissor preparado por revestimento de biopolímero a partir da mucilagem de quiabo (*Abelmoschus esculentus L.*) na superfície de biocarvão derivado de serragem, que teve por objetivo remover azul de metileno (AM) da água. O ponto de carga zero, nas investigações sobre a caracterização da superfície, obtido da



amostra de biocarvão tratado pelo revestimento de mucilagem de quiabo foi de 7,95 enquanto que, na amostra de biocarvão sem tal tratamento o ponto de carga zero foi de 4,80. Inferindo assim que o revestimento do biocarvão, derivado de serragem, com biopolímero alterou significativamente o comportamento da superfície ao notar o aumento do pH_{PCZ} para um valor ainda maior.

Outro estudo semelhante sobre caracterizações de biocarvões, desta feita, do biocarvão da palha de trigo também para adsorção do AM, Liu *et al.* (2012) apontaram que o pH_{PCZ} se apresentou em 7,8 e que a solução com pH entre 8 e 9 obteve melhor resultado para quantidade adsorvida do corante (AM).

2. Considerações Finais

Conforme exposto, diferentes formas de reutilização e transformação de biomassas podem ser propostas como alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelo excesso dos resíduos no ambiente. Com isso, a aplicação dessas biomassas para a produção de biocarvões se torna essencial para que os impactos ambientais causados pelo ineficiente gerenciamento de resíduos sólidos possam ser de fato mitigados. De modo geral, biocarvões são constituídos como produtos sólidos de um tratamento térmico conhecido como pirólise ou carbonização. Além de produzir biocarvões, o referido tratamento também é capaz de originar outros produtos como, por exemplo, bio-óleos e gases. A disponibilidade dos produtos de pirólise depende de diversos fatores, tais como a temperatura de operação, rampa de aquecimento do forno pirolítico e tempo de residência. No que concerne a aplicação desses materiais, diversos trabalhos relatam uma ampla gama de aplicações para os biocarvões. Corriqueiramente, a aplicação como adsorventes e condicionadores de solo tem se mostrado crescente nos últimos anos. Além da ampla aplicabilidade, diversas técnicas tem sido usadas com o intuito de caracterizar biocarvões oriundos de resíduos agroindustriais, permitindo-se melhor conhecer as propriedades estruturais, morfológicas, elementares, superficiais, bem como comportamento eletrostático e disponibilidade de grupos funcionais superficiais. Isto posto, técnicas como, por exemplo, Espectroscopia Raman, FTIR, DRX, BET, TG/DTG e pH_{PCZ} são essenciais para a constatação das propriedades enunciadas. Ademais, o estudo acerca das caracterizações de



materiais carbonosos é importante uma vez que este permite melhor orientar a aplicação do material às suas características, o que por sua vez garante otimizações consideráveis nas diversas etapas de gerenciamento residuário. Outro fator de destaque no contexto das caracterizações está na possibilidade de se validar tratamentos de modulação de biocarvões pós síntese, o que garante um produto final adequado à aplicação almejada e com características atraentes e conhecidas. A partir disso, o emprego de técnicas de caracterização de biocarvões é essencial e contribui para o desenvolvimento de metodologias mais viáveis e eficazes para a produção de materiais eficientes para dada aplicação. Sob ponto de vista ambiental, o conhecimento acerca das propriedades iniciais da biomassa, bem como de seu produto de valor agregado (biocarvão), permite elaborar planos mais incisivos para o gerenciamento adequado e destinação de resíduos sólidos orgânicos de origem agrícola.

Referências

AHMAD, M. *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.

AZARGOHAR, R. *et al.* Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. **Fuel**, v. 125, p. 90–100, 2014.

BELTRAME, K. K. *et al.* Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 64–71, 2018.

BERNARD, S. *et al.* XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. **Carbon**, v. 48, n. 9, p. 2506–2516, 2010.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-X em cristais. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1–20, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.



CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S. DE; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, v. 20, n. 4, p. 533–535, 2002.

CHEN, W.-S. *et al.* Production of Highly Porous Biochar Materials from Spent Mushroom Composts. **Horticulturae**, v. 8, n. 46, p. 1-12, 2022.

CHIA, C. H. *et al.* Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM–EDX. **Vibrational Spectroscopy**, v. 62, p. 248–257, 2012.

CUONG, D. V. *et al.* A critical review on biochar-based engineered hierarchical porous carbon for capacitive charge storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111029, 2021.

CZERW, K.; BARAN, P.; ZARĘBSKA, K. Application of the stretched exponential equation to sorption of mine gases and sorption induced swelling of bituminous coal. **International Journal of Coal Geology**, v. 173, p. 76–83, 2017.

DEB MAJUMDER, S.; GHOSH, A.; DE, S. Experimental Investigation of briquettes formed from various sources of biochar mixed with cow dung as alternate source of energy – A West Bengal study. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 7996–8001, 2021.

DISSANAYAKE, P. D. *et al.* Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, p. 109582, 2020.

ESCALANTE, J. *et al.* Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 169, p. 112914, 2022.

GAI, X. *et al.* Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. **PLOS ONE**, v. 9, n. 12, p. e113888, 2014.

GARCIA, E.; EJIM, I. F.; LIU, H. Thermogravimetric analysis of co-combustion of a bituminous coal and coffee industry by-products. **Thermochemica Acta**, v. 715, p. 179296, 2022.

GHANI, W. A. W. A. K. *et al.* Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18–24, 2013.



GIACOMINI, F. *et al.* Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Matéria**, v. 22, n. 2, p.1-9, 2017.

GIORCELLI, M. *et al.* Analysis of biochar with different pyrolysis temperatures used as filler in epoxy resin composites. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 466–471, 2019.

GRUENEWALD, H. *et al.* Agroforestry systems for the production of woody biomass for energy transformation purposes. **Ecological Engineering**, v. 29, n. 4, p. 319–328, 2007.

GUIZANI, C. *et al.* New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis. **Carbon**, v. 119, p. 519–521, 2017.

GULICOVSKI, J. J.; ČEROVIĆ, L. S.; MILONJIĆ, S. K. Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 23, n. 6, p. 615–619, 2008.

HOSLETT, J. *et al.* The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material. **Science of The Total Environment**, v. 751, p. 141755, 2021.

HUNG, C.-Y. *et al.* Characterization of biochar prepared from biogas digestate. **Waste Management**, v. 66, p. 53–60, 2017.

İLAY, R. *et al.* Grain size-induced changes in carbon and nitrogen concentrations and characteristics of tomato harvest residue biochar. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 9, p. 3917–3926, 2020.

ISLAM, T. *et al.* Synthesis of Rice Husk-Derived Magnetic Biochar Through Liquefaction to Adsorb Anionic and Cationic Dyes from Aqueous Solutions. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 46, n. 1, p. 233–246, 2021.

JAGIELLO, J. *et al.* Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N₂ and CO₂. **Carbon**, v. 91, p. 330–337, set. 2015.

JANU, R. *et al.* Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. **Carbon Resources Conversion**, v. 4, p. 36–46, 2021.



JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1561–1565, 1995.

JOSEPH, S. D. *et al.* An investigation into the reactions of biochar in soil. **Soil Research**, v. 48, n. 7, p. 501-515, 2010.

KONGKAEW, N.; PRUKSAKIT, W.; PATUMSAWAD, S. Thermogravimetric Kinetic Analysis of the Pyrolysis of Rice Straw. **Energy Procedia**, v. 79, p. 663–670, 2015.

KUMAR, A. *et al.* Sorption of volatile organic compounds on non-activated biochar. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122469, 2020.

LEE, J. W. *et al.* Characterization of Biochars Produced from Cornstovers for Soil Amendment. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 20, p. 7970–7974, 2010.

LIU, G. *et al.* Effects of feedstock and inherent mineral components on oxidation resistance of biochars. **Science of The Total Environment**, v. 726, p. 138672, 2020.

LIU, Y. *et al.* Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. **Desalination and Water Treatment**, v. 46, n. 1–3, p. 115–123, 2012.

LIU, Y.; HE, Z.; UCHIMIYA, M. Comparison of Biochar Formation from Various Agricultural By-Products Using FTIR Spectroscopy. **Modern Applied Science**, v. 9, n. 4, p. 246-253, 2015.

LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 294–302, 2018.

MACHADO, A. DA S. *et al.* Study of coal, char and coke fines structures and their proportions in the off-gas blast furnace samples by X-ray diffraction. **Fuel**, v. 114, p. 224–228, 2013.

MAJOR, J. Soil improvement from application of biochar. **IBI Research Summaries**, v. 8, p. 1-4, 2010.



MAZIARKA, P. *et al.* Do you BET on routine? The reliability of N₂ physisorption for the quantitative assessment of biochar's surface area. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, p. 129234, 2021.

MENDONÇA, F. G. DE *et al.* Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 28–33, 2017.

MOHAMMED, I. Y. *et al.* Bioenergy potential of millet chaff via thermogravimetric analysis and combustion process simulation using Aspen Plus. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 3, p. 100046, 2022.

NANDA, S. *et al.* Characterization of North American Lignocellulosic Biomass and Biochars in Terms of their Candidacy for Alternate Renewable Fuels. **BioEnergy Research**, v. 6, n. 2, p. 663–677, 2013.

NATH, H. *et al.* Removal of methylene blue from water using okra (*Abelmoschus esculentus* L.) mucilage modified biochar. **Bioresource Technology Reports**, v. 14, p. 100689, 2021.

NERIS, J. B. *et al.* Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404–420, 2019.

NINDUANGDEE, P. *et al.* Thermogravimetric Studies of Oil Palm Empty Fruit Bunch and Palm Kernel Shell: TG/DTG Analysis and Modeling. **Energy Procedia**, v. 79, p. 453–458, 2015.

PEIGNEY, A. *et al.* Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 39, n. 4, p. 507–514, 2001.

PEREIRA, N. A. *et al.* Gonadal pathogenicity of an infectious bronchitis virus strain from the Massachusetts genotype. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 50, n. 1, p. 313–320, 2019.

PUSCEDDU, E. *et al.* Chemical-physical analysis and exfoliation of biochar-carbon matter: from agriculture soil improver to starting material for advanced nanotechnologies. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, p. 115612, 2019.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois, Chicago**, p. 13 p., 2004.



RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Drying and thermal decomposition kinetics of sugarcane straw by nonisothermal thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 264, p. 131–139, 2018.

SAHOO, S. S. *et al.* Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 3, p. 100101, 2021.

SALEM, I. BEN *et al.* Date palm waste pyrolysis into biochar for carbon dioxide adsorption. **Energy Reports**, v. 7, p. 152–159, 2021.

SCHUEPFER, D. B. *et al.* Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 161, p. 359–372, 2020.

SHAABAN, A. *et al.* Characterization of Biochar Derived from Rubber Wood Sawdust through Slow Pyrolysis on Surface Porosities and Functional Groups. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 365–371, 2013.

SON, H. K. *et al.* Electrothermal adsorption and desorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 27–34, 2016.

SUKARNI, S. Thermogravimetric analysis of the combustion of marine microalgae *Spirulina platensis* and its blend with synthetic waste. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04902, 2020.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.

TSAI *et al.* Enhancing the Pore Properties and Adsorption Performance of Cocoa Pod Husk (CPH)-Derived Biochars via Post-Acid Treatment. **Processes**, v. 8, n. 2, p. 144, 2020.

WARDANI, S.; PRANOTO; HIMAWANTO, D. A. Kinetic parameters and calorific value of biochar from mahogany (*Swietenia macrophylla* King) wood pyrolysis with heating rate and final temperature variations. **AIP Conference Proceedings**, v. 2049, n. 1, p. 020034, 2018.



XIANG, A. *et al.* On the utility of thermogravimetric analysis for exploring the kinetics of thermal degradation of lignins. **Bioresource Technology Reports**, v. 20, p. 101214, 2022.

XU, J. *et al.* Raman spectroscopy of biochar from the pyrolysis of three typical Chinese biomasses: A novel method for rapidly evaluating the biochar property. **Energy**, v. 202, p. 117644, 2020.

XU, X. *et al.* Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biochar. **RSC Advances**, v. 4, n. 85, p. 44930–44937, 2014.

YAASHIKAA, P. R. *et al.* A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. **Biotechnology Reports**, v. 28, p.570, 2020.

YAMAUCHI, S.; KURIMOTO, Y. Raman spectroscopic study on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar: temperature dependence of Raman parameters. **Journal of Wood Science**, v. 49, n. 3, p. 235–240, 2003.

YANG, H. *et al.* In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 1, p. 388–393, 2006.

ZHENG, H. *et al.* Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 463–471, 2013.



Capítulo

5

Biocarvões de resíduos agrícolas aplicados na remoção de pesticidas

Phelipe Augusto Carvalho Campos¹

Viviane dos Santos Marques²

João Guilherme Fraga Breciani³

Ruan de Oliveira Alves⁴

Lucas Destefani Paquini⁵

Lívia Togneri Marconsini⁶

Lívia Francisca Araújo Dias⁷

Maria Eduarda de Souza Sacre⁸

Bruno Regis Lyrio Ferraz⁹

Demetrius Profeti¹⁰

Luciene Paula Roberto Profeti¹¹

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: phelipe.campos@edu.ufes.br

² Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: viviane.marques@edu.ufes.br

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: joao.breciani@edu.ufes.br

⁴ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: ruan.alves@edu.ufes.br

⁵ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: lucas.paquini@edu.ufes.br

⁶ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: lilia.marconsini@edu.ufes.br

⁷ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: livia.f.dias@edu.ufes.br

⁸ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: maria.sacre@edu.ufes.br

⁹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: bruno.ferraz@ufes.br

¹⁰ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: demetrius.profeti@ufes.br

¹¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: luciene.profeti@ufes.br



1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico, industrial e urbano promove a diversificação das atividades antrópicas e, conseqüentemente, o aumento dos impactos ambientais devido ao uso e ocupação do solo e recursos hídricos. Nessa perspectiva, o aumento populacional e a demanda por alimentos no mundo ocasionaram a expansão territorial e econômica das atividades agrícolas, sendo necessária a utilização de novas tecnologias para auxiliar na produção (NASCIMENTO; MELNYK, 2016; RODRIGUES; FÉRES, 2022). De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), nos últimos anos o mercado de agrotóxicos cresceu cerca de 190%, juntamente com o consumo, o qual corresponde a um montante de aproximadamente 936 mil toneladas (SOUSA *et al.* 2021). Este cenário fez com que, em 2008, o Brasil ocupasse o primeiro lugar no ranking de maior consumidor mundial de agrotóxicos (CARNEIRO *et al.*, 2015; WOLFART, 2021).

Muitos princípios ativos vêm sendo desenvolvidos e utilizados na agricultura a fim de controlar a interferência de organismos que possam afetar a produção. No entanto, o uso indiscriminado dessas substâncias pode gerar intoxicação de agricultores, contaminação de alimentos, águas e solos, resistência de espécies combatidas às substâncias empregadas e danos em espécies não visadas, além de sérios danos à saúde humana (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014; CARVALHO *et al.*, 2020; GURGEL; GUEDES; FRIEDRICH, 2021). Os riscos e conseqüências na saúde devido à exposição e contato dessas substâncias compreendem desde a irritação na pele e olhos, dor de cabeça e náusea à alteração do funcionamento do sistema endócrino, problemas respiratórios, malformação e infertilidade (SANKOH *et al.*, 2016; PIGNAT *et al.*, 2017; RODRIGUES; FÉRES, 2022). De acordo com dados do Departamento de Informática do SUS (DATASUS), entre os anos de 2007 e 2017, foram registrados mais de 40 mil casos de intoxicação por agrotóxicos (DATASUS, 2020).

A modernização da agricultura favoreceu o crescimento dessa indústria com baixo rigor e regulamentação, incentivado pelas isenções fiscais às indústrias químicas fabricantes por uma política de regulação defasada até 1989, o que possibilitou a rápida introdução e o registro de muitas substâncias, sendo muitas delas já proibidas em países desenvolvidos (LONDRES, 2011; ALMEIDA *et*



al., 2017; WOLFART, 2021). A regulamentação dos agrotóxicos se tornou mais detalhada por meio da Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispôs sobre diversos pontos referentes ao uso e comercialização dos agrotóxicos, incluindo tópicos como sua rotulagem, destino final, registro, inspeção, armazenamento e afins (BRASIL, 1989). Posteriormente, todos esses itens foram regulamentados pelo Decreto Nº 4.074/2002 (BRASIL, 2002).

Cada vez mais as políticas brasileiras tentam impulsionar a utilização de agrotóxicos, através de isenções fiscais e tributárias dos produtos e a isenção total para aqueles que fazem uso de determinados princípios ativos em sua composição. Nesse sentido, já foram feitas diversas tentativas de flexibilizar as regras para o registro, fiscalização e utilização dos agrotóxicos no país (LONDRES, 2011; ALMEIDA *et al.*, 2017; LOBATO; COSTA; RIZZOTTO, 2019). Nos últimos 3 anos, mais de 1.700 agrotóxicos foram liberados, sendo cerca de 28% considerados extremamente, altamente ou medianamente tóxicos para a saúde humana. Entre 2019 e 2020, a Anvisa reavaliou cinco ingredientes ativos de agrotóxicos, incluindo os dois mais utilizados no país: glifosato e 2,4-D, além da abamectina, tiram e paraquate, indicando preocupação quanto ao uso e exposição dessas substâncias (GURGEL; GUEDES; FRIEDRICH, 2021).

Os agrotóxicos podem ser classificados com base em diversos fatores, dentre eles o padrão de uso, organismos-alvo, estrutura química e toxicidade (CARNEIRO *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2017). No ambiente, após a aplicação, os princípios ativos podem adotar diferentes rotas devido ao seu comportamento ser governado por processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos (CARNEIRO *et al.*, 2015; SBIZZARO, 2020). Ademais, diversos fatores podem contribuir para a contaminação de águas subterrâneas e superficiais, como solubilidade dos pesticidas em água, fatores ambientais (solo, clima e estações do ano) e distância das fontes de água a partir da área de aplicação (MAIA, 2011; LARA, 2012; FEITOSA *et al.*, 2020; CABRINI; NARDI, 2020; CARVALHO *et al.*, 2021; HANKE *et al.*, 2022).

No que concerne a remoção de pesticidas presentes em meio aquoso, nos últimos 15 anos, diversas técnicas têm sido estudadas visando amortizar os efeitos recalcitrantes, bioacumulativos e biomagnificantes dessas espécies dispostas no ambiente (BAHARUM *et al.*, 2020). A partir disso, metodologias baseadas em



precipitação, seguido de coagulação, filtração por membrana, processos oxidativos avançados (POAs), processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs), eletrocoagulação e adsorção configuram-se como excelentes opções para a remoção eficiente de moléculas orgânicas de elevada toxicidade de efluentes aquosos (VALE-JÚNIOR *et al.*, 2018; SALAZAR; BRILLAS; SIRÉS, 2012). Dentre as metodologias elucidadas, o processo de adsorção configura-se como um dos mais viáveis, principalmente por apresentar elevados parâmetros de eficiência e um ótimo custo/benefício para implementação imediata. De acordo com Ruthven (2006), o processo de adsorção depende fortemente de dois fatores para que se perfeça: (i) a presença um sólido (adsorvente) de elevada porosidade e área superficial, para acomodar as moléculas/íons de maneira eficiente e (ii) uma elevada afinidade entre as espécies presentes em solução (adsorvíveis) com a superfície do adsorvente, de modo que se tenha um efetivo processo de transferência de massa entre o *bulk* da solução e a interface sólido-líquido do sistema.

No que diz respeito aos materiais que exibem as características destacadas, adsorventes carbonosos como, por exemplo, os biocarvões, sobressaem-se na literatura atual por serem conhecidos como materiais que atendem a estes requisitos, apresentando áreas superficiais dentro da faixa de $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, biocarvões apresentam-se com grande propensão de serem modificados tanto química, quanto fisicamente, por meio processos de ativação/modulação. Esses processos visam melhorar a performance desses materiais, garantindo (i) aumento na disponibilidade de grupos funcionais superficiais aptos para adsorção química, (ii) produção de catalisadores heterogêneos superiores para indústria de biocombustíveis, (iii) melhoria nos parâmetros de hidrofobicidade, (iv) aumento na seletividade de compostos a serem removidos e (v) implementação de condicionadores mais robustos e eficazes para controle de parâmetros do solo (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015; MAZIARKA *et al.*, 2021; SIGMUND *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2021; FREITAS, 2011). Nesse viés, a remoção de pesticidas promovida por biocarvões e suas modificações tem sido amplamente relatada na literatura, possibilitando validar a técnica como altamente viável para a remediação de efluentes agroindustriais. Isto posto, a presente revisão de literatura irá dispor sobre a origem, tipificação e classificação de resíduos, em especial os agroindustriais; abordará sobre a aplicação de resíduos agroindustriais para a



produção de adsorventes carbonosos, bem como discutirá o que há de mais recente na literatura corrente sobre a aplicação de biocarvões para remoção de pesticidas presentes em efluentes aquosos. Destarte, esta proposta de revisão de literatura possuirá grande potencialidade de fornecer diferentes concepções que inspirem pesquisas correlatas ao tema e melhor as oriente para o que de mais inovador vem sendo reportado nos periódicos internacionais.

2. PRODUÇÃO AGRÍCOLA E GERAÇÃO DE RESÍDUOS

Com o crescimento da população global e a intensa industrialização das cidades, têm-se exercido uma pressão constante sobre os recursos ambientais em escala local, regional e mundial, sendo um dos principais potencializadores, a cadeia de abastecimento alimentar (RUFÍ-SALÍS *et al.*, 2020). Atualmente, a agricultura ocupa 37% da área terrestre do mundo, produzindo cerca de 11 bilhões de toneladas de alimentos por ano. O setor agroalimentar, incluindo a pesca e a silvicultura, respondem por um terço das emissões de gases de efeito estufa (GEE's) impulsionando as mudanças climáticas (FAO, 2021). Anualmente são gerados aproximadamente 140 bilhões de toneladas de resíduos originários de cultivos agrícolas. A ausência de gerenciamento e o descarte irregular destes refugos, têm-se tornado uma fonte de preocupação para os ambientalistas, órgãos governamentais e outras partes interessadas (RAHIMI *et al.*, 2022; AWOGBEMI; KALLON, 2022).

No Brasil, as 10 principais culturas temporárias (Tabela 01) totalizaram mais de 1 bilhão de toneladas de alimentos produzidos no ano de 2020, destacando-se: a cana-de-açúcar, a soja (em grão) e o milho (em grão). Estima-se que na safra de 2010/11, gerou-se 208 milhões de toneladas de bagaço de cana e 208 milhões de toneladas de palha de cana, sendo esta, a cultura mais produzida no Brasil, seguido da soja que obteve produção total de palha para o mesmo ano de aproximadamente 171,75 toneladas. Já as 10 principais culturas permanentes (Tabela 02) somaram cerca de 38 milhões de toneladas de alimentos, entre elas: a laranja, a banana (em cacho) e o dendê (em cacho de coco) (IBGE, 2020; NUNES, *et al.*, 2013; KELLES; PENTEA, 2017).

Entre os cultivos listados na Tabela 01, a cana-de-açúcar e a mandioca são as únicas lavras que possuem ciclos de colheita superiores a 1 ano. Apesar de possuir



uma área menor que a soja e o milho, a produção de cana-de-açúcar atingiu cerca de 757 milhões de toneladas, sendo o Brasil, o maior produtor mundial deste cultivo, correspondendo a aproximadamente 39% da produção global (SILALERTRUKSA; GHEEWALA, 2018). Segundo Santos *et al.* (2012), para cada tonelada de cana processada são gerados cerca de 140 kg de palha e 140 kg de bagaço em base seca, o que corresponde a um valor próximo de 106 milhões de toneladas de palha e bagaço gerados por cada. Entre as culturas temporárias dispostas na Tabela 01, a soja possui a maior área colhida. Entretanto, está entre os três cultivos que detêm as menores densidades de área para o ano de 2020. Em 2018, o Brasil produziu 114,1 milhões de toneladas de soja, correspondendo a 32,8% da produção global, obtendo uma densidade de área de aproximadamente 3,4 ton ha⁻¹ (ABRAHAM *et al.*, 2019). Para cada tonelada de milho processado, são gerados cerca de 700 kg de palha e 180 kg de sabugo, com base nessa informação, estima-se que no ano de 2020, gerou-se aproximadamente 72,8 milhões de toneladas de palha e 18,72 milhões de toneladas de sabugo de milho (SOUZA *et al.* 2019). Segundo Granado *et al.* (2022), os resíduos gerados ao longo da colheita da mandioca podem chegar a 316 kg para cada tonelada de raiz tuberosa, contextualizando com a tabela apresentada anteriormente, infere-se a geração de aproximadamente 5,69 milhões de toneladas de resíduos de mandioca.

Culturas permanentes são definidas como aquelas que possuem longa duração, abrangendo ciclos vegetativos extensos, permitindo colheitas sucessivas, não havendo a necessidade de novos plantios. O principal resíduo da plantação de banana é o pseudocaule da banana que nada mais é que a parte que se eleva do chão até o fruto, em outras espécies pode ser chamado de tronco. Na safra de 2010/11 foram produzidos cerca de 50 milhões de toneladas de resíduos provenientes da plantação de banana (TIBESIGWA *et al.*, 2021; NUNES, *et al.*, 2013).



Tabela 01 - Área total da colheita, quantidade total produzida e densidade de área referentes ao ano de 2020 para as principais culturas temporárias do Brasil.

Culturas temporárias	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (ton)	Densidade de área (ton ha ⁻¹)
Cana-de-açúcar	10.014.198	757.116.855	75,60
Soja (em grão)	37.188.168	121.797.712	3,28
Milho (em grão)	18.253.766	103.963.620	5,70
Mandioca	1.214.015	18.205.120	15,00
Arroz (em casca)	1.677.705	11.091.011	6,61
Algodão herbáceo (em caroço)	1.633.091	7.070.136	4,33
Trigo (em grão)	2.434.703	6.347.987	2,61
Batata-inglesa	117.253	3.767.769	32,13
Tomate	51.960	3.753.595	72,24
Feijão (em grão)	2.686.870	3.035.290	1,13
Total	75.271.729	1.036.149.095	13,77

Fonte: Adaptado de IBGE – Produção Agrícola Municipal, 2020.

Tabela 02 - Área total da colheita, quantidade total produzida e densidade de área referentes ao ano de 2020 para as principais culturas permanentes do Brasil.

Culturas permanentes	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (ton)	Densidade de área (ton ha ⁻¹)
Laranja	572.698	16.707.897	29,17
Banana (cacho)	455.004	6.637.308	14,59
Dendê (cacho de coco)	201.702	2.867.986	14,22
Cafê (em grão) Arábica	1.508.644	2.829.680	1,88
Coco-da-baía	187.497	1.639.226	8,74
Limão	58.438	1.585.215	27,13
Manga	71.800	1.569.011	21,85
Açaí	221.315	1.478.168	6,68
Uva	73.726	1.435.596	19,47
Mamão	28.450	1.235.003	43,41
Total	3.379.274	37.985.090	11,24

Fonte: Adaptado de IBGE – Produção Agrícola Municipal, 2020.



3. BIOCÁRVÕES DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Como uma alternativa para melhorar a qualidade do solo e dos recursos hídricos, tem crescido cada vez mais o uso, como aditivo, de resíduos de biomassa carbonizados. De acordo com o *International Biochar Initiative* (IBI), esse material é denominado biocárvão, o qual consiste em um material sólido obtido a partir da conversão termoquímica de biomassas, sob condições de atmosfera inerte (rica em N₂, Ar ou He), através de processos como a pirólise, a torrefação, a carbonização hidrotermal e a gaseificação, sob condições controladas (BIRD *et al.*, 2014; JEYASUBRAMANIAN *et al.*, 2021; TRAZZI *et al.*, 2022).

De acordo com o IBI, biocárvoes são materiais ricos em carbono, obtidos por meio de tratamentos térmicos de biomassas, sob condições de atmosfera inerte (rica em N₂, Ar ou He), os quais podem ser categorizados como pirólise ou carbonização (MAJOR, 2010). Durante o processo de pirólise, as estruturas ligninocelulósicas presentes nas biomassas sofrem reações químicas específicas como, por exemplo, despolimerização, fragmentação e reticulação, que ao final promovem a formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos. A proporção entre esses produtos dependerá de condições como, por exemplo, rampa de aquecimento, tempo de permanência, temperatura de operação, controle de atmosfera e composição química da biomassa de partida (YANG *et al.*, 2006).

O método mais popular para a produção de biocárvão é a pirólise, realizada em temperaturas entre 350 e 1000°C e sob condições de ausência total ou parcial de oxigênio, gerando, além do biocárvão, um líquido proveniente da condensação de gases chamado bio-óleo e gases não condensáveis contendo hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, dentre outros (QUIAN *et al.*, 2015; TRAZZI *et al.*, 2017).

Segundo Lage Junior (2016), os mecanismos reacionais envolvidos na pirólise são complexos devido à formação de centenas de produtos intermediários. De uma forma geral, as estruturas ligninocelulósicas presentes nas biomassas sofrem reações químicas específicas como, por exemplo, despolimerização, fragmentação e reticulação, que ao final promovem a formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Os processos físico-químicos podem ser resumidos como transferência de calor com o aumento da temperatura das partículas e consequente liberação de água e demais compostos voláteis. Nesta etapa, ocorrem rearranjos estruturais



na matriz da biomassa, formando o *biochar* inicial. Posteriormente, ocorre a transferência de calor dos produtos voláteis que se encontram em temperaturas mais elevadas para as partículas ainda não pirolisadas. Por fim, reações secundárias catalisadas pela superfície aquecida do *char* (autocatalíticas) finalizam o processo de síntese. Contudo, os produtos voláteis podem ser fragmentados em moléculas ainda menores e reagir com a matriz sólida, ou então se condensar causando o aumento da fração líquida. A proporção entre os produtos dependerá de condições como, por exemplo, rampa de aquecimento, tempo de permanência, temperatura de operação, controle de atmosfera e composição química da biomassa de partida (YANG *et al.*, 2006).

Os três principais processos de degradação térmica, a pirólise em lenta, intermediária ou rápida, são regidos pela temperatura, tempo em que o material permanece no reator e pela taxa de aquecimento. A pirólise lenta ocorre quando a taxa de aquecimento varia entre 5-7 °C/min e possui longo tempo de permanência (> 60 min) e a rápida quando a taxa ocorre acima de 200°C/min e o tempo de permanência é curto, inferior a 10 segundos (QIAN *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2018; TRAZZI *et al.*, 2022). Estes processos influenciam diretamente no rendimento em biocarvão e nas propriedades do material produzido, tais como porosidade, superfície específica, pH, capacidade de troca iônica, recalcitrância, etc. Portanto, a escolha do melhor processo de síntese do material dependerá do objetivo de obtenção do produto final (MAIA, 2011; SOUZA, 2019).

Desse modo, as características e o rendimento da produção de biocarvão e dos subprodutos estão fortemente correlacionadas com o método empregado. Quando a conversão da biomassa ocorre de maneira lenta, há a obtenção de um maior rendimento na porção de biocarvão, enquanto a pirólise rápida resulta na maior proporção de bio-óleo e gases (BROWN 2009; KUMAR *et al.*, 2020).

A composição química e estrutural do biocarvão é altamente heterogênea e a mesma matéria prima pode originar biocarvões diferentes, entretanto, algumas propriedades são comuns a todos eles, como o alto teor de carbono e o grau de aromaticidade. Por serem compostos principalmente por formas aromáticas estáveis de carbono orgânico, que não se degradam facilmente a CO₂, os biocarvões **são** quimicamente e microbiologicamente estáveis, podendo persistir no meio ambiente por longo tempo (PINTO, 2018).



Diversos estudos vêm mostrando a potencialidade do biocarvão como um recurso promissor para a diminuição de impactos ambientais gerados pelo uso e ocupação do solo e recursos hídricos, contribuindo para a remoção de substâncias tóxicas frequentemente liberadas pelos insumos agrícolas. Isso se deve ao fato de as substâncias poluentes permanecerem inertes nas estruturas químicas do biocarvão, gerando a sua diminuição ou eliminação do ambiente (CHWASTOWSKI *et al.*, 2020; MAIA, 2020; MANZANO *et al.*, 2020).

O biocarvão pode ser produzido através de diversos resíduos, no entanto é importante se atentar a algumas questões durante a escolha da matéria prima, uma vez que influenciará diretamente sobre as propriedades. São consideradas biomassas ideais aquelas que não apresentam potencial risco de contaminação e ainda não possuem destino bem definido, com alto índice de produção e baixo custo (SOUZA, 2019; GABHANE *et al.*, 2020; DIAS JUNIOR *et al.*, 2022).

O emprego de resíduos provenientes de atividades agropecuárias na produção de biocarvões é crescente no Brasil. Entretanto, ainda existe muito desconhecimento sobre a composição e as potencialidades dos produtos gerados pelo processo de pirólise, a partir de diferentes fontes de biomassa. Nesse sentido, muitas pesquisas atuais revelam diferentes matérias primas que podem ser utilizadas na obtenção do biocarvão e sua eficiência na remoção de poluentes (CABRINI; NARDI, 2020; HANKE *et al.*, 2022).

Dentre elas, estudos sobre as propriedades de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar, laranja e uva, casca de arroz, banana e pinhão, fibra de coco, resíduos da indústria cafeeira, de podas, dentre outros (MOHAN *et al.*, 2007; INYANG *et al.*, 2012; PARK *et al.*, 2016; LAGE JUNIOR, 2016; MAIA; GATTAIS; MORAIS, 2017; SILVEIRA, 2019; CHWASTOWSKI *et al.*, 2020; FEITOSA *et al.*, 2020; MANZANO *et al.*, 2020).

4. APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÕES NA REMOÇÃO DE PESTICIDAS

A contaminação dos recursos hídricos ocasionada pela atividade agroindustrial tornou-se, ao longo das últimas décadas, uma problemática contundente para as sociedades modernas (İLAY *et al.*, 2020). A partir disso, as atividades desenvolvidas por setores, como o agroindustrial, negligenciam o manejo adequado e sustentável



do solo, ocasionando sérios problemas ambientais e, conseqüentemente, ao ser humano. Isso ocorre em virtude do uso excessivo de produtos químicos conhecidos comumente como poluentes orgânicos persistentes (POPs), os quais caracterizam-se por serem espécies de elevada recalcitrância e regulamentação limitada perante as leis vigentes (PANT; ADHOLEYA, 2007; SILVA *et al.*, 2019). Essa limitação na regulação pode ser justificada quando assinala-se o pouco ou nenhum detalhamento na literatura dos seus efeitos ecotoxicológicos, bioacumuladores e biomagnificantes sobre o meio ambiente (MARTÍNEZ-SÁNCHEZ; ROBLES; GODÍNEZ, 2022). Dentre o amplo espectro de produtos químicos que os POPs abrangem, os pesticidas são tomados como um dos mais problemáticos ao ser humano e aos ecossistemas de um modo geral (SOPHIA A.; LIMA, 2018).

Conceitualmente, pesticidas são categorizados como produtos químicos aplicados, principalmente pela agricultura extensiva, para eliminação de pragas que acometem plantações e geram prejuízos de cerca de US\$ 153,3 bi todos os anos. Ainda, de acordo com estimativas recentes, a União Europeia é considerada como o principal consumidor de pesticidas no mundo, com um total de cerca de 400.000,000 ton por ano (RANI; SHANKER, 2018). Isto posto, verifica-se frequentemente a presença de pesticidas organoclorados em fontes naturais de água, sob concentrações de 0,1 a 107 mg L⁻¹, sendo uma consequência direta da gestão pouco eficiente do setor agroindustrial para como o manejo eficiente de seus efluentes. Ademais, a contaminação por pesticidas agrícolas acomete principalmente famílias que trabalham em exposição direta na agricultura. A partir disso, problemas de saúde são frequentemente relatados pelas comunidades locais, devido a volatilização destes produtos durante o processo de pulverização em plantações (TEMKIN *et al.*, 2022). Estima-se que cerca 200 mil pessoas morrem por ano em todo o mundo contaminadas por pesticidas, sendo 99% dos casos, relatados em países de terceiro mundo (UNICEF, 2018). Visto isso, os efeitos nocivos à saúde humana podem ser imediatos como: cegueira, insuficiência renal, vômitos, febre e tontura ou crônicos: incluindo câncer no cérebro, danos ao sistema nervoso, fígado, rins, pulmões e infertilidade (IRANIFAM; ZAREI; KHATAEE, 2011). Ainda, cerca de 800 produtos químicos são conhecidos ou são suspeitos de ter a capacidade de interferir como disruptor hormonal, sendo que a grande maioria em uso comercial não foram devidamente testados, agravando ainda mais



o cenário (BERGMAN *et al.*, 2013). Com isso, muitos problemas de saúde infantil podem estar ligados a perturbação do sistema endócrino nos estágios pré-natal ou durante os estágios cruciais do desenvolvimento. Contudo, os efeitos podem não ser aparentes até a idade adulta, dificultando a associação entre a fonte da doença e os pesticidas (OLOWU, 2006).

Tendo em vista isso, a problemática oriunda da utilização irresponsável de pesticidas por parte do setor agroindustrial tem acarretado enormes problemas aos ecossistemas. Com o intuito de minimizar os impactos causados pela presença de pesticidas em rejeitos, alguns métodos de tratamento de efluentes como precipitação, seguido de coagulação, filtração por membrana, processos oxidativos e adsorção têm sido desenvolvidos (DOMINGUEZ *et al.*, 2018). Em comparação com os métodos convencionais de tratamento de água, a adsorção surge como uma alternativa promissora, apresentando ótimos indicadores de custo/eficiência (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). O método de adsorção pode ser uma opção 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 de contaminantes. Lima, Adebayo e Machado (2015) propõem que a adsorção é um processo espontâneo de transferência de massa que ocorre sempre que a superfície de um sólido é exposta a um fluido gasoso ou um líquido. Este material sólido (adsorvente) apresenta a propriedade de reter uma ou mais moléculas ou íons presentes no meio. A extensão desse efeito promove a remoção de determinadas espécies, purificando assim o efluente.

Para que uma espécie adsorvente seja caracterizada como ecológica, eficiente e viável de ser aplicada na prática, esta precisa ser de natureza abundante, de fácil obtenção e proveniente de materiais naturais ou resíduos (VIEIRA *et al.*, 2018). Dentre os principais materiais adsorventes empregados, os biocarvões são considerados versáteis quando o assunto é aplicação e manejo eficiente de resíduos sólidos, em especial, os derivados do setor agrícola. No que diz respeito às propriedades dos biocarvões, esses materiais apresentam elevada área superficial e uma estrutura porosa complexa, garantindo ao mesmo propriedades ótimas para conduzir processos de adsorção tanto físicos quanto químicos (PEIGNEY *et al.*, 2001).



Além disso, esses materiais exibem uma elevada disponibilidade de grupos funcionais, os quais variam de acordo com as condições de temperatura em que o processo de pirólise foi conduzido. De acordo com estudos realizados por Sigmud *et al.* (2017), análises de área superficial de carbonos pelo método de Brunauer, Emmett e Teller evidenciaram que a temperatura de pirólise influencia significativamente na formação de poros em biocarvões, sendo constatado áreas dentro da faixa de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $650 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, para materiais preparados em temperaturas entre 600°C a 750°C . Ademais, os autores validaram também que o controle sobre a distribuição de tamanho de poro é fator crucial para a modulação do processo de remoção de moléculas de variados tamanhos, como é o caso dos POP's de cadeias longas (SIGMUND *et al.*, 2017).

Com base na problemática ambiental promovida por efluentes aquosos contaminados por pesticidas, somados a ampla disponibilidade de biomassas de origem agrícola, a aplicação do processo de adsorção de pesticidas por biocarvões tem ganhado destaque na literatura atual (BAHARUM *et al.*, 2020; SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020), conforme mostrado na Tabela 03, a qual contém diversos trabalhos que abordam a temática de remoção de pesticidas por meio do emprego de biocarvões.

No que concerne a aplicação de biocarvões para adsorção/imobilização de pesticidas, autores como Cheng *et al.* (2022), utilizaram fertilizante orgânico de esterco de galinha compostado combinado com biocarvão de casca de amendoim para a remediação de nitenpiram (NIT), tiametoxam (THIA), clotianidina (CLO), imidaclopride (IMI), acetamipride (ACE), tiaclopride (THI) presentes em meio aquoso. Os dados de capacidade máxima de adsorção experimental atingiram valores satisfatórios para THI ($40,0 \text{ mg g}^{-1}$), ACE ($28,01 \text{ mg g}^{-1}$) e IMI ($27,25 \text{ mg g}^{-1}$). A partir disso, os autores esclarecem que o fator impedimento estérico é a chave para se compreender as diferenças consideráveis entre as remoções das espécies, bem como a presença de grupos funcionais (nitrogenados e clorados) aptos para interagirem com a superfície altamente funcionalizada do biocarvão. De um modo geral, os autores destacam que o uso combinado do biocarvão com o resíduo de esterco apresentou excelentes efeitos de imobilização dos pesticidas avaliados, assim como no aumento na seletividade do adsorvente frente às moléculas da classe dos Neonicotinóides. Logo, certificou-se que pesticidas contendo grupos (–



NO₂) eram dissipados ou pouco adsorvidos na superfície dos poros, enquanto que os grupos (–C≡N=N) eram preferencialmente quimissorvidos em regiões intraporo.

Tabela 03 - Trabalhos que abordam a remoção de pesticidas por meio da aplicação de biocarvões como material adsorvente, sintetizados a partir de diferentes condições de temperatura. Parâmetros de eficiência investigados: Capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) e Remoção do contaminante (%).

Biomassa	Temperatura de pirólise	Parâmetros de Eficiência	Pesticidas	Referência
<i>Cascas de amendoim e esterco</i>	400°C – 900°C	Q_{max}	Nitenpiram Tiametoxam Clotianidina Imidaclopride Acetamipride Tiacloprida	(CHENG <i>et al.</i> , 2022)
		6,81 mg g ⁻¹		
		12,50 mg g ⁻¹ ,		
		24,80 mg g ⁻¹		
		27,25 mg g ⁻¹		
<i>Palha de milho + ZnO</i>	600°C	Remoção	Safranina-O Mancozeb	(KAMAL <i>et al.</i> , 2022)
		87%		
		57%		
<i>Cascas de Madeira (Betula sp.)</i>	450°C – 500°C	Remoção	Bentazon Clorpirifós Diuron Glifosato MCPA	(CEDERLUND <i>et al.</i> , 2016)
		45,1%		
		83,8%		
		100%		
		11,8%		
<i>Palha de Milho</i>	350°C	Remoção/ Q_{max}	Pesticida Triazínico	(SUO <i>et al.</i> , 2019)
		96,0% / 79,60 mg g ⁻¹		
<i>Resíduos de mandioca</i>	750°C	Remoção/ Q_{max}	Atrazina	(DENG <i>et al.</i> , 2017)
		97,0%/ 59,33 mg g ⁻¹		
<i>Resíduos de chá</i>	700°C	Remoção	Carbofurano	(MAYAKADUWA <i>et al.</i> , 2016)
		38,6%		
<i>Alperújo compostado</i>	550°C	Remoção	Bentazona	(GARCÍA-JARAMILLO <i>et al.</i> , 2014)
		50,0%		

FONTE: Autoria própria (2022). *MCPA: Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) – acético



Em outro estudo, conduzido por Kamal *et al.* (2022), verificou-se a síntese de nanocompósito de biocarvão de palha de milho combinado com óxido de zinco (ZnO) para a remoção de Safranina O (Saf) e Mancozeb (MC) usando diferentes condições de luz, incluindo escuro, UV e luz visível. A partir do estudo, foi averiguado elevadas remoções para a Safranina (87%) em comparação com o Mancozeb (57%). O desempenho fotocatalítico mostrou que o nanocompósito apresentou maior atividade fotocatalítica na luz visível contra ambos os poluentes. Além disso, os autores constataram que o compósito, apresentou-se eficiente sob uma vasta gama de valores de pH, condições de luminosidade (UV e Vis) e concentração de Saf e MC.

Cederlund *et al.* (2016) conduziram estudos envolvendo biocarvões provenientes de cascas de madeira preparados dentro de uma faixa de 450°C a 500°C e modificados com Fe_2O_3 . O objetivo dos materiais adsorventes preparados era a adsorção dos pesticidas Bentazon, Clorpirifós, Diuron, Glifosato e MCPA. A partir dos estudos, validou-se elevada eficiência de remoção para as espécies Diuron (100%), MCPA (81,7%) e Clorpirifós (83,8%). Com isso, os autores salientam que a estrutura predominantemente mesoporosa/macroporosa do biocarvão combinada com a elevada afinidade desses materiais em adsorver moléculas neutras apolares garantem processos de adsorção altamente eficientes, conforme sugerido em estudos anteriores desenvolvidos por Hale *et al.* (2016). Ademais, os autores complementam que a combinação de diferentes biocarvões preparados sob diferentes condições de temperatura e funcionalizações pode ser um caminho viável para criar um material superior multifuncional, capaz de adsorver uma variedade de contaminantes orgânicos estruturalmente diferentes.

Suo *et al.* (2019) abordam a utilização de um biocarvão preparado por biomassa de palha de milho pirolisada a 350°C e dopado com fosforo (P) por meio da aplicação de H_3PO_4 à amostra. O produto resultante foi submetido a ensaios em batelada aplicando uma seara de pesticidas Triazínicos. A partir dos ensaios foi possível constatar um processo altamente eficiente com uma remoção de 97,0% e um carregamento máximo de 79,60 mg de pesticida em cada grama de adsorvente aplicado. Visto isso, os autores validaram que o material preparado apresentou eficiência superior dentre quatro adsorventes comerciais testados, e que grupos funcionais ($-\text{PO}_4$) e ($-\text{COOH}$) presentes na superfície do adsorvente



favorecerem o processo de quimissorção do pesticida, conforme análises realizadas por espectroscopia no infravermelho evidenciaram. A adição de H_3PO_4 durante a síntese promoveu um conjunto de melhorias nas propriedades estruturais do biocarvão, sendo observado que o tratamento ácido aumentou a hidrofiliabilidade do material, reduziu o tamanho médio de poro (estrutura majoritariamente microporosa) e aumentou significativamente a área calculada pelo método BET de $3,915 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $638,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Todos esses fatores, quando combinados, garantem uma adsorção altamente seletiva ao pesticida elencado, permitindo ao adsorvente ser aplicado eficientemente para descontaminação de solos.

No estudo desenvolvido por Deng *et al.* (2017), verificou-se a aplicação de um biocarvão proveniente da pirólise de resíduos de mandioca a 750°C (MS750) para a remoção de Atrazina presente em solos. No estudo, elevados parâmetros de eficiência foram obtidos, havendo uma remoção de 97,0% e um carregamento máximo de 59,33 mg de pesticida por grama de adsorvente. Além disso, a aplicação do biocarvão ao solo contaminado por Atrazina pode aumentar notavelmente a capacidade de sorção deste quando comparado a condições sem o MS750. Essa característica pode ser atribuída a maior área superficial e maior aromaticidade que o MS750 exibe em relação ao solo, apenas. Além disso, análises conduzidas pelo método BET evidenciaram que o aprisionamento de Atrazina nos microporos do biocarvão promoveu uma alteração nas estruturas porosas do material, levando a um comportamento de histerese aberta à isoterma de dessorção. Ademais, os autores abordaram que a aplicação do MS750 se mostrou, por meio dos ensaios de cromatografia em camada delgada do solo, uma elevada capacidade de mitigação da lixiviação do pesticida. Por fim, análises termodinâmicas de sorção do pesticida revelaram que um controle termodinâmico entálpico, com prevalência de interações de caráter químico.

Autores como Mayakaduwa *et al.* (2016) e García-Jaramillo *et al.* (2014) evidenciaram a aplicação de biocarvões oriundos de resíduos de chá e Alperújo compostado para adsorção de Carbofuranos e Bentazona, respectivamente. Verificou-se com os estudos que para ambos os contaminantes o processo de remoção não se apresentou elevado, sendo de 38,6% para os Carbofuranos e de 50,0% para a Bentazona. Ambos autores concordam que a baixa disponibilidade de grupos funcionais reativos, combinada com a complexidade das moléculas de



pesticidas avaliados são a chave para se compreender remoções tão abaixo do esperado, quando comparadas as demais literaturas apresentadas neste trabalho. Além disso, para a remoção de Carbofuranos, os autores sugerem ser um processo favorável, com interações de caráter eletrostático entre a molécula e a superfície do adsorvente. Ademais, os autores salientam também que reações de adição eletrofílica e formações de ligações amida são consideradas como primordiais para compreensão dos mecanismos de adsorção do contaminante. Em relação à Bentazona, García-Jaramillo *et al.* (2014) destacam que a relativa baixa retenção do pesticida pode estar ligada ao elevado potencial lixiviador do biocarvão, em que forças eletrostáticas predominantemente associadas a processos de adsorção física governam o processo global, o que conseqüentemente promove uma adsorção de baixa intensidade e uma elevada capacidade dessorção.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tomando como base as considerações e apontamentos realizados até o momento, constata-se que uma boa gestão e gerenciamento de resíduos agroindustriais se torna imprescindível para fomentar uma sociedade mais sustentável e verde. No que concerne a produção de resíduos sólidos, as revisões apresentadas no presente capítulo, permitiram verificar que o setor primário se apresenta como grande gerador de resíduos sólidos orgânicos, correspondendo a cerca de 140 bilhões de toneladas por ano. Com isso, algumas alternativas de destinação de resíduos se destacam por serem eficazes, como é verificado na valorização da biomassa por meio da produção de biocarvões. Em termos de sua aplicação, a literatura aborda diversos usos para esse material, indo desde condicionadores de solos até para a remediação de efluentes líquidos contaminados por poluentes orgânicos persistentes. No que tange a aplicação de biocarvões em tratamentos de purificação, a agroindústria dispõe de uma vasta gama de poluentes orgânicos que são principalmente aplicados como defensivos agrícolas. Estudos recentes permitiram validar que estas espécies, genericamente conhecidas como pesticidas, são responsáveis por uma série de efeitos prejudiciais sobre os ecossistemas e, em especial, ao ser humano. Nesse sentido, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de amortizar os efeitos ecotoxicológicos dos pesticidas



por meio da atenuação de sua concentração em efluentes, sendo reportado nas literaturas correntes diferentes tipos de tratamentos. Dentre esses, a adsorção promovida por biocarvões oriundos de pirólise de resíduos agroindustriais tem ganhado destaque na atualidade. Trabalhos recentes sugerem que a aplicação de biocarvões para a remoção de pesticidas tem sido eficiente, principalmente quando modificações são realizadas no adsorvente de base. A partir dos fatos vistos, conclui-se com a presente revisão que a valorização da biomassa de origem agroindustrial por meio da produção de biocarvões é uma alternativa fundamental para a remediação de duas problemáticas contundentes – acúmulo de matéria orgânica e contaminação de águas por pesticidas – permitindo estabelecer uma relação mais amigável entre a tríade sociedade-ambiente-indústria. Dessarte, o equilíbrio entre os setores produtivos presentes nas sociedades é fator primordial para que futuras gerações sejam contempladas com condições mínimas para se desenvolverem e prosperarem num ambiente preservado.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, E. R.; REIS, J. G. M. dos.; TOLO, R. C.; SOUZA, A. E. de.; COLOSSETTI, A. P. Estimativa da produção da soja brasileira utilizando redes neurais artificiais. **Revista Agrarian**, v. 12, n. 44, p. 261-271, 2019.

ALMEIDA, M. D. *et al.* A flexibilização da legislação brasileira de agrotóxicos e os riscos à saúde humana: análise do Projeto de Lei no 3.200/2015. **Caderno de Saúde Pública**, v. 33, n.7, p. 1 - 11, 2017.

AWOGBEMI, O.; KALLON, D. V. Von. Pretreatment techniques for agricultural waste. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, 2022.

BAHARUM, N. A. *et al.* Highly efficient removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using coconut shell-modified biochar. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 6106–6121, 2020.

BERGMAN, Å. *et al.* **State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012**. [s.l.] World Health Organization, 2013.

BRASIL. Decreto no 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial da União – DOU**, 2002.



BROWN, R. Biochar production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for environmental management: Science and Technology**. London: Earthscan, 2009. p. 127 - 148.

CABRINI, M. P; NARDI, M. C. C. Produção de biocarvão de resíduos de laranja aplicado como adsorvente no tratamento de águas contaminadas com o corante fucsina básica. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 12, p. 101028-101035, 2020.

CARNEIRO, F. F. *et al.* (Eds.). **Dossiê Abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.

CARVALHO, R. G. de. *et al.* Contaminação ambiental por pesticidas em Mato Grosso do Sul: a contribuição da agroecologia e saúde única neste contexto. **Concilium**, v. 22, n. 4, p. 567 - 577, 2022.

CARVALHO, R. S de *et al.* Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, p.1-14, 2021.

CEDERLUND, H. *et al.* Adsorption of Pesticides with Different Chemical Properties to a Wood Biochar Treated with Heat and Iron. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 6, p. 203, 2016.

CHENG, H. *et al.* Combined remediation effects of biochar and organic fertilizer on immobilization and dissipation of neonicotinoids in soils. **Environment International**, v. 169, n. 12, p. 107500, 2022.

CHWASTOWSKI, J.; BRADŁO, D.; ŻUKOWSKI, W. Adsorption of cadmium, manganese and lead ions from aqueous solutions using spent coffee grounds and biochar produced by its pyrolysis in the fluidized bed reactor. **Materials**, v. 13, n. 2, p. 2782, 2020.

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

DENG, H. *et al.* Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 381 – 390, 2017.



DEPARTAMENTO DE INFORMÁTICA DO SUS - DATASUS (2020). **Relatório de intoxicação por agrotóxicos**. Disponível em: <http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/deftohtm.exe?sinanwin/cnv/agrobr.def>. Acesso em 20 agosto de 2022.

DIAS JÚNIOR, L *et al.* Caracterização de biocarvões produzidos com resíduos de açaí e castanha-do-Brasil. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 4, p. 27429-27442, 2022.

DOMINGUEZ, C. M. *et al.* Removal of organochlorine pesticides from lindane production wastes by electrochemical oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 35, p. 34985–34994, 2018.

FAO. The State of Food and Agriculture 2021. **Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses**. Rome, 2021.

FEITOSA, A. A *et al.* Caracterização química de amostras de biocarvão de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600° C. **ALICE**, 2020.

FREITAS, M. C. M. B. de. Produção de Biocarvão a partir de fontes Diferentes de biomassa. **IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas**, Aracajú, p. 4, 2011.

GABHANE, J. W. *et al.* Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review. **SN Applied Sciences**, v. 2, p. 1307, 2020.

GARCÍA-JARAMILLO, M. *et al.* Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. **Science of The Total Environment**, v. 466–467, p. 906–913, 2014.

GRANADO, M. P. P. *et al.* Cassava Waste Torrefaction for Energy Purposes. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 1, p. 35–39, 2022.

GURGEL, A. M.; GUEDES, C. A.; FRIEDRICH, K. Flexibilização da regulação de agrotóxicos enquanto oportunidade para a (necro) política brasileira: avanços do agronegócio e retrocessos para a saúde e o ambiente. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 57, Edição especial - Agronegócio em tempos de colapso planetário: abordagens críticas, p.135 - 159, 2021.

HALE, S. E. *et al.* A synthesis of parameters related to the binding of neutral organic compounds to charcoal. **Chemosphere**, v. 144, n. 2–3, p. 65–74, 2016.

HANKE, D *et al.* Produção e caracterização de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa vegetal: aproveitamento de resíduos arbóreos e agrícolas sem



destinação apropriada. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 10, n. 2, 2022.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção Agrícola Municipal 2020**. Rio de Janeiro: IBGE, 2020.

İLAY, R. *et al.* Grain size-induced changes in carbon and nitrogen concentrations and characteristics of tomato harvest residue biochar. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 9, p. 3917–3926, 2020.

INYANG, M. *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**, 110, 50 - 56, 2012.

IRANIFAM, M.; ZAREI, M.; KHATAEE, A. R. Decolorization of C.I. Basic Yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 659, n. 1, p. 107–112, 2011.

JEYASUBRAMANIAN, K *et al.* A complete review on biochar: Production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach. **Fuel**, v. 292, n. 120243, 2021.

KAMAL, A. *et al.* Ball-milled synthesis of maize biochar-ZnO nanocomposite (MB-ZnO) and estimation of its photocatalytic ability against different organic and inorganic pollutants. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 26, n. 3, p. 101445, 2022.

KELLES, M. H. V.; PENTEA, A. D. A. O Uso Da Biomassa De Origem Agrícola – A Soja E O Milho. **Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino de Ciências**, Campina Grande: Realize Editora, v. 2, 2017.

LAGE JÚNIOR, N. C. **Influência das condições de pirólise na capacidade de adsorção de íons Pb(II) pelo biochar obtido da casca de pinhão (Araucária angustifolia)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2016.

LARA, L. Z. **Avaliação do potencial de produtos de compostagem de dejetos suínos e de biocarvão para a remoção do pesticida atrazina em meio aquoso**. Manuscrito (TCC) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, RS, 2018.



LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (Eds.). Carbon Nanostructures. Carbon Nanostructures. **Springer International Publishing**, 2015. p. 33–69.

LOBATO, L. de V. C.; COSTA, A. M.; RIZZOTTO, M. L. F. Reforma da previdência: o golpe fatal na seguridade social brasileira. **Saúde em Debate**, v. 43, p. 5-14, 2019.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA; 2011.

MAIA, A. A. D; GATTÁS, P. L. L; MORAIS, L. C. de. Uso de resíduos industriais na descontaminação aquática: estudo cinético do Biocarvão da casca de laranja. **Revista Gestão Sustentável e Ambiente**, v. 6, n. 2, p. 368 - 384, 2017.

MAIA, C. M. B. de F. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. In: **Embrapa Florestas-Artigo em anais de congresso**. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 9., 2011, Aracaju.

MAIA, L. B. L. **Viabilidade para a produção de biocarvão de resíduos agroindustriais usando sistema de informação geográfica (SIG)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, Araraquara, SP, 2020.

MAIENZA, A *et al.* Impact of biochar formulation on the release of particulate matter and short-term agronomic performance. **Sustainability**, v.9, n. 7, p. 1131, 2017.

MAJOR, J. Guidelines on practical aspects of biochar application to field soil in various soil management systems. **International Biochar Initiative**, v. 8, p. 5–7, 2010.

MANZANO, R *et al.* Addition of softwood biochar to contaminated soils decreases the mobility, leachability and biocaccessibility of potentially toxic elements. **Soil of The Total Environment**, v. 739, p. 139946, 2020.

MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, C.; ROBLES, I.; GODÍNEZ, L. A. Review of recent developments in electrochemical advanced oxidation processes: application to remove dyes, pharmaceuticals, and pesticides. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 2022.



MAYAKADUWA, S. S. *et al.* Interface interactions between insecticide carbofuran and tea waste biochars produced at different pyrolysis temperatures. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 28, n. 1–4, p. 110–118, 2016.

MAZIARKA, P. *et al.* Do you BET on routine? The reliability of N₂ physisorption for the quantitative assessment of biochar's surface area. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, p. 129234, 2021.

MOHAN, D. *et al.* Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, p.57-73, 2007.

NASCIMENTO, L.; MELNYK, A. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde. **Revista Mangaio Acadêmico**, v. 1, n. 1, p. 54-61, 2016.

NUNES, R. D. M. *et al.* Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato**, v. 14, n. 22, p. 113-238, 2013.

OLOWU, 'DEJO. The United Nations Special Rapporteur on the Adverse Effects of the Illicit Movement and Dumping of Toxic and Dangerous Wastes on the Enjoyment of Human Rights: A Critical Evaluation of the First Ten Years. **Environmental Law Review**, v. 8, n. 3, p. 199–217, 2006.

PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2321–2334, 2007.

PARK, J.H. *et al.* Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 142, p. 77-83, 2016.

PEIGNEY, A. *et al.* Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 39, n. 4, p. 507–514, 2001.

PIGNATI, W.A. *et al.* Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: 118 uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.22, n.10, p. 3281-3293, 2017.

PINTO, M. C. E. **Biocarvão proveniente de resíduo de cenoura como adsorvente de fósforo em solução aquosa e reuso na agricultura**. 2018. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2018.



QIAN, K *et al.* Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1055– 1064, 2015.

RAHIMI, Z.; ANAND, A.; GAUTAM, S. An overview on thermochemical conversion and potential evaluation of biofuels derived from agricultural wastes. **Energy Nexus**, v.7, p. 100125, 2022.

RANI, M.; SHANKER, U. Promoting sun light-induced photocatalytic degradation of toxic phenols by efficient and stable double metal cyanide nanocubes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 24, p. 23764–23779, 2018.

RODRIGUES, L. C. C.; FÉRES, J. G. A relação entre intensificação no uso de agrotóxicos e intoxicações nos estabelecimentos agropecuários do Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 60, p.1-20, 2021.

RUFÍ-SALÍS, M.; CALVO, M. J.; PETIT-BOIX, A.; VILLALBA, G.; GABARRELL, X. Exploring nutrient recovery from hydroponics in urban agriculture: An environmental assessment. **Resources, Conservation and Recycling**, v.155, p. 104683, 2020.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. In: Adsorption and diffusion. **Molecular Sieves, Springer**, vo. 7, p. 1 – 43, 2006.

SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115–116, p. 107–116, 2012.

SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 101026, 2020.

SANKOH, A. I. *et al.* An assessment of the impacts of pesticide use on the environment and health of rice farmers in Sierra Leone. **Environment International**, v. 94, p. 458-466, 2016.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, 1004-1010, 2012.



SIGMUND, G. *et al.* Biochar total surface area and total pore volume determined by N₂ and CO₂ physisorption are strongly influenced by degassing temperature. **Science of The Total Environment**, v. 580, p. 770–775, 2017.

SILALERTRUKSA, T.; GHEEWALA, S. H. Land-water-energy nexus of sugarcane production in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, v.182, p.521–528, 2018.

SILVA, V. *et al.* Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. **Science of The Total Environment**, v. 653, p. 1532–1545, 2019.

SOPHIA, A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1–17, 2018.

SOUSA, C. R. A. de. *et al.* Casos de intoxicação por exposição à agrotóxicos na Região Norte Brasileira (2007–2020). **Brazilian Journal of Health Review**, v. 4, n. 6, p. 23809-23822, 2021.

SOUZA, E. F. F. da S.; SOUZA, E. F. da S.; SILVA, L. D. B. da.; RESENDE, C. G. F.; NASCENTES, A. L. Avaliação da capacidade adsorptiva do sabugo de milho triturado. **Braz. Journal of Animal and Environmental Research**, Curitiba, v. 2, n. 4, p.1174-1190, 2019.

SUO, F. *et al.* Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 235, p. 918–925, 2019.

TEMKIN, A. M. *et al.* Racial and social disparities in Ventura County, California related to agricultural pesticide applications and toxicity. **Science of The Total Environment**, v. 853, p. 158399, 2022.

TIBESIGWA, B. *et al.* C. Long-rains crops, short-rains crops, permanent crops and fruit crops: The ‘hidden’ multiple season-cropping system for adaptation to rain variability by smallholder farms. **Journal of Environmental Management**, v.278, p. 111407, 2021.

TRAZZI, P. A *et al.* Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, v. 28, p. 875-887, 2018.

UNICEF. Understanding the impacts of pesticides on children: a discussion paper. **UNICEF, New York**, v. 1, n. 6, p. 25, 2018.



VALE-JÚNIOR, E. do. *et al.* Treatment of an azo dye effluent by peroxi-coagulation and its comparison to traditional electrochemical advanced processes. **Chemosphere**, v. 204, p. 548–555, 2018.

VIEIRA, R. M. *et al.* Chitosan-based hydrogel and chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel for the adsorption and removal of Pb⁺² and Ni⁺² ions accommodated in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2713–2723, 2018.

WOLFART, J. C. *et al.* **Consequências metabólicas da água que bebemos: um estudo baseado em evidências de campo e experimentação com modelo animal.** 149 f. Dissertação (Mestrado em Biociências e Saúde) - Programa de Pós-Graduação em Biociências e Saúde, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2021.

YANG, H. *et al.* In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 1, p. 388–393, 2006.

XU, T. *et al.* Preparation of bifunctional polysilsesquioxane/carbon nanotube magnetic composites and their adsorption properties for Au(III). **Chemical Engineering Journal**, v. 410, n. 3, p. 128225, 2021.

ZHAO, B *et al.* Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Cleaner Production**, v. 10, p. 977-987, 2018.



Capítulo

6

Processos eletroquímicos oxidativos avançados aplicados à degradação de pesticidas: oxidação anódica (OA)

Lucas Destefani Paquini¹

Lília Togneri Marconsini²

Bruno Regis Lyrio Ferraz³

Lívia Francisca Araújo Dias⁴

Phelipe Augusto Carvalho Campos⁵

Ruan de Oliveira Alves⁶

Maria Eduarda de Souza Sacre⁷

Demetrius Profeti⁸

Josimar Ribeiro⁹

Luciene Paula Roberto Profeti¹⁰

¹Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: lucas.paquini@edu.ufes.br

²Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: lilia.marconsini@edu.ufes.br

³Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: bruno.ferraz@ufes.br

⁴Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: livia.f.dias@edu.ufes.br

⁵Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: phelipe.campos@edu.ufes.br

⁶Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: ruan.alves@edu.ufes.br

⁷Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: maria.sacre@edu.ufes.br

⁸Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: demetrius.profeti@ufes.br

⁹Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: josimar.ribeiro@ufes.br

¹⁰Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: luciene.profeti@ufes.br



1. INTRODUÇÃO

A degradação de recursos hídricos ocasionada pela atividade agroindustrial tornou-se, ao longo das últimas décadas, um fator contundente para as sociedades modernas (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). Esse problema advém do despejo de águas residuais não tratadas, as quais contêm altas cargas de contaminantes de grande toxicidade, ocasionando assim um grande impacto à biota aquática (RAJKUMAR; KIM, 2006; STETER; BRILLAS; SIRÉS, 2016). Alguns desses produtos, além de serem tóxicos, também são difíceis de serem degradados por tratamentos físico/químicos ou biológicos. Esses tratamentos conseguem, na melhor das hipóteses, reduzir em até 60% a demanda química de oxigênio (DQO) do contaminante. Essas espécies, corriqueiramente classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs), são caracterizados não apenas pela sua natureza recalcitrante, mas também por serem espécies de regulamentação limitada perante às leis vigentes (PANT; ADHOLEYA, 2007). A principal razão para essa limitação está nos seus efeitos ecotoxicológicos e comportamentais, os quais não são muito bem esclarecidos dentro a comunidade científica. Isso ocorre em virtude de grande parcela dos POPs não estarem presentes no programa de monitoramento internacional, dificultando pesquisas e divulgação científica acerca da temática (MARTÍNEZ-SÁNCHEZ; ROBLES; GODÍNEZ, 2022).

Dentre a vasta classe de produtos que os POPs abrangem, os pesticidas são considerados uma das mais problemáticas à saúde humana e ao ecossistema como um todo (SOPHIA A.; LIMA, 2018). Estima-se que a União europeia seja o principal consumidor de pesticidas em todo o mundo, com um montante anual de aproximadamente 400.000,000 toneladas (RANI; SHANKER, 2018). Em virtude disso, a presença de pesticidas é frequentemente relatada em fontes de água, sendo consequência direta da combinação de efluentes de fábricas de pesticidas com efluentes domésticos, resultando em um amplo espalhamento dessas espécies no ambiente (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). Por serem de ampla variabilidade, toxicidade e persistência, esses compostos podem afetar seriamente a saúde dos ecossistemas, sendo documentados como uma das substâncias mais perigosas inventadas pela humanidade (IRANIFAM; ZAREI; KHATAEE, 2011). Isto posto, com o intuito de minimizar os impactos causados



pela presença de pesticidas em rejeitos, alguns métodos de tratamento de efluentes como precipitação, seguido de coagulação, filtração por membrana, processos oxidativos e adsorção têm sido desenvolvidos (EREN; ACAR, 2007; PHAM *et al.*, 2021). Contudo, alguns métodos físicos de remoção são capazes apenas de separar o poluente da água, não degradando-o de maneira efetiva. A partir disso, metodologias baseadas nesses tratamentos apresentam uma série de desvantagens como, por exemplo, alto teor de lodo residual, custos elevados, dificuldade para tratar grandes volumes e a necessidade frequente de se regenerar o adsorvente nos casos de adsorção (CRINI, 2006; IRANIFAM; ZAREI; KHATAEE, 2011).

Em contrapartida, metodologias baseadas em processos oxidativos avançados (POAs) e processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) são considerados altamente efetivos, uma vez que pouco ou nenhum reagente químico é necessário ser utilizado para realizar o tratamento do efluente desejado. Especificadamente, os PEOAs são frequentemente empregados em tratamento de efluentes de processos industriais e para a desinfecção da água para consumo humano. Algumas vantagens desse procedimento incluem a versatilidade, alta eficiência energética, capacidade de automação, segurança, e sua eficácia, atingindo porcentagens próximo à mineralização do contaminante. Ademais, estas técnicas apresentam o diferencial de operarem em condições de temperatura e pressão ambiente, sem a necessidade de se adicionar reagentes auxiliares. Por serem modulares, POAs e PEOAs permitem a combinação de diversas outras técnicas ao processo oxidativo, como, por exemplo, a eletro-coagulação ou adsorção, para complementar os tratamentos e elevar os índices de pureza do corpo aquoso (TITCHOU *et al.*, 2021).

De modo geral, o quantitativo de catalisadores empregados nos PEOAs é bem menor se comparado aos POAs. Em casos específicos, como, por exemplo, na técnica de Eletro-Fenton (EF), os reagentes necessários são eletro-gerados *in situ* durante o fenômeno de eletrolise, havendo a formação de peróxido de hidrogênio a partir da redução catódica de oxigênio dissolvido (TITCHOU *et al.*, 2021). Esses processos oxidativos são adotados para os casos em que os contaminantes presentes em efluentes possuem uma demanda química de oxigênio (COD) na ordem de $0,1 - 5,0 \text{ g L}^{-1}$ (NIDHEESH *et al.*, 2020).



Embora muito eficientes, os PEOAs apresentam como principais desvantagens o limite de aplicações e/ou ciclos, além dos eletrodos de trabalho sofrerem com processos adsorptivos de caráter químico e irreversível, quando os mesmos operam em reações de redução. Este processo inviabiliza ou reduz sua vida útil em virtude do envenenamento de seus sítios ativos (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; ROSHINI *et al.*, 2017; SIRÉS *et al.*, 2014). Os PEOAs podem ser divididos em diversas técnicas, sendo as mais usuais a Oxidação-Anódica (OA) por via direta ou indireta, Eletro-Fenton (EF), Eletro-Fenton Heterogêneo (EFH), Fotoeletro-Fenton (FEF) e Fotoeletro-Fenton Solar (FEFS)(MOREIRA *et al.*, 2017; NIDHEESH *et al.*, 2020). A eficiência desses métodos depende de vários parâmetros, tais como o tipo do eletrodo, a natureza do suporte, o tipo de revestimento e o método de preparo (COMNINELLIS; VERCESI, 1991). Além disso, um PEOA depende também de outras variáveis, como o formato da célula eletroquímica, o pH do meio, a densidade de corrente (A/m^2), eletrólito de suporte e a velocidade do fluxo (*e.g.* em casos de utilização de sistemas em fluxo para o processo) (SIEDLECKA *et al.*, 2018).

Conforme exposto, os PEOAs são poderosas tecnologias para a degradação de espécies prejudiciais ao ambiente, especialmente pesticidas de elevada persistência e toxicidade. Partindo disso, o presente capítulo fornecerá uma revisão bibliográfica acerca das técnicas de oxidação anódica (OA), visando melhor compreender a efetividade destas na purificação de efluentes ricos em pesticidas aplicados no meio agroindustrial. Além disso, esse capítulo apresentará uma abordagem atualizada do que mais vem sendo publicado no campo de purificação de efluentes por vias eletroquímicas. Com isso, esta proposta possuirá grande potencialidade de fornecer diferentes concepções que inspirem pesquisas e melhor as oriente à temática relatada.

2. DEFENSIVOS AGRÍCOLAS/PESTICIDAS: USO E DISPONIBILIDADE

O emprego de inovações tecnológicas no campo, levadas, por exemplo, pela Revolução Verde, e as políticas de financiamento por meio de crédito rural subsidiado juntamente com isenções fiscais e tributárias, fizeram com que a produção mundial de alimentos aumentasse, especialmente no Brasil. Desse modo, a agricultura e o



agronegócio se tornaram a locomotiva da economia nacional, garantindo emprego, segurança alimentar e impactando até nos números da inflação. Todavia, essas políticas governamentais estão estritamente associadas, na prática, ao uso extensivo de insumos agrícolas, como os agrotóxicos. Um claro exemplo disso, é a redução da base de cálculo de 60% do Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços (ICMS) nas vendas desses produtos nos estados (Convênio ICMS 100/97). Assim, somente no ano de 2017, segundo a Associação Brasileira de Saúde Coletiva (Abrasco), os estados deixaram de arrecadar cerca 6,3 bilhões. Com isso, graças ao incentivo do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas criado em 1975, o Brasil se colocou como o principal mercado de agrotóxicos do mundo, sitiando um verdadeiro parque industrial repleto de corporações e transnacionais. Diante desse cenário, então, é de se esperar uma grande preocupação sobre os possíveis efeitos adversos desses pesticidas em corpos d'água e seu impacto na saúde humana e nos ecossistemas, já que em contrapartida, existem poucas políticas combativas ao uso indiscriminado desses produtos.

No mundo, o sistema mais comum de cultivo de solo e alimentos, é a agricultura intensiva. Assim, o impacto potencial de elementos das mudanças climáticas frutos das atividades agrícolas e dos produtos químicos utilizados para controlar ou erradicar pragas, criam uma reação em cadeia devastadora. Pois, apesar dos pesticidas aumentarem a produtividade das lavouras e barrarem a proliferação de parasitas e conseqüentemente, o crescimento de seus vetores (AHMED *et al.*, 2016); fenômenos como a seca ou mesmo inundações em épocas de enchentes, também corroboram com a perda de água pelo escoamento superficial nessas áreas, fazendo com que os efluentes agrícolas representem uma das principais vias de contaminação dos agrotóxicos no meio ambiente (VRYZAS *et al.*, 2009). Além disso, o calor e umidade também provocam o aumento de doenças nas culturas, muitas vezes, causando emergências fitossanitárias ou zoonossanitárias. Ou seja, tudo isso representa o uso de mais agrotóxicos.

Não obstante, os pesticidas mais documentados quando se fala nos efeitos nocivos à saúde, por exposição crônica, são: o glifosato (N-(fosfonometil)glicina), base do Roundup, que impede o florescimento de ervas daninhas, é irritante dérmico e ocular, podendo causar danos hepáticos e renais, além de causar danos em peixes; a atrazina (1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina), um



herbicida que também inibe a fotossíntese de ervas daninhas, tem sido apontado como causador de problemas cardiovasculares, degenerações da retina e até câncer em humanos; o Goal (oxifluorfenol), é capaz de inibir a enzima protoporfirinogênio oxidase (protoporfirinogênio oxidase), mas pode levar a danos irreversíveis a membrana celular, além de problemas de fígado e deficiência nos níveis de hemoglobina no sangue, levando a anemia; o priori, que tem como agente principal a azoxistrobina (Metil (E)-2-(2(6-(2-cianofenoxi)pirimidina-4-iloxi)fenil)-3-metoxiacrilato), é um fungicida sistêmico, que inibe a formação de esporos de fungos, é altamente tóxico para a biota aquática (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020).

Além dos efeitos dos efluentes agrícolas e daqueles devidos ao manuseio incorreto ou ao uso excessivo de agrotóxicos, durante o processo de produção de pesticidas, produtos residuais são formados e dão origem a águas residuais industriais, envolvidas na produção desses e outros defensivos agrícolas, também provocando contaminações que degradam a qualidade da água de cursos d'água superficiais, como rios, córregos e lagos, que fornecem água limpa, mas trazem consequências profundas a saúde pública, principalmente quando misturadas as águas residuais domésticas. É sabido, ainda que os dados disponíveis sejam limitados, que esses produtos químicos podem sobreviver aos processos de tratamento de água em instalações convencionais – como adsorção, separação por membrana e floculação – quando devolvidos ao meio ambiente, por isso também são considerados poluentes orgânicos persistentes (POP's) (ALVAREZ *et al.*, 2005). Portanto, são produtos que apresentam toxicidade, persistência, bioacumulação, magnificação trófica e, ainda, têm capacidade de transporte de longo alcance (pela água, como já citado, ou pelo ar).

Desse modo, o tratamento com pesticidas nas fontes de água é um domínio de pesquisa crucial. Entre os vários desafios que enfrentam o tratamento de água contaminada, temos: a variedade dos compostos do efluente, das estruturas físicas dos pesticidas e o próprio pH da água, que varia de extremamente ácido (0,5) a muito alcalina (14). Além disso, a demanda química de oxigênio (DQO) das águas residuais de produção de agrotóxicos varia de acordo com a literatura entre 150 e 33.750 mg L⁻¹, enquanto a demanda biológica de oxigênio (DBO) varia entre 30 e 11.590 mg L⁻¹. As quantidades de pesticidas em várias fontes de água variam de acordo com cada local de produção, mas concentrações entre 0,1 e 107 mg L⁻¹



foram relatadas na literatura (GOODWIN *et al.*, 2017; SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020).

Logo, essas diferenças propõem um desafio quando se pensa nos mecanismos de remoção e purificação desses efluentes ricos em compostos que apresentam alta toxicidade e resistência, porque essas informações vão indicar qual o tipo de tratamento eles devem ser submetidos. Existem diversos métodos de tratamento para a remoção de pesticidas da água. No entanto, as técnicas atuais de tratamento envolvem uma combinação de métodos físicos, químicos e biológicos que têm sido utilizados para instigar e elucidar o problema da remoção de agrotóxicos da água. Cada técnica de tratamento tem suas vantagens e limitações, a fim de fornecer uma boa comparação sobre a eficiência e custos do processo, mas também tratar da operabilidade, confiabilidade, impacto ambiental, requisitos de pré-tratamento e produção de lodo e subprodutos de degradação que podem ser tóxicos, tanto em escala piloto ou em escala real.

3. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS PARA DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

Nos últimos 15 anos, processos eletroquímicos têm ganhado destaque pela sua aplicação na remediação de efluentes, principalmente os contaminados por pesticidas agroindustriais. Essas técnicas são totalmente ecológicas e apresentam diversas vantagens como, por exemplo, simplicidade dos equipamentos, operação fácil, baixa temperatura de operação além de serem facilmente combinadas com outras tecnologias para potencializar o efeito degradativo (CHEKIR *et al.*, 2016).

De maneira específica, os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) têm ganhado cada vez mais atenção no contexto da purificação de diversos efluentes, como os oriundos das indústrias farmacêuticas, pesticidas, azo-corantes, ácidos carboxílicos e dioxinas (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2016). Dentre os diferentes PEOAs, a oxidação anódica (OA) ou oxidação eletroquímica (OE) é a técnica mais estudada devido sua enorme versatilidade e facilidade de aplicação sob diversas escalas. Além disso, técnicas tradicionais combinadas com metodologias eletroquímicas como, por exemplo, Eletro-Fenton (EF) e Fotoeletro-Fenton (FEF), consolidam-se como poderosas ferramentas para a purificação de efluentes (MARTÍNEZ-SÁNCHEZ; ROBLES; GODÍNEZ, 2022).



3.1. Oxidação anódica (OA)

De modo geral, processos eletroquímicos envolvem reações de caráter oxidativo na região anódica, e reações redutivas na região catódica. Desse modo, esses processos se amparam na ideia fundamental de que uma reação redox deverá ocorrer em ambos compartimentos (por exemplo, oxidação de orgânicos persistentes no anodo ou redução de metais pesados no catodo), para que seja possível garantir a purificação do meio aquoso tanto em processos de redução quanto na eletro-oxidação (MICHAEL-KORDATOU *et al.*, 2015; NANCHARAI AH; VENKATA MOHAN; LENS, 2015). A principal característica que guarda a aplicação de tecnologias baseadas na eletro-oxidação reside na possibilidade de degradar parcialmente ou mineralizar completamente o poluente. Com isso, as propriedades eletrocatalíticas dos materiais empregados nos eletrodos anódicos desempenham um papel fundamental no procedimento eletroquímico (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; NANCHARAI AH; VENKATA MOHAN; LENS, 2015; SIRÉS *et al.*, 2014; TITCHOU *et al.*, 2021).

A oxidação eletroquímica de pesticidas em uma célula eletrolítica pode ocorrer via dois mecanismos diferenciados, os quais podem ser enunciados como (i) oxidação anódica direta e (ii) oxidação anódica indireta. A oxidação direta ou simplesmente eletrólise ocorre diretamente na superfície do anodo e apresenta uma transferência líquida de cargas entre o eletrodo e a molécula. O mecanismo apenas envolve a mediação de elétrons que apresentam a capacidade de oxidar certos poluentes orgânicos, em condições de potenciais mais negativos que o potencial de desprendimento de oxigênio (E_{RDO}) (SONI; RUPARELIA, 2013). O processo oxidativo direto frequentemente requer que fenômenos adsorptivos ocorram sobre a superfície do ânodo. Esse processo é definido como a etapa limitante e não leva a combustão geral dos poluentes orgânicos (GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018). Assim, quando a eletrolise é conduzida em condições de potencial inferior ao potencial de oxidação da água, os eletrodos tornam-se suscetíveis ao envenenamento de sua superfície, inibindo o processo de oxidação eletroquímica (GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018; MICHAEL-KORDATOU *et al.*, 2015).

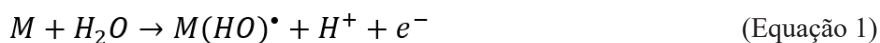
Por outro lado, no mecanismo indireto a oxidação da molécula de interesse ocorre por meio da formação de agentes oxidantes, conhecidos como mediadores,



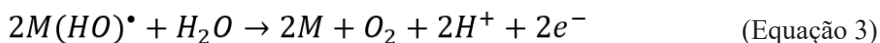
os quais são responsáveis por degradar a espécie de interesse (PELINSON, 2017; SONI *et al.*, 2020). Diferentes espécies oxidantes podem ser produzidas durante a OA como, por exemplo, espécies oxigenadas reativas, espécies cloro-ativas e espécies oxidantes consideradas fracas (fosfatos, bicarbonatos e monohidrogenosulfatos). Além desse fator, o tipo de eletrodo empregado terá grande influência na eficiência geral do processo eletroquímico, bem como na eletro-geração de mediadores (SANDOVAL *et al.*, 2019).

3.1.1. ELETRO-GERAÇÃO DE OXIDANTES (MECANISMO INDIRETO)

O processo de eletro-oxidação indireto com espécies oxigenadas reativas está baseada na eletro-geração de radicais hidroxila adsorvidos (em potencial de +2,8 V/EPH) na superfície do anodo, como uma espécie intermediária da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (CAVALCANTI *et al.*, 2013). Assim, a reação inicial do processo eletro-oxidativo ocorre por meio da formação dos radicais hidroxila adsorvidos na superfície do eletrodo anódico, conforme representado pela Equação 1.



Nesse caso, M é designado como o ânodo e corresponde ao radical hidroxila adsorvido. Entretanto, concomitantemente certas reações de caráter competitivo, como as representadas pelas Equações 2 e 3, podem ocorrer e consumir os radicais para formar oxigênio na RDO, assim como pode ser visto.



A partir disso, com vistas na produção de radicais hidroxila (mediadores) em grande proporção, ânodos com sobrepotenciais acima da RDO devem ser empregados para que (Equação 1) se processe e as reações paralelas (Equações



2 e 3), as quais são indesejáveis e custosas, deixem de ocorrer (CAÑIZARES *et al.*, 2006; RIBEIRO; DE ANDRADE, 2006). De acordo com Comninellis e Vercesi (1991) e Comninellis e Pulgarin (1993) a influência eletrocatalítica dos materiais anódicos está diretamente atrelada a classificação dos ânodos empregados em condições de sobrepotencial para RDO. A partir disso, verifica-se que os eletrodos podem ser classificados de dois tipos: eletrodos “ativos” e “não ativos”(COMNINELLIS; VERCESI, 1991). As diferentes eficiências verificadas nesses eletrodos, durante o tratamento de pesticidas, ocorrem por meio da diferença nas entalpias do processo de adsorção em sua superfície. De modo geral, espécies que sofrem processos de fisissorção são consideradas melhores oxidantes do que espécies fortemente ligadas a superfície (quimissorvidas). A Equação 4 mostra um processo de quimissorção na superfície do eletrodo.



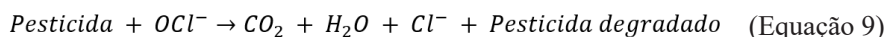
De modo específico, os eletrodos ativos são capazes apenas de realizar uma conversão eletroquímica mais branda, transformando moléculas orgânicas em espécies mais biodegradáveis, como é o caso de orgânicos de cadeia curta. Esses anodos não são capazes de mineralizar completamente o poluente ou degradá-los ao estágio final de CO₂ (CAVALCANTI *et al.*, 2013b). Esse comportamento pode ser justificado em virtude dos elevados estados de oxidação do metal ou dos óxidos metálicos empregados na confecção dos eletrodos, os quais apresentam um potencial padrão acima do requerido para a formação da OER (E⁰ = 1,23 V/EPH), levando a ocorrência preferencial de espécies oxigenadas ativas adsorvidas quimicamente na superfície do eletrodo. Como visto, a eficiência eletroquímica de processos governados pela adsorção química é menor se comparada a adsorção física. Dentre os eletrodos ativos mais comumente relatados na literatura, estão os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs) compostos por TiO₂, RuO₂ e IrO₂ (MARTINEZ-HUITLE; FERRO, 2006).

Em contrapartida, nos anodos não-ativos os radicais hidroxila que são gerados na reação 1 sofrem um processo de fisissorção na superfície do eletrodo. Com isso, os radicais passam a apresentar maior mobilidade, reatividade, alto poder oxidante para conduzirem processos de combustão eletroquímica das



moléculas orgânicas. Isso degrada o poluente a um estágio mínimo, ou seja, conversão completa do POP/pesticida a CO_2 e água (GARGOURI *et al.*, 2014). Dentre os diferentes tipos materiais empregados nos anodos não-ativos, tem-se, os óxidos de chumbo (IV), óxidos de antimônio (IV) e eletrodos de diamante dopado com boro (DDB). Contudo, torna-se válido ressaltar que os materiais anódicos não são exclusivamente ativos ou não-ativos, porque em muitos casos eles apresentam comportamentos ambíguos, ora com característica de ativos e ora com características de não-ativos. Um exemplo pertinente é o eletrodo DDB, o qual apresenta um potencial máximo como anodo não-ativo. Entretanto, pesquisas recentes verificaram que este eletrodo apresenta uma característica dualística, sendo dependente da conformação estrutural dos carbonos com hibridização Sp^2/Sp^3 , os quais tem alta potencialidade de afetar seu comportamento não-ativo.

A oxidação promovida por espécies cloro-ativas pode ser categorizada como outro tipo de oxidação eletroquímica indireta. Esta técnica é frequentemente aplicada com fins de remoção de espécies de alta toxicidade (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2016). Os artigos elaborados por Rajkumar *et al.* (2006) e Martinez-Huitle e Ferro (2006) mostram a elevada eficiência do processo de OA em ensaios de eletro-oxidação. Soni *et al.* (2020), Cañizares *et al.* (2006) e Duan *et al.* (2015) mostraram que as Equações 5 a 9 são as envolvidas no processo indireto de eletro-oxidação de pesticidas envolvendo eletro-geração de cloro ativo.





De acordo com Cañizares *et al.* (2006), ocorrerá primeiramente a redução da água no eletrodo catódico, o qual produzirá íons hidroxila no meio (Equação 5). Por outro lado, no ânodo, a eletro-geração de cloro ativo passará a ocorrer efetivamente (Equação 6). Em condições de pH ácido, o cloro molecular presente no seio da solução irá formar ácido hipocloroso, assim como apresentado na Equação 7, o qual é um potente agente oxidante e é responsável por estabilizar o pH do meio na faixa de 3 – 8. Um alto consumo de íons H^+ irá aumentar o número de radicais OH^- no seio da solução, aumentando também o pH e a concentração de HOCl. Desse modo, o ácido hipocloroso atuará como um forte agente oxidante, como mencionado, quebrando as duplas ligações. (CAÑIZARES *et al.*, 2006).

Em outras condições, alcalinas ou neutras, a depleção de HOCl segue de acordo com a Equação 8. Nessas circunstâncias, haverá a formação dos íons hipoclorito, os quais também funcionam como ótimos oxidantes, atuando prontamente na quebra da ligação. O produto desse mecanismo será a Equação 9, apresentando como resultado os produtos de degradação do pesticida, íons cloreto, gás carbônico e água (DUAN *et al.*, 2015). A dependência do pH na eficiência oxidativa desse processo de eletro-geração de cloro ativo é fator crucial e que deve ser levado em conta. Assim o potencial padrão de redução de Cl_2 ($E^\circ = +1,36V/EPH$) e HClO ($E^\circ = +1,49 V/EPH$) são consideravelmente maiores que o da espécie ClO^- ($E^\circ = +0,89V/EPH$). Isso indica que o processo oxidativo de espécies orgânicas ocorrerá de maneira mais eficiente e completa quando ele for conduzido sob condições de pH ácido. A possibilidade de eletro-geração simultânea de espécies cloro-ativas juntamente com espécies oxigenadas foi verificada em trabalhos como, em Bonfatti *et al.* (2000) e Rosestolato *et al.* (2014). Nesse mecanismo, reações de transferência de oxigênio serão realizadas por espécies oxi-cloradas e eletro-adsorvidas na superfície (Equação 10), as quais atuarão como intermediárias no desprendimento do cloro presente na Equação 11 (BONFATTI *et al.*, 2000; ROSESTOLATO; BATTAGLIN; FERRO, 2014).





Conforme exposto, torna-se possível verificar que os processos baseados em OA apresentam elevados parâmetros de eficiência na degradação de moléculas orgânicas presentes em meio aquoso. Com isso, na literatura verifica-se um conjunto trabalhos que relatam a aplicação da OA para degradação de pesticidas, assim como pode ser observado por meio da Tabela 1.

Tabela 1 – Diferentes trabalhos empregando a técnica de oxidação anódica para degradação de pesticidas, sob variadas condições de eletrodo, eletrólito de suporte (ES), concentração inicial (C_{inicial}), pH, densidade de corrente (j), temperatura (T) e tempo (t).

Ânodo	Condições Experimentais	Pesticidas	Parâmetros de Eficiência	Fonte
Nb/DDB	ES: Na ₂ SO ₄ (0,03M) pH = 3,0, T = 25°C t = 300 min, j = 2,0 mA cm ⁻² C _{inicial} = 10 mg L ⁻¹	Atrazina	(%) DQO: 100,0% (%) TOC: 81,3% (%) EC: 95,6%	(KOMTCHOU <i>et al.</i> , 2017)
Nb/DDB	ES: Na ₂ SO ₄ (0,1M) pH = 6,0, T = 25°C t = 240 min j = 30,0 mA cm ⁻² C _{inicial} = 100,0 mg L ⁻¹	Tebuthiuron	(%) DQO: 95,0% (%) TOC: 80,0% (%) EC: 91,8%	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2017)
DDB	ES: Na ₂ SO ₄ (0,01M) T = Amb., t = 30 min j = 14,3 mA cm ⁻²	Tiametoxam	(%) DQO: 97,0% (%) TOC: 92,0% (%) EC: 96,0%	(MEIJIDE <i>et al.</i> , 2016)
PbO ₂ dopado com Bi	ES: Na ₂ SO ₄ (0,15M) pH = 5,0, T = 25,0°C t = 120 min j = 120,0 mA cm ⁻² C _{inicial} = 50,0 mg L ⁻¹	Hexazinona	(%) DQO: 100,0% (%) TOC: Não registrado (%) EC: 88,2%	(SUN <i>et al.</i> , 2018)
ADE (Ti/TiO ₂ -RuO ₂)	ES: Na ₂ SO ₄ (0,05M) pH = 3,0, T = 35,0°C t = 3600 min j = 100,0 mA cm ⁻² C _{inicial} = 76,9 mg L ⁻¹	Carbofurano	(%) DQO: 48,5% (%) TOC: 4,9% (%) EC: 36,9%	(THIAM <i>et al.</i> , 2018)

Continua...



Tabela 1 – Diferentes trabalhos empregando a técnica de oxidação anódica para degradação de pesticidas, sob variadas condições de eletrodo, eletrólito de suporte (ES), concentração inicial (C_{inicial}), pH, densidade de corrente (j), temperatura (T) e tempo (t) (Continuação).

Ânodo	Condições Experimentais	Pesticidas	Parâmetros de Eficiência	Fonte
DDB	ES: Na ₂ SO ₄ (0,021M) pH = 7,0, T = Amb. t = 180 min j = 100,0 mA cm ⁻² C _{inicial} = 100,0 mg L ⁻¹	Glifosato	(%) DQO: 100,0% (%) TOC: 80% (%) EC: 91,23%	(RUBÍ-JUÁREZ <i>et al.</i> , 2016)
ADE (Ta/PbO ₂)	ES: Na ₂ SO ₄ (0,014M) pH = 3,0, T = 65°C t = 270 min j = 100,0 mA cm ⁻² C _{inicial} = 953,0 mg L ⁻¹	Imidacloprida	(%) DQO: 70,0% (%) TOC: Não registrado (%) EC: 62,3%	(BRAHIM <i>et al.</i> , 2016)
Ni/DDB	ES: Sem adição pH = 7,0, T = 25°C t = 240 min j = 16,6 mA cm ⁻² C _{inicial} = 0,2 mg L ⁻¹	Pesticidas Organoclorados	(%) DQO: 100,0% (%) TOC: 90,0 (%) EC: 99,8%	(DOMINGUEZ <i>et al.</i> , 2018)

FONTE: Os autores. (%) DQO - Demanda química de oxigênio; (%) TOC - Carbono orgânico total; (%) EC - Eficiência de Corrente; DDB - eletrodo de Diamante Dopado com Boro; ADE - Ânodo Dimensionalmente Estável.

Komtchou *et al.* (2017) e Pereira *et al.* (2017) investigaram a eletro-oxidação de dois diferentes pesticidas, Atrazina e Tebuthiuron, empregando como ânodo eletrodos do tipo Nb/DDB. Os ensaios de degradação evidenciaram drásticas reduções nas demandas químicas de oxigênio (DQO), atingindo valores acima de 90,0% em ambos os casos. Para o carbono orgânico total (TOC), verificou-se reduções muito parecidas para os dois pesticidas testados. Contudo, a eficiência de corrente foi ligeiramente superior na degradação de Atrazina. Os autores



justificam que esse comportamento está ligado diretamente a fatores como (i) a estrutura da Atrazina com grupos de maior propensão energética para conduzirem transferências de elétrons diretamente com a superfície do eletrodo, em relação ao Tebuthiuron; (ii) o pH do meio e, (iii) as diferentes condições (eletrólito, concentração e densidade de corrente) delineadas para o processo eletroquímico. Em outro estudo, conduzido por Meijide *et al.* (2016), verifica-se a aplicação de um eletrodo de DDB para a eletro-oxidação direta de Tiametoxam. Os resultados demonstraram uma drástica redução nos valores de DQO e TOC, sendo eles de 97,0% e 92,0%, respectivamente. A eficiência de corrente fornece grandes indícios do processo ter degradado o pesticida a estágios de mineralização, como salientam os autores, uma vez que o tipo de eletrodo empregado (DDB) permite se operar em uma ampla janela de potencial (LI *et al.*, 2018). Outros estudos empregando DDB e suas modificações estão listados na Tabela 1, e informam a degradação dos pesticidas glifosato, relatado por Rubí-Juarez *et al.* (2016), e de uma seara de organoclorados presentes em efluentes agroindustriais, como descrito por Dominguez *et al.* (2018). Em ambos os casos, os parâmetros de eficiência se mostraram elevados, principalmente em se tratando da DQO, a qual atingiu uma redução de 100%.

A partir disso, a compreensão acerca dos elevados parâmetros de eficiência atrelados aos eletrodos DDB podem ser atribuídos ao tipo de ativação do eletrodo, nível de dopagem, ativação eletroquímica e modificações com metais de transição. Especificadamente, a vantagem do uso de BDD em degradação de moléculas complexas, como os pesticidas, está (i) na maior janela de potencial eletroquímico para meios aquosos ($\sim 3,0\text{V} - 3,5\text{V}$) e não aquosos ($\sim 5,0\text{V} - 7,5\text{V}$); (ii) Uma corrente de fundo pequena e estável, que é atribuída à baixa capacitância do material BDD ($C = 10\mu\text{F cm}^{-2}$) quando comparado com outros materiais, como Au ($C = 30\mu\text{F cm}^{-2}$); (iii) Uma ampla janela de transparência eletromagnética que vai da região UV-Vis até a região do infravermelho distante e, (iv) Propriedades eletroquímicas ajustáveis pela concentração de boro na rede do diamante. Todos esses fatores, quando somados, garantem um eletrodo com características apropriadas para conduzir processos de eletro-oxidação ao estágio de mineralização do poluente (MUZYKA *et al.*, 2019).



Nos estudos desenvolvidos por Thiam *et al.* (2018), constatou-se a aplicação de um eletrodo do tipo ânodo dimensionalmente estável (ADE) para degradação de Carbofurano. Entretanto, os indicadores de eficiência do procedimento não apresentaram valores satisfatórios, com uma DQO reduzida em apenas 48,5%, enquanto o TOC foi de somente 4,90%. Os valores obtidos nesse estudo se sobressaem dentre os demais verificados e, de acordo com os autores, alguns fatores contribuem para essa baixa eficiência de remoção. Dentre eles, destacam-se (i) a utilização de um ânodo constituído por óxidos mistos de Ti e Ru, os quais garantem propriedade de eletrodo ativo ao material, promovendo uma oxidação mais branda, (ii) a complexidade e estabilidade da molécula de carbofurano em ser degradada e (iii) a condução de um processo oxidativo de caráter majoritariamente direto, sem a formação de mediadores oxidantes.

4. AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO DO PROCESSO

No contexto da degradação de pesticidas oriundos da atividade agroindustrial, alguns métodos para o acompanhamento da extensão da reação e, para avaliar a viabilidade do processo eletrooxidativo, podem ser empregados. O teor de carbono orgânico total (TOC) e demanda química de oxigênio (DQO) são elencados como os mais usuais em estágios de completa mineralização de poluentes orgânicos persistentes (POPs). As Equações 12 e 13 descrevem matematicamente as técnicas de TOC e DQO.

$$TOC (\%) = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} * 100 \quad (\text{Equação 12})$$

$$DQO(\%) = \frac{DQO_0 - DQO_t}{DQO_0} * 100 \quad (\text{Equação 13})$$

Em que DQO_t e TOC_t são os valores experimentais de demanda química de oxigênio e carbono orgânico total experimental no tempo t (mg L^{-1}), por outro lado, DQO_0 e TOC_0 são os valores iniciais de DQO e TOC. Ainda, outra análise de interesse é a eficiência de corrente (EC), a qual pode ser dada a partir da variação



do DQO durante o experimento, estando presente na Equação 14. Além disso, a eficiência de corrente medida para a mineralização completa do POP (ECM) pode ser dada pela Equação 15.

$$EC(\%) = \frac{\Delta(DQO)FV_s}{8It} * 100 \quad (\text{Equação 14})$$

$$ECM(\%) = \frac{nFV_s\Delta TOC_{exp}}{4,32 \times 10^7 \cdot mIt} * 100 \quad (\text{Equação 15})$$

Em que F corresponde a constante de Faraday ($9,6487 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$), I é a corrente (A), V_s é o volume de solução (L), 8 é a massa de O_2 equivalente, $\Delta(DQO)$ é o decaimento da demanda química de oxigênio, t corresponde ao tempo (s), $\Delta(TOC)_{exp}$ é a mudança experimental nos valores de TOC no tempo t, m e n são os números de átomos de carbono e a troca teórica de elétrons durante o processo de mineralização dos compostos orgânicos. O termo $4,32 \times 10^7$ corresponde ao fator de correção de homogeneidade. Em condições de corrente constante, um processo de eletrolise eficiente garante baixos valores de consumo específicos de energia e elevados valores de CE e MCE (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; SAXENA; RUPARELIA, 2019).

Além da eficiência de corrente, parâmetros como o consumo de energia específica (CE) podem ainda ser dados em função do volume. Essa expressão, representada pela Equação 16, é considerada essencial para fins de validação do procedimento de tratamento por via eletroquímica (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; SAXENA; RUPARELIA, 2019).

$$CE = \frac{E_{Celula}It}{V_s} \quad (\text{Equação 16})$$



5. MONITORAMENTO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO

Durante a execução do método eletroquímico, torna-se extremamente necessário o monitoramento de espécies intermediárias de reação como, por exemplo, moléculas orgânicas de alta toxicidade e íons inorgânicos. De modo geral, esse acompanhamento permite determinar a principal via de degradação e, conseqüentemente, o tipo de efluente resultante, para que seja possível categorizá-lo dentro dos padrões legais de emissão. De modo específico, técnicas analíticas como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia a gás acoplada a massas (CG-MS) são capazes de identificar a presença de diferentes espécies intermediárias oriundas do processo de eletro-oxidação (e.g., organoclorados, ácidos carboxílicos, íons inorgânicos e fenóis)(BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; MOREIRA *et al.*, 2017). Ainda, a técnica de HPLC pode ser usada para o acompanhamento da cinética de oxidação do pesticida (OH *et al.*, 2014; SOLANO *et al.*, 2015; ZAZOU *et al.*, 2019). Na literatura, Solano *et al.* (2015), Soni *et al.* (2020) e Rajkumar (2006), relataram que o uso de técnicas como HPLC na identificação de intermediários permitiu detectar cerca de 13-15 derivados hidroxilados, 21-35 intermediários aromáticos, 6 derivados fenólicos e íons inorgânicos persistentes. Esses dados são provenientes da análise via HPLC de uma amostra de pesticidas que sofreram os processos de OA usando ADEs, EF e FEF, respectivamente.

Em todas as PEOAs citadas, foram verificados a formação de intermediários como, benzeno, naftaleno, bifenil, monoazo, diazo e ácido ftálico. Além disso, ácidos tartônico, tartárico, oxâmico, oxálico e acético foram detectados na análise. Ainda, os trabalhos relatam que a maior parte do nitrogênio foi perdida durante o processo na forma de espécies N-voláteis e oxidadas a NO_3 e em menor proporção a NH_3 (ÇELEBI *et al.*, 2015; OH *et al.*, 2014; SOLANO *et al.*, 2015; ZAZOU *et al.*, 2019). Conforme exposto, as técnicas eletroquímicas e eletroanalíticas constituem técnicas poderosas para análise quantitativa e monitoramento da extensão da reação. Apresentam vantagens importante frente às técnicas de HPLC e UV-Vis, como baixo consumo de reagentes orgânicos nocivos ao meio ambiente, análises rápidas e de baixo custo operacional, possibilidade de gerar o agente oxidante *in situ*(oxidação indireta)(MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; SALAZAR; BRILLAS; SIRÉS, 2012).



5.1. Monitoramento de produtos de degradação: espectroeletróquímica

A Espectroeletróquímica constitui uma técnica que permite o monitoramento e elucidação de processos químicos. Durante o procedimento são obtidos espectros (UV-vis, ressonância de eletrospin, luminescência) sob aplicação de um potencial constante. Diferentes técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas em associação às técnicas eletroquímicas, das quais a espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho, estão em maior destaque, por serem de fácil execução e pela sensibilidade em monitorar as espécies geradas durante a eletrólise na interface eletrodo/solução (KARONJ; ŁAPKOWSKI; DOBROWOLSKI, 2021). No caso da espectrofotometria de absorção, pode-se utilizar em 3 modos: transmissão (passagem do feixe ótico através do eletrodo opticamente inerte, refletância especular (passagem do feixe ótico pela solução e refletido pela superfície do eletrodo) e refletância interna (passagem do feixe ótico através do eletrodo opticamente inerte e refletido pela solução com ângulo superior ao ângulo crítico)(HEINEMAN, 1978) . Em Raman ocorre a excitação direta da solução por um feixe de laser e então o espalhamento da luz é observado e obtido o espectro Raman. Em Ressonância magnética nuclear, elétron spin e espectroscopia de massas são implementadas com intuito de se obter informações acerca dos produtos de degradação gerados pela eletrólise (PETR; DUNSCH; NEUDECK, 1996).

O uso em conjunto de ambas as técnicas apresenta vantagens, pois é possível realizar estudos mecanísticos de identificação de espécies intermediárias (MA; WU; WANG, 1999; MALINAUSKAS; HOLZE, 1999; WALCZAK; FLYNN, 1998), determinação de cinética de reações (MALINAUSKAS; HOLZE, 1999; WANG *et al.*, 1999), determinação de potenciais óxido-redução e número de elétrons transferidos *in situ*, ao longo do processo de degradação (DUNSCH, 2011; HEINEMAN; BURNETT; MURRAY, 1968; NUNES *et al.*, 2012).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença de poluentes orgânicos provocou o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes. Os PEOAs constituem uma abordagem particularmente atraente para lidar com poluentes, uma vez que esses processos produzem oxidantes



fortes não seletivos que funcionam bem em água. Este documento apresentou uma revisão empregando a técnica de oxidação anódica para degradação de pesticidas, sob variadas condições. No processo de OA, as espécies oxidantes são produzidas principalmente na superfície dos eletrodos, que dependem principalmente do material em que é produzido e da energia imposta. O uso de PEOAs para o tratamento de contaminantes orgânicos ainda precisa abordar questões importantes antes que tecnologias competitivas possam ser desenvolvidas. Entre estas, a preparação, caracterização e otimização de desempenho de materiais de eletrodos para espécies reativas eletrogeradas fortes e seletivas devem ser realizadas. Os desafios são complexos, uma vez que os contaminantes orgânicos geralmente são diluídos e na presença de uma mistura complexa de espécies químicas que dificultam não apenas o entendimento dos processos de degradação e formação de subprodutos, mas também a reprodutibilidade e aplicabilidade do processo. Além disso, também é desejável que eles possam ser facilmente acoplados a sistemas tradicionais de tratamento físicos, químicos e biológico de efluentes.

REFERÊNCIAS

AHMED, T. *et al.* Water-Related Impacts of Climate Change on Agriculture and Subsequently on Public Health: A Review for Generalists with Particular Reference to Pakistan. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 11, p. 1051, 2016.

ALVAREZ, D. A. *et al.* Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. **Chemosphere**, v. 61, n. 5, p. 610–622, 2005.

BONFATTI, F. *et al.* Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2–3, p. 305–314, 2000.

BRAHIM, M. BEN *et al.* Electrochemical removal of the insecticide imidacloprid from water on a boron-doped diamond and Ta/PbO₂ anodes using anodic oxidation process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 9, p. 2602–2609, 2016.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015.



BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

CAÑIZARES, P. *et al.* Measurement of Mass-Transfer Coefficients by an Electrochemical Technique. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 8, p. 1204, 2006.

CAVALCANTI, E. B. *et al.* Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products. **Water Research**, v. 47, n. 5, p. 1803–1815, 2013a.

CAVALCANTI, E. B. *et al.* Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products. **Water Research**, v. 47, n. 5, p. 1803–1815, abr. 2013b.

ÇELEBI, M. S. *et al.* Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 996–1002, 2015.

CHEKIR, N. *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions using TiO₂ and ZnO. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 13, p. 6141–6147, 2016.

COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 4, p. 335–345, 1991.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

DOMINGUEZ, C. M. *et al.* Removal of organochlorine pesticides from lindane production wastes by electrochemical oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 35, p. 34985–34994, 2018.

DUAN, F. *et al.* Activated carbon electrodes: Electrochemical oxidation coupled with desalination for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 125, p. 205–211, 2015.

DUNSCH, L. Recent Advances in in situ multi-spectroelectrochemistry. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 7–8, p. 1631–1646, 2011.



EREN, Z.; ACAR, F. N. Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 226–232, 2007.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: decolorization, kinetics and degradation routes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 681–691, 2016.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48–67, 2018.

GARGOURI, B. *et al.* Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 117, p. 309–315, 2014.

GOODWIN, L. *et al.* Treatment options for reclaiming wastewater produced by the pesticide industry. **International Journal of Water Wastewater Treatment**, v. 4, n. 1, p. 1-15, 2017.

HEINEMAN, W. R. Spectroelectrochemistry. Combination of optical and electrochemical techniques for studies of redox chemistry. **Analytical Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 390A-402A, 1978.

HEINEMAN, W. R.; BURNETT, J. N.; MURRAY, R. W. Optically transparent thin-layer electrodes: studies of iron(II)-(III) acetylacetonate ligand exchange reactions in acetonitrile. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 13, p. 1970–1973, 1968.

IRANIFAM, M.; ZAREI, M.; KHATAEE, A. R. Decolorization of C.I. Basic Yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 659, n. 1, p. 107–112, 2011.

KAROŃ, K.; ŁAPKOWSKI, M.; DOBROWOLSKI, J. C. ECD spectroelectrochemistry: A review. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 250, p. 119349, 2021.

KOMTCHOU, S. *et al.* Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 125, p. 91–103, 2017.



LI, H. *et al.* Improved BDD anode system in electrochemical degradation of p-nitrophenol by corroding electrode of iron. **Electrochimica Acta**, v. 291, p. 335–342, 2018.

MA, S.; WU, Y.; WANG, Z. Spectroelectrochemistry for a coupled chemical reaction in the channel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 464, n. 2, p. 176–180, 1999.

MALINAUSKAS, A.; HOLZE, R. An in situ UV—vis spectroelectrochemical investigation of the initial stages in the electrooxidation of selected ring- and nitrogen-alkylsubstituted anilines. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 15, p. 2613–2623, 1999.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324–1340, 2006.

MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, C.; ROBLES, I.; GODÍNEZ, L. A. Review of recent developments in electrochemical advanced oxidation processes: application to remove dyes, pharmaceuticals, and pesticides. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 5, 2022.

MEIJIDE, J. *et al.* Degradation of thiamethoxam by the synergetic effect between anodic oxidation and Fenton reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 43–50, 2016.

MICHAEL-KORDATOU, I. *et al.* Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. **Water Research**, v. 77, p. 213–248, 2015.

MOREIRA, F. C. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

MUZYKA, K. *et al.* Boron-doped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications. **Analytical Methods**, v. 11, n. 4, p. 397–414, 2019.



NANCHARAI AH, Y. V.; VENKATA MOHAN, S.; LENS, P. N. L. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 102–114, 2015.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1–15, 2012.

NIDHEESH, P. V. *et al.* Treatment of Arsenite-Contaminated Water by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 11, p. 2418–2423, 2020.

NUNES, L. M. S. *et al.* In Situ Quantification of Cu(II) during an Electrodeposition Reaction Using Time-Domain NMR Relaxometry. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 15, p. 6351–6354, 2012.

OH, B.-T. *et al.* Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂). **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 105–110, 2014.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2321–2334, 2007.

PELINSON, N. DE S. **Estudo de tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário submetido à eletro-oxidação como pré-tratamento a um sistema de lodos ativados operado em batelada**. Universidade de São Paulo, 2017.

PEREIRA, G. F. *et al.* Comparative electrochemical degradation of the herbicide tebutiuron using a flow cell with a boron-doped diamond anode and identifying degradation intermediates. **Electrochimica Acta**, v. 247, p. 860–870, 2017.

PETR, A.; DUNSCH, L.; NEUDECK, A. In situ uv-vis esr spectroelectrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 412, n. 1–2, p. 153–158, 1996.

PHAM, X. N. *et al.* Characterization and application of C–TiO₂ doped cellulose acetate nanocomposite film for removal of Reactive Red-195. **Chemical Engineering Communications**, v. 208, n. 3, p. 304–317, 2021.



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.

RANI, M.; SHANKER, U. Promoting sun light-induced photocatalytic degradation of toxic phenols by efficient and stable double metal cyanide nanocubes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 24, p. 23764–23779, 2018.

RIBEIRO, J.; DE ANDRADE, A. R. Investigation of the electrical properties, charging process, and passivation of RuO₂–Ta₂O₅ oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 592, n. 2, p. 153–162, 2006.

ROSESTOLATO, D.; BATTAGLIN, G.; FERRO, S. Electrochemical properties of stoichiometric RuN film prepared by rf-magnetron sputtering: A preliminary study. **Electrochemistry communications**, v. 49, p. 9–13, 2014.

ROSHINI, P. S. *et al.* Combined Electro-Fenton and Biological Processes for the Treatment of Industrial Textile Effluent: Mineralization and Toxicity Analysis. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 21, n. 4, p. 7016, 2017.

RUBÍ-JUÁREZ, H. *et al.* Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 305–312, 2016.

SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115–116, p. 107–116, 2012.

SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 101026, 2020.

SANDOVAL, M. A. *et al.* Decolorization and Degradation of a Mixture of Industrial Azo Dyes by Anodic Oxidation Using a Ti/Ru 0.3 Ti 0.7 O₂ (DSA-Cl 2) Electrode. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 47, p. 13856–13866, 2019.

SAXENA, P.; RUPARELIA, J. Influence of Supporting Electrolytes on Electrochemical Treatability of Reactive Black 5 Using Dimensionally Stable Anode. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series A**, v. 100, n. 2, p. 299–310, 2019.



SIEDLECKA, E. M. *et al.* Cytostatic drug removal using electrochemical oxidation with BDD electrode: Degradation pathway and toxicity. **Water Research**, v. 144, p. 235–245, 2018.

SIRÉS, I. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

SOLANO, A. M. S. *et al.* Degradation of acidic aqueous solutions of the diazo dye Congo Red by photo-assisted electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168–169, p. 559–571, 2015.

SONI, B. D. *et al.* Electrochemical destruction of RB5 on Ti/PtOx–RuO₂–SnO₂–Sb₂O₅ electrodes: a comparison of two methods for electrode preparation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 2, p. 903–916, 2020.

SONI, B. D.; RUPARELIA, J. P. Decolourization and mineralization of Reactive black-5 with transition metal oxide coated electrodes by electrochemical oxidation. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 335–341, 2013.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1–17, 2018.

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.

SUN, S. *et al.* Reactive Photo-Fenton ceramic membranes: Synthesis, characterization and antifouling performance. **Water Research**, v. 144, p. 690–698, 2018.

THIAM, A. *et al.* Electrochemical advanced oxidation of carbofuran in aqueous sulfate and/or chloride media using a flow cell with a RuO₂-based anode and an air-diffusion cathode at pre-pilot scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 133–144, 2018.

TITCHOU, F. E. *et al.* An overview on the elimination of organic contaminants from aqueous systems using electrochemical advanced oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, n. April, p. 102040, 2021.



VRYZAS, Z. *et al.* Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. **Water Research**, v. 43, n. 1, p. 1–10, 2009.

WALCZAK, M. M.; FLYNN, N. T. Spectroelectrochemical study of the generation of tris-(1,10-phenanthroline) iron(II/III) from μ -oxo-bis[aquabis(1,10-phenanthroline) iron(III)]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 441, n. 1–2, p. 43–49, 1998.

WANG, Z. *et al.* Spectroelectrochemistry for a coupled chemical reaction in the channel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 464, n. 2, p. 181–186, 1999.

ZAZOU, H. *et al.* Cold incineration of 1,2-dichlorobenzene in aqueous solution by electrochemical advanced oxidation using DSA/Carbon felt, Pt/Carbon felt and BDD/Carbon felt cells. **Separation and Purification Technology**, v. 208, p. 184–193, 2019.



Capítulo

7

Fungos endofíticos na produção de compostos de importância econômica

Ester Gonçalves de Jesus¹

João Victor Andrade²

Gabriela dos Santos Medeiros³

Mario Ferreira Conceição Santos⁴

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: ester.jesus@edu.ufes.br

² Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: joao.andrade.75@edu.ufes.br

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: gabriela.s.medeiros@edu.ufes.br

⁴ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: mariosantos408@gmail.com



1. INTRODUÇÃO

A natureza fornece uma enorme variação de moléculas extremamente complexas, mais sofisticadas do que qualquer molécula obtida de forma sintética ou por combinações químicas. A alta diversidade química em produtos naturais está relacionada com a disponibilidade de precursores e reações biossintéticas, além de sua função no sistema biológico.

Com a crescente busca por terapias à base de plantas, fitoterápicos e drogas vegetais têm crescido consideravelmente e assim, há necessidade de novos estudos relacionados à qualidade desses produtos. A procura pelos produtos naturais voltou a ter seu destaque, especialmente pela indústria farmacêutica, através de grandes investimentos em cultivos, processos de extração e ampliação das pesquisas de compostos de origem natural para outras fontes pertencentes a outros organismos da biodiversidade até então inexplorados (MONTE; DE OLIVEIRA ALVIN, 2021).

Há séculos a medicina e os compostos naturais estão interligados através da utilização de medicamentos populares e o uso de venenos naturais. Uma fonte de novas substâncias bioativas úteis como fármacos são os produtos naturais, principalmente os metabólitos oriundos de plantas e microrganismos (NUNES *et al.*, 2020). Dos 520 novos fármacos aprovados entre 1983 e 1994, 39% são produtos naturais ou derivados destes, predominando os antibacterianos e antitumorais (CRAGG; NEWMAN; SNADER., 1997; PETERSEN; KELLERMANN; SCHUPP, 2020). Entre os fármacos produzidos a partir de 1995, 244 estruturas químicas têm sido utilizadas como protótipos, sendo que destas 83% são provenientes (animais, plantas e microrganismos) e 17% são provenientes de síntese química ou de observações das atividades biológicas de compostos existentes (FURTADO, 2004).

Os fungos são responsáveis pela produção de aproximadamente 25% dos medicamentos obtidos a partir de produtos naturais (KONGSAEREE *et al.*, 2003). Dentre estes, destacam-se os antibióticos β -lactâmicos das classes da penicilina e cefalosporina (Fig. 1), que juntos representam um mercado mundial de 15 bilhões de dólares (LIMA *et al.*, 2020). Outras substâncias de grande relevância como medicamentos são a ciclosporina A (imunossupressor) e os agentes redutores de



colesterol, como a lovastatina (mevinolina), responsáveis por um mercado mundial de 1,5 e 8,4 bilhões de dólares (Fig. 1) respectivamente (DEMAIN, 2000). Como fármacos potenciais destacam-se a aspercilina (ação em doenças gastrointestinais) e as papulacandinas (antifúngicos), entre outros (OLIVEIRA, 2009) (Fig. 1).

Compostos isoladas de fungos empregadas no combate de pragas, que causam uma perda na produtividade agrícola mundial. Os metabólitos destruxinas (inseticidas), estrobilurinas (fungicidas) e várias fitotoxinas (herbicidas) são utilizadas como agroquímicos naturais (MAHARANA *et al.*, 2022), sendo uma alternativa de controle.

2. UMA VISÃO GERAL

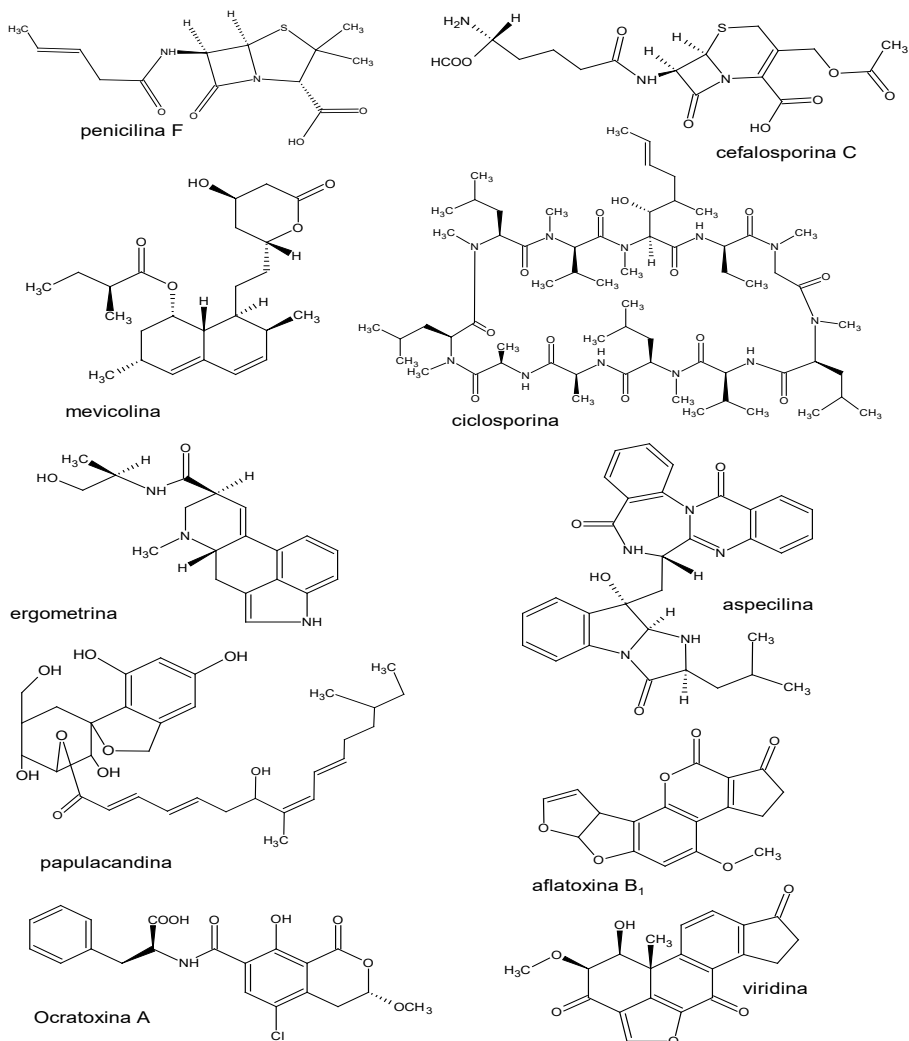
Os fungos são organismos quimiorganotróficos, cujo corpo pode ser unicelular (leveduriforme) ou pluricelular (micélio). Típicos de ambientes úmidos encontram-se distribuídos em habitats diversos como água, solo, ar e sobre partículas em suspensão, sendo divididos conforme o habitat em grupos como coprófilos, micoparasitas, marinhos, de água doce, endofíticos, termofílicos, parasitas, filoplanos, entre outros.

Com relação à ocorrência e biodiversidade, os fungos constituem o segundo maior grupo de espécies sobre a terra, menor apenas que os insetos. Estimativas sugerem que há aproximadamente 1,5 milhões de espécies diferentes de fungos, sendo que menos de 5% foram descritas (HAWKSWORTH, 2001).

Os microrganismos, em especial os fungos, apresentam capacidade metabólica de produzir uma diversidade de moléculas bioativas e são atualmente utilizados para produzir inúmeros produtos comerciais comum mercado estimado na casa de bilhões de dólares. Inicialmente empregados apenas como agentes antibacterianos, esses produtos evoluíram para os mais diferentes usos, nos quais se incluem a inibição da biossíntese de colesterol e terapias sofisticadas (CRAGG; NEWMAN; SNADER, 1997; SAXENA; CHHIBBER; SINGH, 2019). Este avanço relaciona-se com isolamento de novas culturas de uma ampla variedade de ambientes e substratos.



Figura 1- Substâncias bioativas isoladas de fungos



FONTE: Autores

2.1. Ecologia química dos fungos

Os fungos são organismos que prosperam em ambientes competitivos, mantendo relações simbióticas (mutualismo ou comensalismo), tróficas (predação e parasitismo) e de competição (por território e recursos alimentares) com demais



organismos do ecossistema.

Os fungos são alvos de predadores como os insetos e nematóides. Büttner *et al.* (2021) e Tayyrov *et al.* (2018) relatam que vários fungos protegem suas hifas dos nematóides fungívoros produzindo substâncias tóxicas a eles. Os fungos do gênero *Claviceps*, endofíticos de gramíneas, produzem os alcalóides de ergot, substâncias que ingeridas junto com as plantas provocam doenças em insetos e mamíferos herbívoros, protegendo o fungo e a planta dos predadores. Vários fungos fitopatogênicos produzem fitotoxinas que causam necrose e/ou morte do tecido vegetal, por sua vez as plantas produzem as fitoalexinas, que visa conter a infecção fúngica (SHARMA, 2021). Fungos fitopatogênicos de ervas daninhas tem sido uma fonte de novos herbicidas, uma vez que fitotoxinas com estruturas novas e não usuais têm sido isoladas destes fungos, evidenciando que eles possivelmente exibem uma grande atividade herbicida. (MACÍAS-RUBALCAVA; GARRIDO-SANTOS, 2022).

O mecanismo de rivalidade, em diversos casos, envolve o trabalho de agentes químicos por uma espécie, inibindo o crescimento da outra. Isto é um indicativo de que os metabólitos responsáveis por esses efeitos são antibióticos naturais.

2.2. Fungos endofíticos

2.2.1. UMA VISÃO GERAL

Os endofíticos não possuem austoria, estrutura comum em fungos fitopatogênicos, e geralmente as infecções por fungos endofíticos não causam sintomas externos, podendo ser latentes ou assintomáticas (MANZOTTI *et al.*, 2020). A infecção ocorre através de raízes, estômatos ou lesões, podendo também infectar plantas filhas através da infecção de sementes (LUTFIA; MUNIR; YURNALIZA, 2020). A maior variedade de fungos endofíticos é encontrada na estação chuvosa e esses fungos são menos afetados pelo clima (GOMES *et al.*, 2018). Segundo Apigo e Oono (2022), uma planta vascular pode abrigar entre 10 e 100 espécies diferentes de endófitos, sendo duas a cinco específicas do hospedeiro.

O termo endófito, originalmente descrito por De Bary em 1866, refere-se a qualquer microrganismo que vive em tecidos vegetais, em oposição a epífitas que vivem em superfícies. Várias definições de endófitos são encontradas na



literatura, mas a definição amplamente aceita e utilizada por Bacon e Write é que endófitos são microrganismos que vivem nos tecidos internos das plantas sem causar danos imediatos ao hospedeiro. Eles se manifestam por toda a terra, em comunidades naturais e humanas, plantas árticas, Antártica, solos geotérmicos, desertos, oceanos, florestas tropicais, manguezais e florestas costeiras. Muitas vezes, centenas de espécies endófitas podem ser isoladas de uma única espécie de planta, pelo menos uma das quais é específica do hospedeiro.

As interações entre eles endófito/planta ainda não são muito bem compreendidas, mas sabe-se que podem ser simbióticas (mutualismo ou comensalismo) ou tróficas (parasitismo) (SOUZA *et al.*, 2004). Nas interações mutualistas os microrganismos produzem ou induzem a produção de metabólitos primários e secundários que podem conferir diversas vantagens à planta, tais como: a diminuição da herbivória e do ataque de insetos, o aumento da tolerância à estresses abióticos e controle de outros microrganismos (AGUIRRE-BECERRA, 2021). Na relação de parasitismo temos o caso da infecção das folhas de *Hymenaea courbaril* por *Pestalotia subcuticularis*. Quando sementes de *H. courbaril* infectadas pelo fungo são semeadas, este permanece dormente (estado latente) enquanto ela se torna adulta. Após um período de dormência variável, o fungo começa a produzir fitotoxinas e finalmente mata a planta (DOEHLEMANN *et al.*, 2017).

Deve-se notar também que mudanças no hospedeiro, induzidas por fatores de estresse, podem induzir uma transição de um estado simbiótico para um estado trófico, um estado endógeno que tem efeito patogênico no organismo hospedeiro (GOMES *et al.*, 2018).

Como observado acima, os endófitos podem interagir forte e frequentemente com outros organismos. Este fato, segundo a teoria ecológica, favorece uma excelente diversidade metabólica (APIGO; OONO, 2022).

2.2.2. DIVERSIDADE METABÓLICA DOS FUNGOS HOSPEDEIROS

Estudos realizados por Tiwari e Bae (2022) despertaram o interesse biotecnológico para o imenso potencial dos microrganismos endofíticos, pois ficou evidenciado que o fungo endofítico *Taxomyces andreanae* é capaz de produzir um



complexo diterpenóide, o taxol, antitumoral de alto valor agregado no mercado mundial. Trabalhos posteriores também mostraram que outro fungo endofítico, *Pestalotiopsis microspora*, isolado de *Taxus cuspidata* também produz taxol (KUMARAN; KIM; HUR, 2010). Uma vez que foi evidenciado que os fungos endofíticos podem produzir o taxol, foi visualizado um novo processo menos dispendioso e mais eficiente, para produção deste importante fármaco.

Outros produtos potencialmente bioativos originados por fungos endofíticos merecem destaque, como os antitumorais citocalasina, pestalotiopsis, PRAJAPATI; GOSWAMI; RAWAL, 2021), ácido torriânico e ácido oregânico (LEE *et al.*, 1996); geniculol e citocalasina F são caracterizadas pela bioatividade algicida (KONIG *et al.*, 1999); citosporona D (BRADY, CLARDY, 2000), fomopsolida A e ácido coletotrico (ZOU *et al.*, 2000) se destacam pela atividade antibacteriana; leucinostatina A (STROBEL; TORCZYNSKI; BOLLON, 1997), criptocandina, e criptocina (LI; STROBEL; HARPER, 2000) apresentam atividade antifúngica. Outro potente antifúngico de interesse é a griseofulvina, que é utilizada clinicamente, em animais domésticos, na agricultura (BAI *et al.*, 2019) e utilizada comercialmente nos medicamentos Fulcin® (Zeneca) e Sporostatin® (Shering Plough) (LACAZ, 1975). Alguns fungos como *Penicillium griseofulvum*, (VALENTE *et al.*, 2020), *P. janczewskii* e *P. patulum* (WANG *et al.*, 2013) produzem griseofulvina, porém *Xylaria sp.*, fungo endofítico isolado de *Palicourea marcgravii*, também produz esse agente antifúngico (ELIAS *et al.*, 2018).

2.2.3. ESPÉCIES DE PLANTAS HOSPEDEIRAS

A seleção racional da espécie vegetal hospedeira garante melhores oportunidades no isolamento de fungos endofíticos de novos e diferentes gêneros e espécies. Devido ao enorme número de espécies no mundo, algumas estratégias na seleção da planta podem ser utilizadas buscando endofíticos quimicamente promissores (NUNES *et al.*, 2020), tais como:

Plantas de ambiente úmido, possuindo diferentes estratégias de sobrevivência e com biologia incomum;

Planta com história etnobotânica que relata o uso e a aplicação específica de partes do vegetal;



Plantas endêmicas que ocupam solos antigos;

Plantas nativas de áreas com grande biodiversidade.

A escolha adequada da planta hospedeira pode facilitar a obtenção de fungos promissores que podem levar ao isolamento de compostos de importância comercial (ANA *et al.*, 2017).

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fato dos fungos endofíticos constituírem uma fonte promissora de bioativos naturais pouco explorada. O metabolismo secundário estudado dos fungos endofíticos poderá contribuir para um melhor entendimento das relações ecológicas destes com a espécie vegetal e os outros organismos do ecossistema. Podendo também fornecer novas entidades químicas, eventualmente com atividades biológicas e de grande importância comercial.

As principais doenças detectadas em plantas de importância comercial, até o presente momento, são as causadas por fungos. O controle biológico é pouco agressivo ao meio ambiente e uma forma eficaz de controlar estas doenças. Desta forma a descoberta de um fungo endofítico que produza substâncias antifúngicas pode se tornar uma alternativa para o controle de fungos fitopatogênicos. É interessante relatar que infecções fúngicas oportunistas em humanos são reconhecidas como as maiores complicações em pacientes imunocomprometidos podendo ser fatais, na qual o sistema de defesa destes pacientes é deficiente e não consegue cessar o crescimento de fungos patogênicos no organismo (RANGANATHAN; UMADEVI, 2019)

Ao longo das últimas décadas, desde a descoberta das penicilinas naturais, o avanço da indústria farmacêutica levou ao surgimento de diversos antimicrobianos, com espectro de ação cada vez mais amplo. Entretanto, a exposição aos antimicrobianos desencadeou resistência bacteriana, limitando as opções terapêuticas dos processos infecciosos (ŠKALKO-BASNET, 2019; VANIĆ; JØRAHOLMEN; ŠKALKO-BASNET, 2021). A resistência a agentes antimicrobianos é grave e preocupante e requer pesquisa para o desenvolvimento de novas substâncias antimicrobianas.

Os fungos como compostos naturais são bem documentados (BOGNER *et al.*, 2017). Metabólitos de fungos são fontes renováveis, uma vez que métodos



para produção em maior escala podem ser desenvolvidos usando técnicas previamente estabelecidas. A otimização da produção do metabólito pode ser acompanhada através da mutação da linhagem, da variação do meio e da alteração das circunstâncias de cultura. Por exemplo, a manipulação na cultura produtora de penicilina resultou em um aumento de 6000 vezes na respectiva produção (DEMAIN, 2000).

Dos inumeráveis ecossistemas do planeta, aqueles com maior biodiversidade são também os que têm apresentado endófitos em maior quantidade e com maior diversidade, o que significa, em última instância, maior diversidade química. Muitos micologistas concordam que a diversidade fúngica apresenta seu ápice nas florestas tropicais (GATES *et al.*, 2021).

REFERÊNCIAS

AGUIRRE-BECERRA, H. *et al.* Role of stress and defense in plant secondary metabolites production. In: **Bioactive natural products for pharmaceutical applications**. Springer, Cham, 2021. p. 151-195.

ANA, V. C. S. *et al.* Uses and technological prospects for the mangaba, a native fruit of Brazil. **African Journal of Biotechnology**, v. 16, n. 7, p. 302-311, 2017.

APIGO, A; OONO, R. Plant abundance, but not plant evolutionary history, shapes patterns of host specificity in foliar fungal endophytes. **Ecosphere**, v. 13, n. 1, p. e03879, 2022.

BAI, Y. B. *et al.* Antifungal activity of griseofulvin derivatives against phytopathogenic fungi in vitro and in vivo and three-dimensional quantitative structure–activity relationship analysis. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 67, n. 22, p. 6125-6132, 2019.

BOGNER, C. W. *et al.* Metabólitos secundários bioativos com múltiplas atividades de um endófito fúngico. **Biociencia**, v. 10, n. 1, p. 175-188, 2004.

BRADY, S. F.; CLARDY, J. CR377, A new pentakide antifungal agent isolated from an endophytic fungus. **Journal of Natural Product**, v. 63, n. 10, p. 1447-1448, 2000.



BÜTTNER, H. *et al.* Os endossimbiontes bacterianos protegem os fungos benéficos do solo do ataque de nematóides. **Anais da Academia Nacional de Ciências**, v. 118, n. 37, pág. e2110669118, 2021.

CRAGG, G. M.; NEWMAN, D. J.; SNADER, K. M. Natural products in drug discovery and development. **Journal of Natural Products**, v. 60, p. 52-60, 1997.

DEMAIN, A. L. Small bugs, big business: the economic power of the microbe. **Biotechnol. Adv**, v. 18, n. 6, p. 499-514, 2000.

DOEHLEMANN, G. *et al.* Plant pathogenic fungi. **Microbiology spectrum**, v. 5, n. 1, p. 5.1. 14, 2017.

FURTADO, N. A. J. C. **Estudo sobre as condições de produção e as atividades antibiótica e antichagásica de substâncias isoladas de *Aspergillus fumigatus***. 2004. 293 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

GATES, G.M. *et al.* O levantamento de pequenas parcelas revela alta diversidade de fungos na Amazônia equatoriana - um estudo de caso. **Current Research in Environmental & Applied Mycology (Journal of Fungal Biology)**, v. 11, n. 1, pág. 16-36, 2021.

GOMES, T. *et al.* Endophytic and epiphytic phyllosphere fungal communities are shaped by different environmental factors in a Mediterranean ecosystem. **Microbial ecology**, v. 76, n. 3, p. 668-679, 2018.

HAWKSWORTH, D. L. The magnitude of fungal diversity: the 1· 5 million species estimate revisited. **Mycological research**, v. 105, n. 12, p. 1422-1432, 2001.

KONGSAEREE, P. *et al.* Antimalarial dihydroisocoumarins produced by *Geotrichum* sp., an endophytic fungus of *Crassocephalum crepidioides*. **Journal of Natural Products** v. 66, n. 5, p. 709-711, 2003.

KONIG, G. M. *et al.* Geniculol, a new biologically active diterpene from the endophytic fungus *Geniculosporium* sp. **Journal of Natural Products**, v. 62, n. 1, p. 155-157, 1999.

KUMARAN, R S.; KIM, H. J.; HUR, B. K. Taxol promising fungal endophyte, *Pestalotiopsis* species isolated from *Taxus cuspidata*. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 110, n. 5, p. 541-546, 2010.



LEE, J. C. *et al.* J. Torreyanic acid: a selectively cytotoxic quinone dimmer from the endophytic fungus *Pestalotiopsis microspora*. **Journal Organic Chemistry**, v. 61, n. 10, p. 3232-3233, 1996.

LI, J. Y.; STROBEL, G.; HARPER, J. K. Cryptocin, a potent tetramic acid antimycotic from the endophytic fungus *Cryptosporiopsis cf. quercina*. **Organic Letters**, v. 2, n. 6, p. 767-770, 2000.

LIMA, L. M. *et al.* β -lactam antibiotics: An overview from a medicinal chemistry perspective. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 208, p. 112829, 2020.

LUTFIA, A.; MUNIR, E.; YURNALIZA, Y. Molecular identification of endophytic fungi from torch ginger (*Etlingera elatior*) antagonist to phytopathogenic fungi. **Biodiversitas Journal of Biological Diversity**, v. 21, n. 6, 2020.

MACÍAS-RUBALCAVA, M. L.; GARRIDO-SANTOS, Monserrat Yesenia. Phytotoxic compounds from endophytic fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, p. 1-20, 2022.

MAHARANA, C. *et al.* Secondary Metabolites of Microbials as Potential Pesticides. In: **Sustainable Management of Potato Pests and Diseases**. Springer, Singapore, 2022. p. 111-142.

MANZOTTI, A. *et al.* Insights into the community structure and lifestyle of the fungal root endophytes of tomato by combining amplicon sequencing and isolation approaches with phytohormone profiling. **FEMS microbiology ecology**, v. 96, n. 5, p. fiaa052, 2020.

NUNES, E. V. S. *et al.* Bioprospecção de fungos endofíticos associados às folhas da *axonopus leptostachyus* (Poaceae). 2020.

OLIVEIRA, C. M. de. Estudo químico e biológico dos fungos endofílicos associados com a espécie vegetal *Alibertia macrophylla* (Rubiaceae). 2009. 288 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2009.

PETERSEN, L. E.; KELLERMANN, M. Y.; SCHUPP, P. J. Secondary metabolites of marine microbes: From natural products chemistry to chemical ecology. **Youmares**, v. 9, p. 159-180, 2020.

PRAJAPATI, J.; GOSWAMI, D.; RAWAL, R. M. Endophytic fungi: a treasure trove of novel anticancer compounds. **Current Research in Pharmacology and Drug Discovery**, v. 2, p. 100050, 2021.



RANGANATHAN, K.; UMADEVI, K. M. R. Infecções oportunistas orais comuns na infecção pelo Vírus da Imunodeficiência Humana/Síndrome da Imunodeficiência Adquirida: Epidemiologia em mudança; critérios e métodos diagnósticos; protocolos de gestão. **Periodontologia** 2000 , v. 80, n. 1, pág. 177-188, 2019.

SAXENA, S.; CHHIBBER, M.; SINGH, I. P. Fungal bioactive compounds in pharmaceutical research and development. **Current Bioactive Compounds**, v. 15, n. 2, p. 211-231, 2019.

SHARMA, I. Phytopathogenic fungi and their biocontrol applications. In: **Fungi Bio-Prospects in Sustainable Agriculture, Environment and Nano-Technology**. Academic Press, 2021. p. 155-188.

STROBEL, G. A.; TORCZYNSKI, R.; BOLLON, A. Acremonium sp. – a lecinostatin A producing endophyte of European yew (Taxus baccata). **Plant Science**, v. 128, p. 97-108, 1997.

TAYYROV, A. *et al.* Toxicidade de potenciais proteínas fúngicas de defesa contra os nematóides fungívoros Aphelenchus avenae e Bursaphelenchus okinawaensis. **Microbiologia Aplicada e Ambiental** , v. 84, n. 23, pág. e02051-18, 2018.

TIWARI, P.; BAE, H.. Endophytic Fungi: Key Insights, Emerging Prospects, and Challenges in Natural Product Drug Discovery. **Microorganisms**, v. 10, n. 2, p. 360, 2022.

VALENTE, S. *et al.* Elaborated regulation of griseofulvin biosynthesis in Penicillium griseofulvum and its role on conidiation and virulence. **International journal of food microbiology**, v. 328, p. 108687, 2020.

VANIĆ, Ž; JØRAHOLMEN, M. W.; ŠKALKO-BASNET, N.. Nanomedicines for the topical treatment of vulvovaginal infections: Addressing the challenges of antimicrobial resistance. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 178, p. 113855, 2021.

WANG, Y. *et al.* increased branching of the mycelium or abnormal convolutions. Brian, Curtis. **Antibiotics: Origin, Nature and Properties**, v. 71, p. 1235, 2013.

ZOU, W. X. *et al.* Metabolites of Colletotrichum gloeosporioides, an endophytic fungus in Artemisia mongolica. **Journal of Natural Products**, v. 63, n. 11, p. 1529-15, 2000.



Capítulo

8

γ -Alquilidenobutenólídeos: efeitos inibitórios sobre o transporte de elétrons da fotossíntese e fitotóxico

Alex Ramos de Aguiar¹

Poliana Aparecida Rodrigues Gazolla²

Ângela Maria Almeida Lima³

Daniilo Aniceto da Silva⁴

Mariana Belizario de Oliveira⁵

Vagner Tebaldi de Queiroz⁶

Adilson Vidal Costa⁷

Róbson Ricardo Teixeira⁸

¹ Universidade Federal de Viçosa, e-mail: alex.aguiar45@gmail.com

² Universidade Federal de Viçosa, e-mail: poligazolla@hotmail.com

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: angela-almeida04@hotmail.com

⁴ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: odaniloaniceto@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: belizmary@hotmail.com

⁶ Vagner Tebaldi de Queiroz, e-mail: Vagner.queiroz@ufes.br

⁷ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: avcosta@hotmail.com

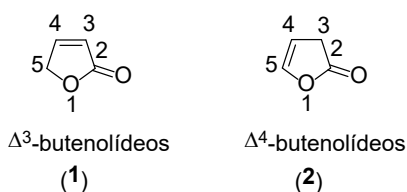
⁸ Universidade Federal de Viçosa, e-mail: robsonr.teixeira@ufv.br



1. INTRODUÇÃO

O termo butenolídeo é utilizado para descrever γ -lactonas insaturadas dos tipos **1** (Δ^3 -butenolídeos) e **2** (Δ^4 -butenolídeos) (Fig. 1), que podem ser de origem sintética ou natural, sendo os butenolídeos do tipo **1** aqueles mais comumente encontrados na natureza (BARBOSA; TEIXEIRA; AMARANTE; 2015; MAO; FAÑANÁS-MASTRAL; FERINGA, 2017; RAO, 1964; RAO, 1976; TADIPARTHI; VENLATESH, 2022).

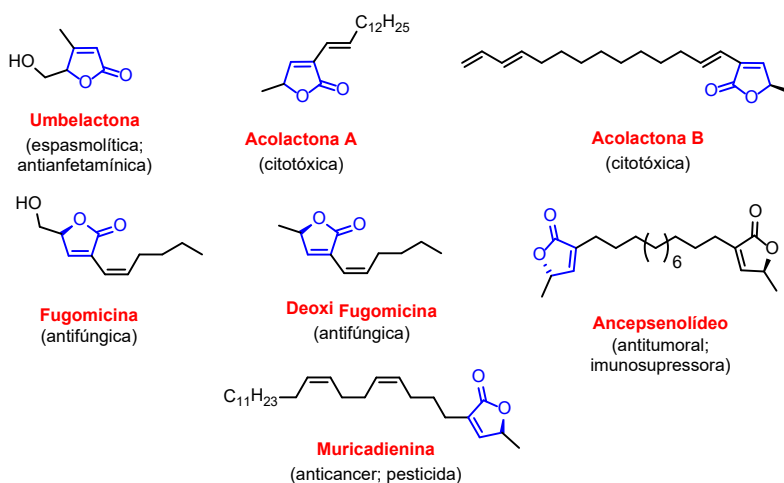
Figura 1 - Estruturas de butenolídeos.



FONTE: Os autores.

Várias são as atividades biológicas descritas para esta classe de compostos (TADIPARTHI; VENLATESH, 2022). Algumas delas são apresentadas na Figura 2, juntamente com as estruturas dos butenolídeos bioativos.

Figura 2 - Estruturas de alguns butenolídeos e suas correspondentes bioatividades. O fragmento butenolídeo é destacado em azul.

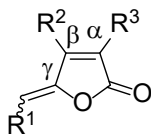


FONTE: Os autores.



Certos Δ^3 -butenolídeos possuem um grupo alquilideno substituinte localizado na posição γ . Estas substâncias, apresentando a estrutura geral mostrada na Figura 3, são conhecidas genericamente como γ -alquilidenobutenolídeos (BARBOSA *et al.*, 2010a; BRÜCKNER *et al.*, 2001a; BRÜCKNER *et al.*, 2001b; NEGISHI; KOTORI, 1997).

Figura 3 - Estrutura geral dos γ -alquilidenobutenolídeos. R^1 , R^2 e R^3 são diferentes substituintes.



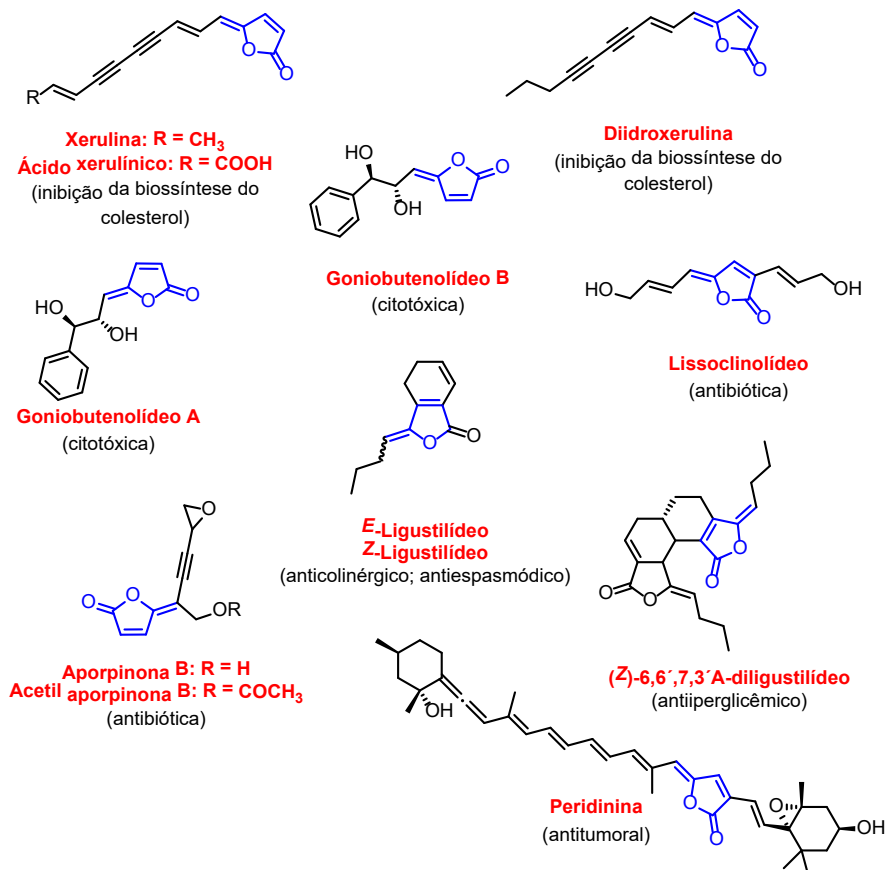
FONTE: Os autores.

Um número variado destes compostos já foi isolado a partir de fontes naturais e apresentam importantes atividades biológicas (BARBOSA *et al.*, 2010a) que podem ser utilizadas para fins terapêuticos (Fig. 4).

Além das bioatividades apresentadas na Figura 4, alguns γ -alquilidenobutenolídeos possuem efeito fitotóxico e são capazes de inibir o transporte de elétrons da fotossíntese. Tais propriedades são úteis no contexto da pesquisa e desenvolvimento de novos agroquímicos e neste capítulo serão descritas investigações que resultaram na descoberta de γ -alquilidenobutenolídeos apresentando estas duas últimas bioatividades mencionadas.



Figura 4 - γ -alquilidenobutenolídeos de origem natural e bioatividades relacionadas. O fragmento γ -alquilidenobutenolídeo é destacado em azul.



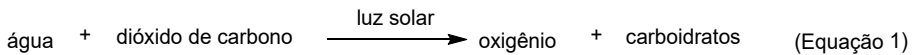
FONTE: Os autores.

2. UMA BREVE DISCUSSÃO SOBRE A FOTOSÍNTESE

A fotossíntese é de fundamental importância para a existência da vida no planeta Terra. Por meio de uma complexa série de reações químicas, as plantas, cianobactérias e algas verdes realizam a fotossíntese oxigênica capturando a energia luminosa, que é armazenada na forma de ATP (adenosina trifosfato) e NADPH (Hidrogênio fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina). A energia acumulada no processo é, posteriormente, utilizada para a produção de



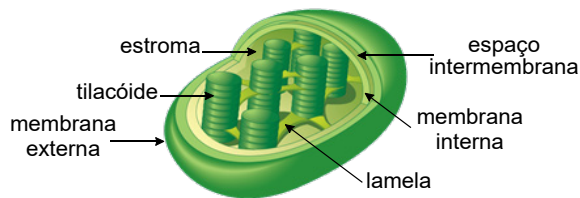
carboidratos e outras substâncias a partir do gás carbônico e da água, que atua como um doador de hidrogênio. Simultaneamente, há produção de oxigênio na atmosfera (EBERHARD; FINAZZI; WOLLMAN, 2008; HOU et al., 2017; JANSSEN et al., 2014; MARTIN; BRYANT; BEATTY, 2018; NELSON; BEN-SHEM, 2004; TAIZ et al., 2015). A fotossíntese oxigênica pode ser simplificada representada pela Equação 1.



Os seres heterotróficos e as próprias plantas utilizam o oxigênio produzido para a degradação de produtos ricos em energia durante a respiração, o que leva à formação de gás carbônico e água. Este gás carbônico formado retorna à atmosfera e pode ser novamente utilizado no processo da fotossíntese oxigênica. Desta forma, a luz solar é a fonte de energia propulsora que permite a continuidade deste ciclo gás carbônico e oxigênio na atmosfera, permitindo a perpetuação da vida no planeta Terra.

Nas plantas, a fotossíntese oxigênica ocorre em organelas denominadas de cloroplastos (Fig. 5).

Figura 5 - Cloroplastos.



FONTE: Disponível em <https://br.freepik.com/fotos-vetores-gratis/chloroplast>, [2022] adaptado.

Estas organelas possuem uma membrana externa e uma interna, que circundam o estroma. No estroma são encontradas várias vesículas achatadas por membranas e que são denominadas de tilacóides. Estes, por sua vez, encontram-se associados e usualmente empilhados. Cada pilha é chamada de *granum* (Fig. 5).

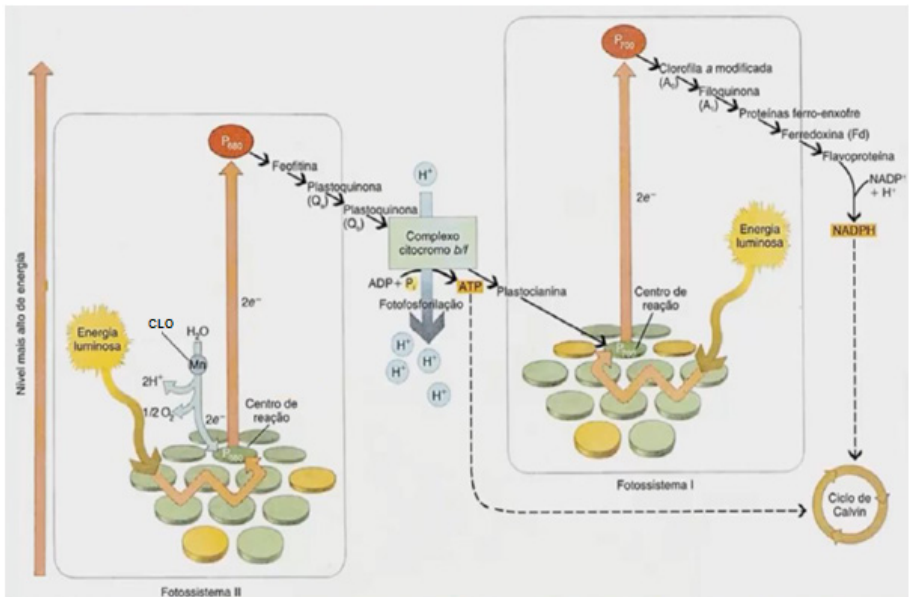
As reações que ocorrem na fotossíntese oxigênica podem ser divididas em duas etapas: fotoquímica e de fixação de gás carbônico. Na etapa fotoquímica,



que ocorre nos tilacóides, há transferência de elétrons da água para o NADP^+ , resultando na biossíntese de NADPH . A transferência de elétrons é possível devido à cooperação de dois diferentes complexos fotoquímicos denominados de fotossistema II (PSII) e fotossistema I (PSI) (MIRKOVIC *et al.*, 2017). Cada fotossistema é constituído por vários pigmentos, um complexo antena e um centro de reação. O fotossistema II absorve luz de comprimento de 680 nm e está localizado nos *granum*. Já o fotossistema I, que está localizado no estroma e nas extremidades dos *granum*, absorve luz de 700 nm.

Na presença de luz, o PSII transfere elétrons para o PSI via uma série de intermediários (feofetina, plastoquinona Q_A , plastoquinona Q_B , complexo citocromo *b/f*, plastocianina) conforme mostrado no conhecido Esquema Z da fotossíntese e apresentado na Figura 6 (GOVINDJEE; SHEVELA; BJÖRN, 2017).

Figura 6 - Esquema Z da fotossíntese.

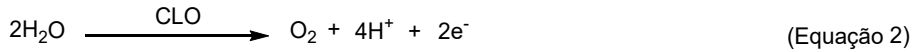


FONTE: Disponível em <https://xdocz.com.br/doc/a-quimica-da-fotossintese-4ol24v92y7nm>, [2022] adaptado.

Conforme mostrado na Fig. 6, a água transfere elétrons para o PSII. A conversão da água em oxigênio com concomitante liberação de elétrons e prótons



(Equação 2) é possível devido ao envolvimento do complexo de liberação de oxigênio (CLO) (YACHANDRA; SAUER; KLEIN, 1996).



Dados experimentais indicam que quatro átomos de manganês participam de cada complexo de liberação de oxigênio. Além disso, há evidências experimentais que mostram que os íons Ca^{+2} e Cl^- são essenciais para liberação de oxigênio (YANO; YACHANRA, 2014). Os elétrons provenientes do PSI são transferidos para o NADP^+ , por meio de uma outra sequência de intermediários (clorofila *a* modificada (A_0), filoquinona (A_1), proteínas ferro-enxofre, Ferredoxina), resultando na biossíntese do NADPH.

De acordo com Taiz *et al.* (2015), durante o transporte de elétrons da água para o acceptor NADP^+ há um aumento da concentração de H^+ no interior dos tilacóides, que ocorre devido a:

- i) conversão da água em oxigênio que, conforme mostrado Equação 2, produz quatro prótons para cada molécula de água convertida;
- ii) translocação de prótons do estroma para o lúmen relacionado à redução da plastoquinona para plasto-hidroquinona, um processo que remove dois prótons a partir do estroma; subsequentemente, a plasto-hidroquinona é reoxidada a plastoquinona o que resulta na liberação de prótons no lúmen (todo este processo é conhecido como ciclo *Q*).

O transporte de elétrons na fotossíntese é diretamente relacionado à produção de ATP a partir de ADP (fosforilação) de acordo com a Equação 3 mostrada a seguir.



Dentro deste contexto, o aumento da concentração de prótons cria um gradiente eletroquímico que é consumido na formação da ATP a partir da ADP e fosfato inorgânico. Este processo envolve a enzima denominada ATP-sintase e em pH 8, um próton é consumido irreversivelmente na síntese de ATP (MITCHELL, 1961; WEINBERG *et al.*, 2012). Esse processo de produção de ATP é chamado de fotofosforilação acíclica.



Entretanto, sabe-se que existe outro tipo de fluxo de elétrons induzido pela luz durante o processo de fotossíntese, que é denominado fotosforilação cíclica. Neste caso, o fluxo de elétrons envolve apenas o PSI (seta pontilhada, Fig. 6) e é denominado cíclico porque o elétron ejetado do PSI não é utilizado para redução do NADP^+ . Ao contrário, conforme mostrado na Fig. 6, esse elétron ejetado retorna à vacância eletrônica do fotossistema I. Esse fluxo alternativo de elétrons não resulta na formação de NAD^+ ou oxigênio, mas é acompanhada de formação de íons H^+ a partir do complexo citocromo *b_f*. Há evidências, porém, de que o transporte de elétrons cíclico é acompanhado da síntese de ATP. Este processo de formação de ATP via fotosforilação cíclica parece ocorrer quando a célula do organismo fotossintetizante está completamente suprida de NADPH e ainda requer ATP. No entanto, pouco se conhece sobre a regulação desta via produção de ATP.

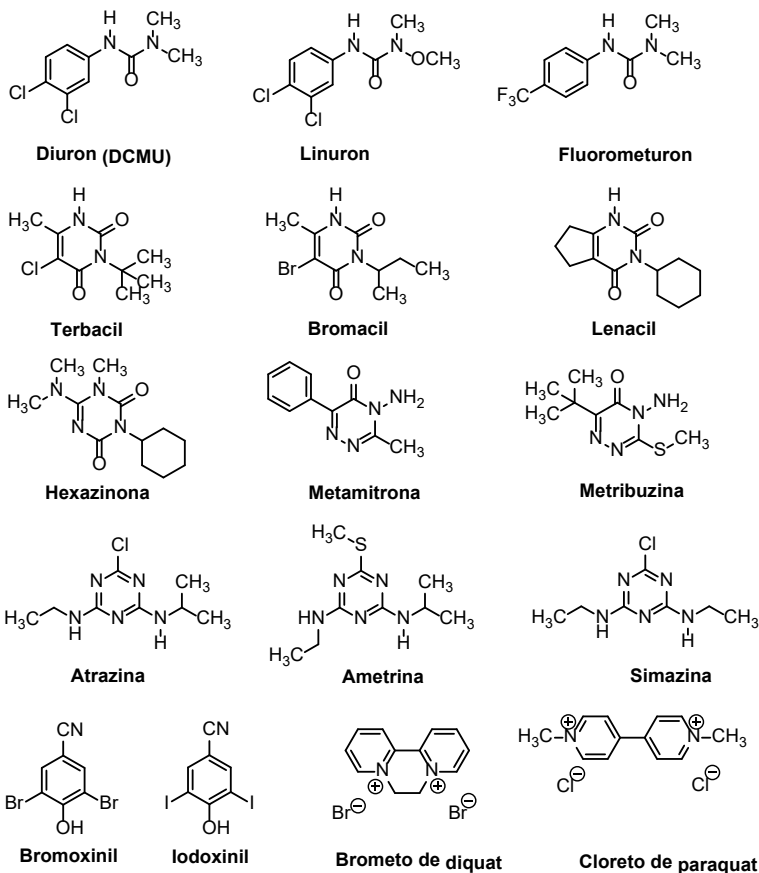
O ATP e o NADPH produzidos durante a etapa fotoquímica da fotossíntese são utilizados no ciclo de Calvin da etapa de fixação de gás carbônico para produzir carboidratos e outros nutrientes necessários para os organismos fotossintetizantes (TAIZ *et al.*, 2015).

Um último aspecto a respeito da fotossíntese oxigênica deve ser mencionado. Substâncias capazes de inibir o transporte de elétrons fotossintético são atrativas, uma vez que podem ser úteis como agentes de controle de plantas daninhas (herbicidas) (FUERST; NORMAN, 1991; HESS, 2000). Cerca de 30% dos herbicidas comercializados apresentam como mecanismo de ação a inibição sobre o transporte de elétrons da fotossíntese. Alguns exemplos de herbicidas comerciais que atuam inibindo a fotossíntese são mostrados na Figura 7.

É importante salientar que a grande maioria dos herbicidas comerciais inibidores da fotossíntese atuam inibindo o transporte de elétrons no nível de PSII. Majoritariamente, os compostos apresentados na Figura 7 são inibidores do PSII, com exceção do diquat e o paraquat que atuam pela inibição do transporte de elétrons do PSI.



Figura 7 - Exemplos de alguns herbicidas comerciais que atuam inibindo a fotossíntese.



FONTE: Os autores.

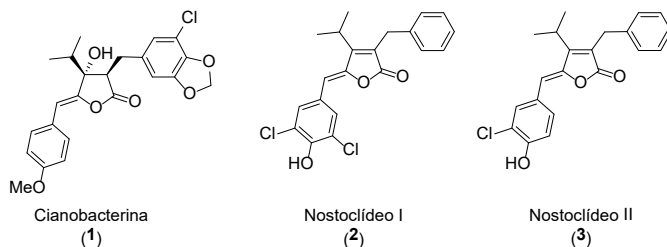
3. ATIVIDADE INIBITÓRIA DOS γ -ALQUILIDENOBUTENOLÍDEOS SOBRE TRANSPORTE DE ELÉTRONS DA FOTOSSÍNTESE

A substância cianobacterina (1) (Fig. 8) apresenta reconhecida atividade inibitória do transporte de elétrons da fotossíntese (GLEASON; CASE, 1986). Além disso, em estudo conduzido com o organismo *Euglena gracilis* ficou demonstrado que este composto atua danificando a membrana tilacóide de cloroplastos sem afetar outras membranas celulares (GLEASON, 1990). Em contrapartida, os



nostoclídeos I (**2**) e II (**3**) (Fig. 8) foram isolados da alga verde-azul *Nostoc* sp., encontrada no líquen *Peltigera canina* (YANG *et al.*, 1993) e são estruturalmente similares à cianobacterina (**1**).

Figura 8 - Estruturas dos compostos cianobacterina (**1**), nostoclídeo I (**2**) e nostoclídeo II (**3**).



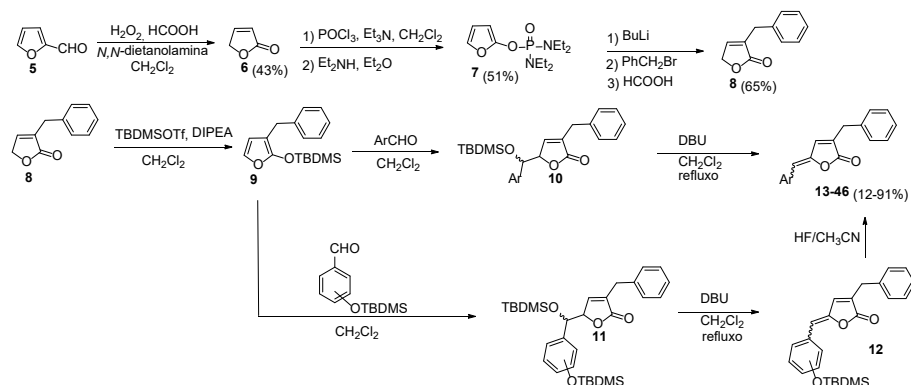
FONTE: Os autores.

Considerando as similaridades entre os compostos **1-3**, vislumbrou-se que os nostoclídeos também fossem capazes de inibir o transporte de elétrons e que pudessem ser úteis como modelos para o desenvolvimento de novos herbicidas. Dentro deste contexto, uma série de compostos estruturalmente similares aos nostoclídeos foi preparada de acordo com as etapas mostradas na Figura 9 (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

Assim, a lactona **8** foi sintetizada em três etapas a partir do furfural (**5**). O tratamento de **8** com TBDMSOTf e DIPEA resultou na formação do composto **9**. A reação aldólica viníloga (CASIRAGHI; ZANARDI, 2000; RASSU *et al.*, 1999) entre **9** e diferentes aldeídos aromáticos levou à obtenção dos éteres de silila de estrutura geral **10**. Finalmente, a reação de eliminação a partir de **10**, realizada com DBU, culminou na formação de análogos aos nostoclídeos (TEIXEIRA *et al.*, 2008). Conforme mostrado na Fig. 9, alguns aldeídos utilizados nas reações aldólicas vinílogas corresponderam a éteres de silila. Neste caso, a reação aldólica viníloga gerou compostos de estrutura geral **11** que, por sua vez, deram origem aos compostos de estrutura geral **12** por meio de reação de eliminação promovida por DBU. A remoção do grupo de proteção TBDMS a partir dos compostos **12** resultou na formação de análogos aos nostoclídeos hidroxilados. Assim, um total de trinta e quatro análogos aos nostoclídeos (compostos **13-46**) foram obtidos com rendimentos variando de 12-91% (TEIXEIRA *et al.*, 2008).



Figura 9 - Síntese dos compostos **13-46** estruturalmente análogos aos nostoclideos.



Ar = fenila (**13**); 3,4-metilenodioxifenila (**14**); 2,4,6-trimetoxifenila (**15**); 4-dimetilaminofenila (**16**); 2-cloro-4-dimetilaminofenila (**17**); 2,5-dimetoxifenila (**18**); 4-nitrofenila (**19**); 3-bromofenila (**20**); 4-metilfenila (**21**); 3-nitrofenila (**22**); 3-metilfenila (**23**); 4-clorofenila (**24**); 3-clorofenila (**25**); 4-metoxifenila (**26**); 4-fluorofenila (**27**); 4-bromofenila (**28**); 3-fluorofenila (**29**); 2-fluorofenila (**30**); 2-clorofenila (**31**); 2-metilfenila (**32**); 4-etilfenila (**33**); 2-bromofenila (**34**); pentafluorofenila (**35**); 4-cianofenila (**36**); 4-trifluorometilfenila (**37**); 3-trifluorometilfenila (**38**); 2-trifluorometilfenila (**39**); 3-cianofenila (**40**); 3-dimetilaminofenila (**41**); 1,1'-bifenila (**42**); 2-hidroxiifenila (**43**); 3-hidroxiifenila (**44**); 4-hidroxiifenila (**45**); 3-hidroxi-4-metoxifenila (**46**)

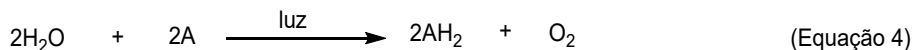
FONTE: Os autores.

A estereoquímica da dupla ligação exocíclica ao anel lactônico da grande maioria dos compostos apresentou configuração *Z*, conforme determinada por ressonância magnética nuclear (RMN) e difração de raios-X de monocristal (TEIXEIRA *et al.*, 2009; TEIXEIRA *et al.*, 2014; TEIXEIRA *et al.*, 2016). Uma exceção a este fato é o composto **15**, contendo o grupo 2,4,6-trimetoxifenila, cuja estereoquímica *E* foi observada. Este fato pode ser racionalizado considerando-se que ambas as posições *orto* do anel aromático da porção alquilideno de **15** são substituídas por grupos metoxila, que participam de interações não-ligantes desestabilizadoras com o oxigênio do anel lactônico, no isômero *Z*. Essas interações são minimizadas no isômero *E* (TEIXEIRA *et al.*, 2007).

Uma vez sintetizados, os compostos **13-46** foram avaliados *in vitro* com respeito aos seus efeitos inibitórios sobre o transporte de elétrons da fotossíntese. Este tipo de avaliação é possível utilizando-se a reação de Hill (FREUD, 1937). Em 1937, Robert Hill na Universidade de Cambridge descobriu que quando extratos contendo cloroplastos isolados de plantas eram iluminados e suplementados com certas substâncias, ocorria liberação de oxigênio. Essas substâncias, como o ferricianeto de potássio, o corante 2,6-diclorofenolindolifenol e ferrioxalato



de potássio atuam como receptores de elétrons não naturais e são reduzidos na presença de água, conforme mostrado na Equação 4, onde A corresponde a um aceptor artificial de elétrons.



Por meio da utilização deste processo, conhecido como reação de Hill, pode-se avaliar se um determinado composto é capaz de interferir no transporte de elétrons da fotossíntese. O progresso da reação de Hill pode ser realizado por meio de um eletrodo capaz de determinar a quantidade de oxigênio produzida ou por métodos espectrofotométricos. Por exemplo, quando suspensões de cloroplastos são suplementadas com 2,6-diclorofenolindolifenol e iluminadas há uma alteração de coloração de azul para incolor que pode ser monitorada espectrofotometricamente (WALKER, 2002). Enfatiza-se que os receptores de elétrons artificiais fazem o mesmo papel exercido pelo NADP^+ na fotossíntese oxigênica, conforme discutido anteriormente.

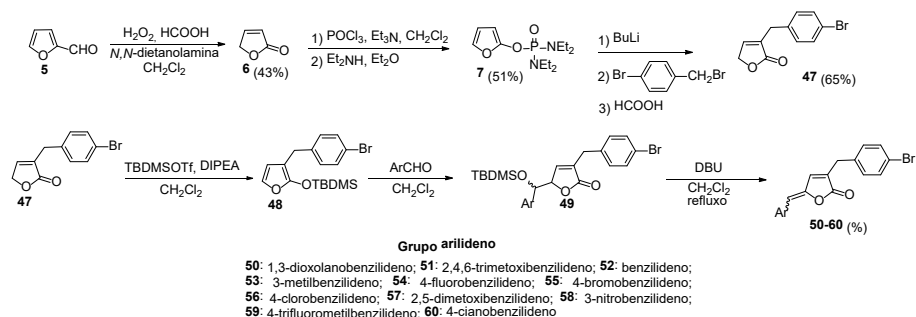
Os compostos **13-46** foram avaliados *in vitro* no tocante à habilidade destes em inibir ou não o transporte de elétrons, dirigido pela luz, da água para o receptor artificial ferricianeto de potássio (reação de Hill). Os ensaios foram conduzidos nas concentrações de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ (TEIXEIRA *et al.*, 2008). Utilizou-se como controle positivo o herbicida comercial diuron. Determinou-se que a atividade dos compostos é dependente do padrão de substituição do anel aromático da porção alquilideno dos compostos avaliados. Alguns derivados foram completamente inativos no tocante à inibição do transporte de elétrons (caso das substâncias **14**, **24**, **27**, **35**, **36**, **39**, **43**, **44** e **46**, Fig. 9). De um modo geral, compostos contendo grupos retiradores de elétrons ($-\text{NO}_2$ em **19** e $-\text{CF}_3$ em **37**, Fig. 9) na posição *para* do anel aromático da porção alquilideno foram os mais efetivos. Esses compostos inibiram o transporte de elétrons em mais de 60% na concentração de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$. Embora o efeito observado seja inferior ao diuron (cerca de 95% de inibição do transporte de elétrons), ficou demonstrado o efeito de análogos aos nostoclídeos sobre o transporte de elétrons da fotossíntese (TEIXEIRA *et al.*, 2008).



Um estudo avaliando a relação entre estrutura química e atividade biológica dos compostos **13-46** demonstrou que a bioatividade (inibição do transporte de elétrons da fotossíntese) depende da polaridade dos compostos (TEIXEIRA *et al.*, 2010).

A cianobacterina (Fig. 6) possui em sua estrutura um anel aromático do grupo benzila substituído com um átomo de cloro. Considerando esta característica estrutural, análogos aos nostoclídeos **50-60** contendo um átomo de halogênio (neste caso o bromo) ligado ao grupo benzila foram preparados de acordo com a sequência sintética mostrada na Figura 10 (BARBOSA *et al.*, 2007).

Figura 10 - Síntese de análogos aos nostoclídeos bromados na posição *para* do grupo benzila.



FONTE: Barbosa *et al.* (2007) adaptado.

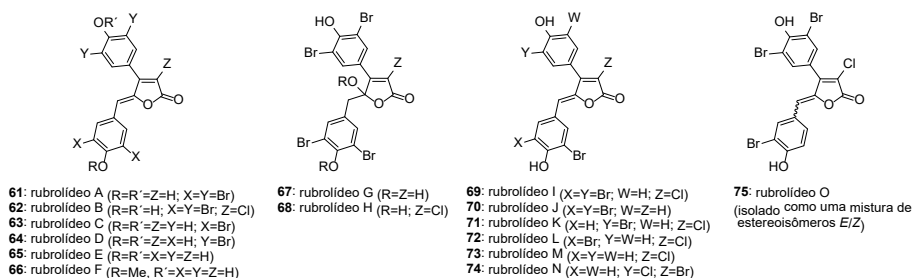
Similarmente ao que foi descrito para os compostos **13-46**, os derivados **50-60** foram avaliados *in vitro* nas concentrações de 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com relação aos seus efeitos sobre o transporte fotossintético de elétrons na reação de reação de Hill. Na concentração de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, o derivado **59** (contendo o grupo 4-trifluorometilbenzilideno) foi o mais ativo (aproximadamente 50% de inibição do transporte de elétrons) (BARBOSA *et al.*, 2007). É importante notar o composto **59** possui um grupo fortemente retirador de elétrons na posição *para* do anel aromático do fragmento alquilideno. Além disso, a modificação estrutural realizada na porção benzilica pela introdução de um átomo de halogênio não



potencializou o efeito inibitório de análogos aos nostoclídeos sobre o transporte de elétrons da fotossíntese.

Os rubrolídeos (estruturas **61-75**, Fig. 11) são uma classe de butenolídeos isolados a partir de diferentes organismos marinhos (BARBOSA *et al.*, 2012a).

Figura 11 - Estruturas de alguns rubrolídeos.



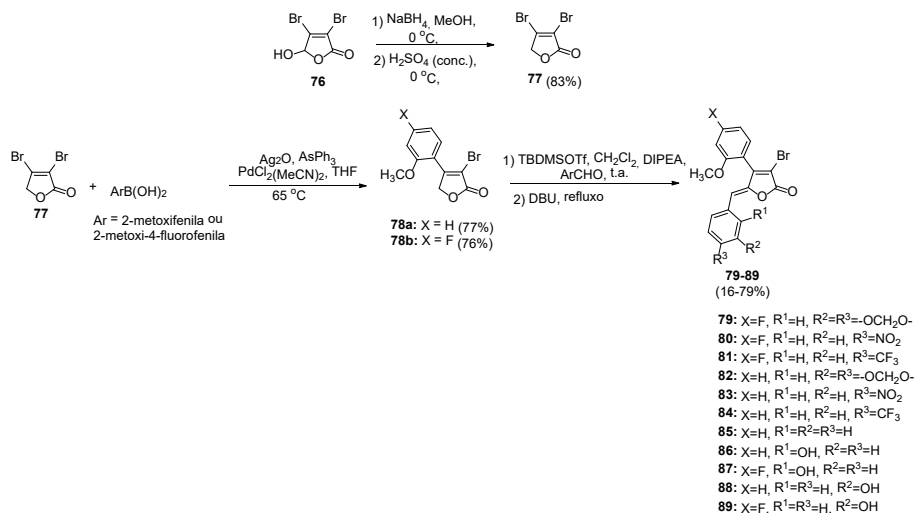
FONTE: Barbosa *et al.* (2012a) adaptado.

Observando as estruturas mostradas na Fig. 11, percebe-se que há alguma similaridade estrutural entre os rubrolídeos e os nostoclídeos. Deste modo, análogos aos rubrolídeos foram sintetizados e tiveram seus efeitos sobre o transporte de elétrons da fotossíntese investigados. A rota sintética utilizada para a síntese de análogos aos rubrolídeos é mostrada na Figura 12 (BARBOSA *et al.*, 2012a).

De acordo com as etapas mostradas na Figura 12, a lactona **77** foi preparada a partir do ácido mucrobrômico (**76**) que é disponível comercialmente. Em seguida, o acoplamento de Suzuki entre o composto **77** e dois diferentes ácidos borônicos resultou na formação das lactonas **78a** e **78b**. Na última etapa, a reação aldólica vinílica entre estas lactonas e diferentes aldeídos, seguida de reação de eliminação com DBU levou à formação dos análogos aos rubrolídeos **79-89**.



Figura 12 - Rota sintética utilizada para a obtenção de análogos aos rubrolídeos **79-89**.



FONTE: Barbosa *et al.* (2012a) adaptado.

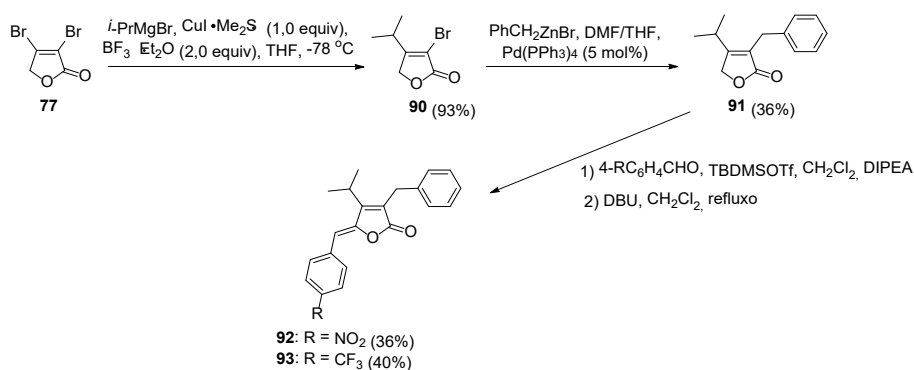
Quando analisados no tocante aos seus efeitos sobre a reação de Hill, a maioria dos análogos aos rubrolídeos foi capaz de inibir o transporte de elétrons fotossintético com valores de IC₅₀ inferiores a 40 μmol L⁻¹. O IC₅₀ corresponde à concentração necessária para inibir 50% do transporte de elétrons. Exceção a esta generalização é o composto **88** cujo IC₅₀ foi superior a 100 μmol L⁻¹. Os inibidores mais efetivos foram **80** (IC₅₀ = 1,1 μmol L⁻¹) e **83** (1,3 μmol L⁻¹), ambos apresentando o grupo fortemente retirador de elétrons NO₂ na posição *para* do anel aromático da porção alquilideno. Este fato está em conformidade com os resultados encontrados para os análogos aos nostoclídeos, conforme discutido anteriormente.

Pelo emprego de estratégia sintética descrita na Figura 12, diversos outros análogos aos rubrolídeos foram sintetizados e investigados e demonstrou-se que a atividade biológica está relacionada com a hidrosolubilidade dos derivados. Além disso, investigações envolvendo voltametria cíclica revelaram que há uma correlação entre o potencial redox de análogos aos rubrolídeos e a habilidade destes compostos de interferirem com o transporte de elétrons fotossintético (VAREJÃO *et al.*, 2014, 2015).



Os nostoclídeos I e II (Fig. 8) possuem o grupo isopropila em suas estruturas. Os análogos aos nostoclídeos apresentados até este ponto não apresentam este grupo. Análogos aos nostoclídeos possuindo o grupo isopropila foram sintetizados, de acordo com a sequência mostrada na Figura 13, com o propósito de verificar a influência deste grupo na atividade inibitória do transporte de elétrons da fotossíntese.

Figura 13 - Síntese dos análogos aos nostoclídeos **92** e **93**.



FONTE: Os autores.

O tratamento da lactona **77** com brometo de isopropil magnésio, $\text{CuI} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ e $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ em THF a -78°C produziu o intermediário **90** com 93% de rendimento. Em seguida, o acoplamento de Negishi entre **90** e brometo de benzil zinco resultou na obtenção da lactona **91** contendo o grupo isopropila (BARBOSA *et al.*, 2010b). Uma vez que estudos anteriores demonstraram que a introdução de grupos fortemente retiradores de elétrons na posição *para* do anel aromático do grupo alquilideno resulta em aumento da eficácia de análogos aos nostoclídeos para inibir o transporte de elétrons da fotossíntese, a substância **91** foi submetida a reações aldólicas vinílogas para produzir os análogos **92** e **93** apresentando esta característica estrutural. A avaliação do efeito dos compostos **92** e **93** revelou que a introdução do grupo isopropila não aumentou a eficiência dos compostos em inibir o transporte de elétrons fotossintético quando comparados com outros análogos aos nostoclídeos

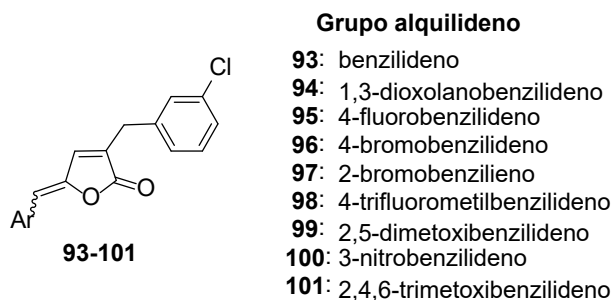


previamente sintetizados. Postula-se que tal fato esteja ligado ao aumento da lipofilicidade dos compostos (BARBOSA *et al.*, 2012b).

4. EFEITOS FITOTÓXICOS DE γ -ALQUILIDENOBUTENOLÍDEOS

Conforme salientado anteriormente, a estrutura da cianobacterina (**1**) possui um átomo de halogênio (cloro) ligado ao anel aromático do grupo benzila de sua estrutura. Dentro deste contexto, análogos aos nostoclídeos **93-101** (Fig. 14) foram sintetizados e tiveram seus efeitos fitotóxicos avaliados frente as espécies *Sorgum bicolor* (sorgo) e *Cucumis sativus* (pepino) nas concentrações de 10 ppm e 100 ppm. A substância contendo o grupo 1,3-dioxolanobenzilideno **94**, na menor concentração, foi a mais efetiva em inibir o crescimento da espécie *S. bicolor* (70,7% de inibição), enquanto **96** (contendo o grupo 4-bromobenzilideno) apresentou maior eficácia frente a *C. Sativus* (41,9% de inibição a 10 ppm) (BARBOSA *et al.*, 2009).

Figura 14 - Estrutura dos análogos nostoclídeos **93-101** e seus grupos arilideno.



FONTE: Os autores.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo de livro, buscou-se que a classe dos γ -alquilidenobutenolídeos possuem propriedades atrativas do ponto de vista de aplicabilidade no campo da agroquímica. Os estudos apresentados demonstram que estes compostos são capazes de inibir o transporte de elétrons da fotossíntese, um aspecto importante no que tange à pesquisa e desenvolvimento de novos agroquímicos. Os efeitos



inibitórios sobre o transporte de elétrons foram investigados *in vitro*, havendo uma lacuna a ser preenchida com respeito a experimentos *in vivo*. Além disso, ainda há possibilidades de alterações químicas nas estruturas dos compostos investigados visando uma potencialização da atividade biológica. Outra atividade importante descrita neste capítulo para os γ -alquilidenobutenolídeos é a fitotoxicidade. Compostos fitotóxicos possuem o potencial de atuar como reguladores de crescimento de plantas. Considerando estes aspectos, é possível prever que novos estudos envolvendo γ -alquilidenobutenolídeos e bioatividades de interesse agroquímico serão reportadas no futuro.

6. AGRADECIMENTOS

O presente capítulo foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, APQ-02957-17) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

BARBOSA, L. C. A. *et al.* Synthesis of 3-(4-bromobenzyl)-5-(aryl methylene)-5*H*-furan-2-ones and their activity as inhibitors of the photosynthetic electron transport chain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 21, p. 8562-8569, 2007.

BARBOSA, L. C. A. *et al.* Phyto growth activity of 3-(3-chlorobenzyl)-5-arylidene-furan-2(5*H*)-ones. **Zeitschrift für Naturforschung**, v. 64b, n. 2, p. 245-251, 2009.

BARBOSA, L. C. A. *et al.* Estratégias para a síntese de γ -alquilidenobutenolídeos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1163-1174, 2010a.

BARBOSA, L. C. A. *et al.* Síntese e avaliação da atividade antimicrobiana de furanonas halogenadas e de compostos análogos aos nostoclídeos. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2020-2026, 2010b.

BARBOSA, L. C. A. *et al.* Synthesis of rubrolide analogues as new inhibitors of the photosynthetic electron transport chain. **Journal of Agricultural and Food**



Chemistry, v. 60, n. 42, p. 10555-10563, 2012a.

BARBOSA, L. C. A. *et al.* Tailoring nostoclide structure to target the chloroplastic electron transport chain. **ARKIVOC**, v. 2012, n. 4, p. 15-32, 2012b.

BARBOSA, L. C. A.; TEIXEIRA, R. R.; AMARANTE, G. W. Synthetic strategies for the preparation of butenolides and their transformation into other derivatives. **Current Organic Synthesis**, v. 12, n. 6, p. 746-771, 2015.

BRÜCKNER, R. The synthesis of γ -alkylidenebutenolides. **Current Organic Chemistry**, v. 5, n. 6, p. 679-718, 2001a.

BRÜCKNER, R. The b-elimination route to stereodefined γ -alkylidenebutenolides. **Chemical Communications**, v. 2, n. 2, p. 141-152, 2001b.

CASIRAGHI, G.; ZANARDI, F. The vinylogous aldol reaction: a valuable, yet understated carbon-carbon bond-forming maneuver. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 6, p. 1929-1972, 2000.

EBERHARD, S.; FINAZZI, G.; WOLLMAN, F. A. The dynamics of photosynthesis. **Annual Review of Genetics**, v. 42, n. 1, p. 463-515, 2008.

FREUD, J. An antiluteogenic factor in the anterior pituitary. **Nature**, v. 139, n. 3525, p. 880-881, 1937.

FUERST, E. P.; NORMAN, M. A. Interactions of herbicides with photosynthetic electron transport. **Weed Science**, v. 39, n. 3, p. 458-464, 1991.

GLEASON, F. K.; CASE, D. E. Activity of the natural algicide, cyanobacterin, on angiosperm. **Plant Physiology**, v. 80, n. 4, p. 834-837, 1986.

GLEASON, F. K. The natural herbicide, cyanobacterin, specifically disrupts thylakoid membrane structure in *Euglena gracilis* strain Z. **FEMS Microbiology Letters**, v. 68, n. 1-2, p. 77-82, 1990.

GOVINDJEE; SHEVELA, D.; BJÖRN, L. O. Evolution of the Z-scheme of photosynthesis: a perspective. **Photosynthesis Research**, v. 133, n. 1-3, p. 5-15, 2017.

HESS, F. D. Light-dependent herbicides: an overview. **Weed Science**, v. 48, n. 2, p. 160-170, 2000.



HOU, H. J. M. *et al.* **Photosynthesis**: structures, mechanisms, and applications. Switzerland: Springer Nature, 2017. 417p.

JANSSEN, P. J. D. *et al.* Photosynthesis at the forefront of a sustainable life. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, n. 36, p. 1-22, 2014.

MAO, B.; FAÑANÁS-MASTRAL, M.; FERINGA, B. L. Catalytic asymmetric synthesis of butenolides and butyrolactones. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 15, p. 10502-10566, 2017.

MARTIN, W. F.; BRYANT, D. A.; BEATTY, J. T. A physiological perspective on the origin and evolution of photosynthesis. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 42, n. 2, p. 205-231, 2018.

MIRKOVIC, T. *et al.* Light absorption and energy transfer in the antenna complexes of photosynthetic organisms. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 2, p. 249-293, 2017.

MITCHELL, P. Coupling of phosphorylation to electron and hydrogen transfer by a chemi-osmotic type of mechanism. **Nature**, v. 191, n. 4784, p. 144-148, 1961.

NEGISHI, E.I.; KOTORA, M. Regio- and stereoselective synthesis of γ -alkylidenebutenolides and related compounds. **Tetrahedron**, v. 53, n. 20, p. 6707-6738, 1997.

NELSON, N.; BEN-SHEM, A. The complex architecture of oxygenic photosynthesis. **Nature Reviews Molecular Cell Biology**, v. 5, n. 12, p. 971-982, 2004.

RAO, Y. S. Chemistry of butenolides. **Chemical Reviews**, v. 64, n. 4, 353-388, 1964.

RAO, Y. S. Recent advances in the chemistry of unsaturated lactones. **Chemical Reviews**, v. 76, n. 5, 625-694, 1976.

RASSU, G. *et al.* The vinylogous aldol addition of heterocyclic silyloxy dienes: application in synthesis. **Synlett**, v. 30, n. 45, p. 1333-1350, 1999.

TADIPARTHI, K.; VENKATESH, S. Synthetic approaches toward butenolide-containing natural products. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 1285-1307, 2022.



TAIZ, L. *et al.* **Plant physiology and development**. Sixth edition. Massachusetts: Sinauer Associates, Inc, 2015. 769p.

TEIXEIRA, R. R. *et al.* Synthesis and structural characterization of two nostoclide analogues. **Journal of Molecular Structure**, v. 837, n. 1-3, p. 197-205, 2007.

TEIXEIRA, R. R. *et al.* Synthesis of photosynthesis-Inhibiting nostoclide analogues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 2321-2329, 2008.

TEIXEIRA, R. R. *et al.* Synthesis, structural characterization and conformational aspects of nostoclide analogues. **Journal of Molecular Structure**, v. 917, n. 1, p. 1-9, 2009.

TEIXEIRA, R. R. *et al.* QSAR modeling of photosynthesis-inhibiting nostoclide derivatives. **Pest Management Science**, v. 66, n. 2, p. 196-202, 2010.

TEIXEIRA, R. R. *et al.* NMR and X-ray structural characterization and conformational aspects of fluorinated (5Z)-3-benzil-5-arylidene-furan-2(5H)-ones. **Journal of Molecular Structure**, v. 1075, n.1, p. 53-62, 2014.

TEIXEIRA, R. R. *et al.* Conformerism, enantiomorphism and double catemer motifs in para-substituted nostoclide analogues. **Journal of Molecular Structure**, v. 1106, n. 1, p. 291-299, 2016.

VAREJÃO, J. O. S. *et al.* Voltammetric and theoretical study of the redox properties of rubrolide analogues. **Electrochimica Acta**, v. 120, n. 1, p. 334-343, 2014.

VAREJÃO, J. O. S. *et al.* New rubrolide analogues as inhibitors of photosynthesis light reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 145, n. 1, p. 11-18, 2015.

WALKER, D. A. 'And whose bright presence' – an appreciation of Robert Hill and his reaction. **Photosynthesis Research**, v. 73, n. 1-3, p. 51-54, 2002.

WEINBERG, D. R. *et al.* Proton-coupled electron transfer. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4016-4093, 2012.

YACHANDRA, V. K.; SAUER, K.; KLEIN, M. P. Manganese cluster in photosynthesis: where plants oxidize water to dioxygen. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 7, p. 2927-2950, 1996.



YANG, X. *et al.* Nostoclide I and II, extracellular metabolites from a symbiotic cyanobacterium, *Nostoc* sp., from the lichen *Peltigera canina*. **Tetrahedron Letters**, v. 34, n. 5, p. 761-764, 1993.

YANO, J.; YACHANDRA, V. Mn₄Ca cluster in photosynthesis: where and how water is oxidized to dioxygen. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 8, p. 4175-4205, 2014.



Capítulo

9

Óleos essenciais no controle alternativo de doenças fúngicas importantes na fruticultura capixaba

Armanda Aparecida Júlio¹

Aldino Neto Venâncio²

Gustavo Rodrigues de Souza³

Otávio Pereira Araújo⁴

Luciano Menini⁵

Luciana Alves Parreira⁶

¹ Instituto Federal do Espírito Santo, e-mail: armandaj@gmail.com

² Universidade Federal de Viçosa, e-mail: aldinovenancio@gmail.com

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: gustavorodriguesdesouza2@gmail.com

⁴ Instituto Federal do Espírito Santo, e-mail: araujo.otavio1994@gmail.com

⁵ Instituto Federal do Espírito Santo, e-mail: lmenini@ifes.edu.br

⁶ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: luciana.parreira@ufes.br



1. INTRODUÇÃO

O cultivo de frutas no Espírito Santo tem grande relevância social, representando a terceira maior atividade do agronegócio em importância econômica, e é um dos principais geradores de renda, emprego e desenvolvimento rural no Estado, sendo também significativo no cenário nacional (SILVA *et al.*, 2014). Segundo o Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (Incaper), o Estado possui 14 polos de Fruticultura (abacaxi, acerola, banana, cacau, caju, coco, goiaba, laranja, mamão, manga, maracujá, morango, tangerina e uva), que são voltados tanto para o consumo *in natura* quanto para a indústria de beneficiamento das frutas. Conforme Capucho [2022], da Secretaria da Agricultura, Abastecimento, Aquicultura e Pesca (SEAG), a variedade de espécies frutíferas pode ser atribuída às condições climáticas do Estado e às características de cada região que favorecem o cultivo de diferentes frutas.

Para que a produção de frutas seja satisfatória e atenda à demanda recebida pelo produtor, faz-se necessário, em várias etapas da cadeia produtiva, usar defensivos agrícolas para o controle de pragas e doenças nas lavouras. Diferentes tipos de patógenos costumemente atacam as plantações, como fungos, ácaros e insetos. Zambolim *et al.* (2008) destaca que os fungos são os que mais causam prejuízos nos períodos de pré-, durante e pós-colheita, e conseqüentemente reduzem a produção de alimentos.

Os tradicionais fungicidas sintéticos disponíveis comercialmente são muito utilizados para controlar e/ou combater fungos em culturas diversas, e na fruticultura também estão bastante presentes devido à sua eficácia. Entretanto, esses defensivos agrícolas, muitas vezes, são utilizados em doses superiores à recomendada, ou em culturas nas quais não são indicados, e por isso podem gerar grandes danos ambientais e à saúde dos animais e do homem. Além disso, estão associados com o aumento de fungos resistente nas lavouras (MAJEED, 2018). Pesticidas que são mais resistentes à degradação por processos bióticos e abióticos lixiviam no solo, são absorvidos pelas plantas e acabam biomagnificando a cadeia alimentar (BHANDARI, 2014), podendo também contaminar a água e o ar.

Devido às desvantagens apresentadas pelo uso dos fungicidas convencionais, busca-se muito por produtos que sejam mais sustentáveis e que provoquem pouco ou nenhum dano ambiental. Nesse contexto, os óleos essenciais têm se destacado



por apresentar bioatividade frente a vários patógenos, sendo descritas na literatura as atividades bactericidas (ELCOCKS; SPENCER-PHILLIPS; ADUKWU, 2020), inseticida (CANTÓ-TEJERO; PASCUAL-VILLALOBOS; GUIRAO, 2022), acaricida (PIRAMOON *et al.*, 2021) e fungicida (AMOOZEGARAN *et al.*, 2022; ZIEDAN *et al.*, 2022) desses produtos de origem natural.

Neste trabalho serão abordados o uso de óleos essenciais no controle de fungos importantes na fruticultura, sendo destacadas as culturas de morango, abacaxi e banana, que frequentemente têm perdas significativas na produção devido ao ataque de fungos como o *Botrytis cinerea*, o *Fusarium guttiforme* e o *Colletotrichum musae*, é respectivamente, responsáveis pelas as doenças

2. ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais (OE) são conhecidos desde a antiguidade, mas seu uso teve maior expansão durante o século XIX (CARPENA *et al.*, 2021; GUENTHER; ALTHAUSEN, 1948). Eles são formados por uma mistura complexa de compostos voláteis, que derivam do metabolismo secundário de plantas, especialmente de plantas medicinais e aromáticas. Tais compostos têm baixo peso molecular, são imiscíveis em água e possuem aromas e sabores característicos, devido principalmente à presença de substâncias terpênicas e fenólicas (SINGH; SHARMA, 2015; MORAIS, 2009). Segundo Aziz *et al.* (2018), a composição do óleo essencial puro pode conter mais de 200 diferentes compostos de classes químicas variadas.

Nas plantas que produzem OE, esses estão armazenados em células epidérmicas, cavidades secretoras e células secretoras de tricomas glandulares (FALLEH *et al.*, 2020) e podem ser extraídos de diversas partes da planta, por exemplo, cascas, sementes, flores, caule, frutos, raízes e folhas (SHARMA *et al.*, 2021), porém isso não implica que todas as partes de uma mesma planta terão OE. A literatura descreve que são conhecidos mundialmente cerca de 3000 tipos de óleos essenciais, dos quais mais de 300 têm se destacado por possuir importantes bioatividades (JUGREET *et al.*, 2020; MAHOMOODALLY *et al.*, 2019).

Quando se pensa em rendimento e composição de OE, vários fatores devem ser considerados para a planta a ser estudada, como sazonalidade, órgão e grau de maturidade, origem geográfica e genética, estresse hídrico, condições ambientais e



o método de extração (VIRGA *et al.*, 2020; DHIFI *et al.*, 2016), além da adubação e do ataque de patógenos. No geral, o rendimento de OE em relação a massa seca de material vegetal é baixo, sendo comumente menor que 5% (GIACOMETTI *et al.*, 2018).

Nas últimas décadas, a demanda por OE ganhou destaque com a busca de inovadoras aplicações do uso desses produtos naturais devido às suas propriedades biológicas. A literatura descreve um grande número de estudos que envolvem a bioatividade de OE contra diferentes tipos de pragas e doenças agrícolas, e dentre os patógenos, os fungos são os que mais danificam as plantações, além de gerar grandes prejuízos ao produtor (DUKARE *et al.*, 2019; ZAMBOLIM *et al.*, 2008).

Lengai, Muthomi e Mbega (2020) relataram que as famílias Myrtaceae, Lauraceae, Rutaceae, Lamiaceae, Asteraceae, Cupressaceae, Poaceae, Zingiberaceae, Piperaceae, Liliceae, Apocynaceae, Solanaceae, Caesalpinaceae e Sapotaceae são bem conhecidas por conter compostos bioativos contra diferentes pragas agrícolas. Muitos OE pertencentes a estas famílias têm atividade descrita contra diversos tipos de fungos que são responsáveis por causar perdas significativas na produção em culturas diversas.

Há grandes vantagens na utilização de OE como alternativa para o manejo de fitopatógenos, pois são biodegradáveis, de baixa toxicidade e não interferem nos ecossistemas (ZAKA *et al.*, 2019), o que tornam estes produtos ambientalmente preferíveis quando comparados aos defensivos agrícolas sintéticos convencionais.

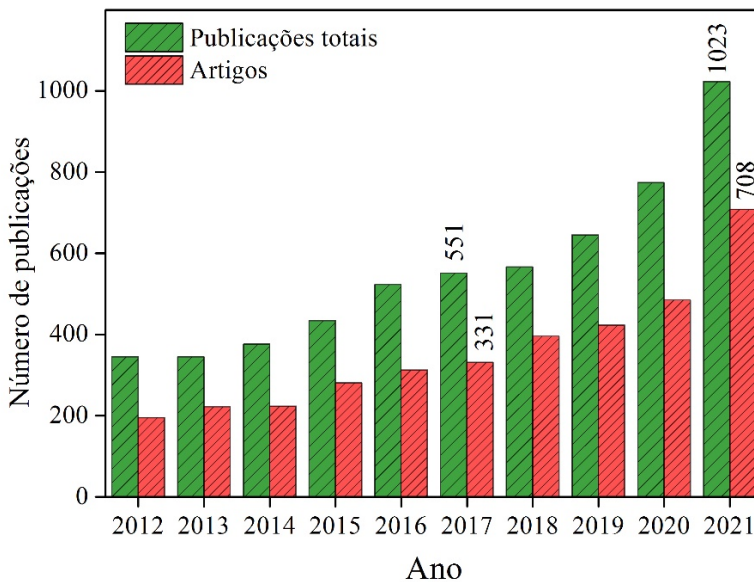
Os óleos essenciais são preferíveis aos compostos sintéticos, e muitos desses óleos são utilizados na indústria alimentícia devido às suas fragrâncias e propriedades. A interação apenas com o alvo é uma das características que os OE possuem, além de sua composição ser variada e dificilmente gerar resistência por parte do alvo de aplicação (CRUZ CABRAL; PINTO; PATRIARCA, 2013). Os inúmeros mecanismos de ação contra o alvo de combate tornam esses óleos muito versáteis como defensivos agrícolas modernos e ambientalmente seguros (WHILEY *et al.*, 2018; MOHAMED; KORDALÍ, 2019; KUMAR *et al.*, 2020; SIL *et al.*, 2020).



2.1. Óleos essenciais no controle de fungos presentes na fruticultura

O uso de óleos essenciais que apresentam atividade fungicida e/ou fungistática vem sendo bastante explorado e descrito na literatura. Ao realizar uma pesquisa apenas na base de dados do *Science Direct*, para o período de 2012 a 2021, considerando o termo “*essential oil as fungicide*”, observa-se como é crescente o número de estudos nesta área (Fig. 1), e isso indica o potencial destes produtos para serem usados como fungicidas no controle de pragas/doenças na agricultura. Analisando a Figura 1 percebe-se que as publicações envolvendo o uso de óleos essenciais como fungicidas quase dobraram nos últimos cinco anos, enquanto o número de artigos sobre o assunto disponíveis na literatura foi mais que o dobro. Estes dados mostram o quanto se tem estudado e pesquisado sobre o potencial dos OE com atividade fungicida, que é muito relevante para a agricultura, especialmente no setor de produtos orgânicos.

Figura 1 - Número de publicações totais e de artigos associadas ao termo “*essential oil as fungicide*” nos últimos 10 anos, disponíveis no *Science Direct*.



FONTE: Os autores (2022).



A bioatividade de diversos OE tem sido retratada frente a fungos fitopatogênicos responsáveis por danificar distintas culturas agrícolas. A fruticultura, em especial, é uma área bastante afetada pela presença de doenças causadas por fungos, que são capazes de deteriorar as frutas e causar grandes perdas econômicas. Na literatura, são encontrados vários estudos que envolvem a atividade de OE no controle de diversos fungos importantes no setor frutícola.

Estudos com OE de tomilho (SARKHOSH *et al.*, 2018) e de cravo (DAVY *et al.*, 2020), por exemplo, indicam o potencial destes produtos no controle do *Colletotrichum gloeosporioides*, fungo que causa a podridão de algumas frutas, como a antracnose do mamão e do abacate. O mofo cinzento é outra doença importante, que é provocada pela presença do *Botrytis cinerea* em frutas, como o morango e a uva, que comumente sofrem perdas significativas no pós-colheita, seja durante o transporte ou o armazenamento. Os OE de *Mentha pulegium* (AOUADI *et al.*, 2022), *Cymbopogon martinii* e *Mentha spicata* (OLIVEIRA FILHO *et al.*, 2021), anis, erva-doce, camomila e manjerona (BEHSHTI *et al.*, 2020) são alguns exemplos com atividade descrita contra o *Botrytis cinerea* e são capazes de reduzir a crescimento micelial do fungo.

O cultivo de abacaxi, famoso no Estado capixaba, é frequentemente afetado por fungos, sendo o *Fusarium guttiforme* um dos mais relevantes por provocar até 80% de perdas na produção dos frutos, além disso, é responsável também pela infecção de mudas do abacaxizeiro e pode estar presente em todas as partes da planta (NORONHA; DE MATOS; SANCHES, 2015). A fusariose é uma das principais doenças do abacaxizeiro, e estudos indicam que o manejo alternativo para esta doença pode ser praticado com o uso de OE (SILVA *et al.*, 2022).

A produção de bananas é uma das mais expressivas no estado capixaba. Segundo o Incaper [2022], a bananeira do subgrupo Prata é predominante, representa cerca de 80% da área cultivada e está presente em mais de 90% dos municípios, tendo grande importância social e econômica. Vários fungos contribuem para prejudicar o cultivo de bananas, sendo as doenças Sigatoka Amarela, Mal do Panamá e a Sigatoka Negra, causadas respectivamente por (*Fusarium oxysporum f. sp. Cubense*, *Mycosphaerella musicola*, Leach e *Mycosphaerella fijiensis* Var. *difformis*), são as que mais comprometem a produtividade e qualidade dos frutos



dependendo do tipo de cultivar. No que diz respeito às doenças no pós-colheita da banana, a antracnose, provocada pelo *Colletotrichum musae*, é uma das mais agressivas e contribui para depreciar estética e comercialmente o fruto (MAQBOOL *et al.*, 2010), sendo susceptíveis a todos os cultivares. Na literatura, o controle da antracnose da banana associado aos OE tem sido foco de muitas pesquisas, com relatos do potencial antifúngico dos óleos de tomilho (VILAPLANA; PAZMIÑO; VALENCIA-CHAMORRO, 2018), manjerição, alfavaca-cravo (MADJOUKO *et al.*, 2019), cravo, capim-limão e eucalipto (JAGANA; HEGDE; LELLA, 2018), sendo esses alguns exemplos encontrados na literatura.

O mecanismo de ação dos OE ainda não é completamente compreendido, pois não foi totalmente elucidado. Entretanto, a eficácia desses produtos já foi relacionada aos seus componentes com estruturas fenólicas, que são altamente ativos contra patógenos, e também pode ser atribuída, muitas vezes, à sinergia dos diferentes componentes químicos presentes nos óleos (BANANI *et al.*, 2018).

2.2. Formulações a base de óleos essenciais

A aplicação dos óleos essenciais em campo e no período de pós-colheita é um grande desafio, e para viabilizar sua utilização neste meio, faz-se necessário que eles passem por formulações que tornem a sua liberação mais lenta e eficaz, uma vez que estes produtos são naturalmente muito voláteis.

A literatura descreve algumas bases que já foram avaliadas para incorporação dos OE. Passos Braga *et al.* (2019) realizaram ensaios muito interessantes, associando diferentes concentrações do OE de menta com quitosana para formar um revestimento a fim de controlar a antracnose do mamão, sendo o revestimento aplicado na superfície do fruto. Essa estratégia pode ser usada para obter outros produtos biodegradáveis com potencial de manejar fungos patogênicos na fruticultura, principalmente no período de pós-colheita e, dessa forma, aumentar o tempo de prateleira de diferentes frutas. Há outras bases já estudadas para obter revestimentos com OE incorporados.

Herrera-Romero *et al.* (2017) usaram polpa de aloe vera, fécula de mandioca e gelatina como base para revestimentos a base dos óleos de orégano (*Origanum vulgare*) e tomilho (*Thymus vulgaris*), que nos estudos *in vitro* foram capazes de inibir o crescimento do *Botrytis cinerea* em rosas. Das três bases estudadas,



apenas o aloe vera não impediu a abertura dos botões de rosas, por isso, foi usada para produzir o revestimento com OE incorporado, entretanto, os tratamentos da mistura de aloe vera (25%) e o óleo de orégano (1%) ou tomilho (0,1%) não diferenciaram significativamente do controle, necessitando de mais estudos para que possam ser usados no pós-colheita em rosas para inibir o fungo.

Scartazzini *et al.* (2019) incorporaram OE de menta a filmes de gelatina. O estudo indicou que o OE melhorou ligeiramente a barreira ao vapor de água, aumentou a espessura e opacidade, diminuiu a transparência e modificou as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes, e quando a adição do óleo de menta foi superior a 0,38%, os filmes foram eficazes contra o crescimento do *Botrytis cinerea* e *Rhizopus stolonifer*.

Um revestimento polimérico a base de amido-gelana com OE de tomilho incorporado foi estudado por Sapper *et al.* (2019), aplicados e avaliados quanto ao efeito curativo maçãs e caquis, que são afetados pelos fungos *Botrytis cinerea* e *Alternaria alternata*, respectivamente. Em relação à decomposição dos fungos, o revestimento foi capaz de reduzir a gravidade do mofo cinzento provocado pelo *B. cinerea* em maçã, e reduzir a incidência de manchas pretas causadas por *A. alternata* em caqui, mas não teve influência significativa quando o OE foi incorporado.

Outro material interessante já descrito para incorporação de OE é a carboximetilcelulose. Amoozegaran *et al.* (2022) incorporaram OE de tomilho na matriz de carboximetilcelulose e avaliaram a ação desse revestimento comestível para o *Fusarium oxysporum* em frutos de tomate. Segundo os autores, o OE de tomilho apresentou alta atividade fungicida em baixos volumes, e o revestimento formulado, contendo 0,5% de OE de tomilho, preveniu o crescimento da infecção fúngica em cerca de 85% de inibição em tomates que foram inoculados após 9 dias, indicando que o revestimento aplicado pode prolongar a vida útil dos frutos de forma eficaz.

O encapsulamento de OE na forma de emulsão é outra excelente estratégia para aplicação destes óleos. As emulsões consistem de misturas bifásicas contendo uma fase líquida dispersa (líquido em menor quantidade) em uma fase líquida contínua (líquido em maior quantidade), que podem ser do tipo água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) ou emulsão múltipla (O/A/O ou A/O/A) na presença de um



tensoativo (WONG; LIM; DOL, 2015). A categorização das emulsões é realizada conforme o tamanho e estabilidade das gotículas, podendo apresentar-se na forma de macroemulsão, microemulsão e nanoemulsão (ASWATHANARAYAN; VITTAL, 2019). Sharma *et al.* (2022) descrevem que as nanoemulsões melhoram a bioatividade, além de apresentar estabilidade física e impactar menos nas características organolépticas dos alimentos.

A nanoemulsão de OE de cravo com semente preta (2:1), a 5000 ppm, foi capaz de reduzir o crescimento dos micélios do *Botrytis cinerea* em cerca de 61%, além de reduziram a contagem de formação esclerótica do fungo e suprimir completamente a podridão de sementes e a mortalidade de plântulas de pepino, sendo a mistura dos óleos na formulação mais eficazes que a nanoemulsão do óleo de cravo puro, mostrando que há um sinergismo entre os constituintes dos OE que favorece a atividade biológica (ZIEDAN *et al.*, 2022).

Alguns tensoativos são bastante eficientes e se aplicam para diversos óleos essenciais, sendo possível produzir formulações estáveis e funcionais. Um exemplo é o polisorbato 20 (Tween20®), que já foi testado com diversos óleos essenciais, sendo aplicado na faixa de 1% a 10%. Na concentração de 2%, o polisorbato 20 em água já foi testado em emulsões com os óleos essenciais de manjeriço (*Ocimum basilicum*), funcho (*Foeniculum sativum*), lavanda (*Lavandula officinalis*), manjerona (*Origanum majorana*), orégano (*Origanum vulgare*), hortelã-pimenta (*Mentha piperita*), alecrim (*Rosmarinus officinalis*), sálvia (*Salvia officinalis*), segurelha (*Satureja montana*), tomilho (*Thymus vulgaris*) e hortelã silvestre (*Mentha arvensis*), sendo as formulações testadas no período de pós-colheita para controle de *Botrytis cinerea* e *Penicillium expansum*, e os óleos na concentração de 10% forneceram os resultados mais efetivos (LOPEZ-REYES *et al.*, 2010).

Os exemplos mostrados indicam que há um vasto campo a ser explorado e desenvolvido quanto às formulações com óleos essenciais para serem aplicados contra diferentes fitopatógenos nos períodos de pré, durante e no pós-colheita.



3. DOENÇAS FÚNGICAS IMPORTANTES NA FRUTICULTURA CAPIXABA

3.1. Mofo cinzento

O *Botrytis cinerea*, causador da “podridão cinzenta”, danifica mais de 200 espécies de plantas, atacando diferentes partes, como folhas, brotos, cálices jovens, flores e frutos, e está entre os dez patógenos fúngicos em patologia de plantas (BIKA, BAYSAL-GUREL; JENNINGS, 2021; STAMELOU *et al.*, 2021; SIMONE *et al.*, 2020).

No Espírito Santo, o cultivo de morango tem cerca de 300 hectares de área plantada, produz aproximadamente 10.000 toneladas da fruta, e tem perspectiva de crescimento. A produção é concentrada nos municípios de Domingos Martins, Venda Nova do Imigrante, Santa Maria de Jetibá e Afonso Cláudio, conhecidos como Polo de Morango no Estado, segundo informações do Incaper [2022]. A tendência é minimizar a utilização de agroquímicos convencionais e fortalecer a produção orgânica. A produção de orgânicos exige o cumprimento de regulamentos específicos que limitam os produtos químicos permitidos durante a produção e distribuição, além disso, as plantações devem respeitar e explorar a biodiversidade, rotatividade orgânica e estrutura do solo (SIMONE *et al.*, 2020). Nesse contexto, o uso de OE vai ao encontro das premissas destacadas. A seguir, alguns trabalhos publicados recentemente foram pontuados no que tange à atividade fungicida de OE contra o *Botrytis cinerea* (*B. cinerea*).

A atividade do OE de *Nepeta meyeri* frente ao *B. cinerea* reprimiu o crescimento desse fungo nas folhas das videiras, e o efeito foi potencializado com aplicação antes da infecção (KARAKUS *et al.*, 2021). Fontana *et al.* (2021) estudaram os OE *Aloysia citriodora*, *Cymbopogon winterianus*, *Lippia alba* e *Ocimum americanum*, e constataram que estes OE apresentam alta atividade fungicida em condições *in vitro*. E são capazes de controlar satisfatoriamente o *B. cinerea* em morangos no período do pós-colheita.

O OE *Origanum vulgare* (orégano) também apresenta potencial atividade contra *B. cinerea*. Zhao *et al.* (2021) avaliaram o OE de orégano, constituído majoritariamente de metileugenol (16,5%), miristicina (15,6%), carvacrol (15,0%), timol (9,8%), apiolina (9,4%) e (Z)- β -farneseno (8,7%). Este óleo inibiu



o crescimento micelial *in vitro* e a germinação de esporos de *B. cinerea*. Zhao *et al.* (2021) relataram que nos ensaios de contato com vapor, a atividade antifúngica do *Origanum vulgare*, na concentração de 250 mg/L, suprimiu a decomposição do tomate cereja em 96,39%. Os autores também avaliaram dois compostos isolados do OE de orégano, timol e carvacrol, que na concentração de 125 mg/L suprimiram completamente o mofo cinzento.

Os OE de *Mentha pulegium* e *Myrtus communis* foram avaliados por Aouadi *et al.* (2022), que mostraram que esses dois óleos inibiram completamente a germinação de esporos de *B. cinerea*, resultando em até 88% de alterações morfológicas nos conídios. Os autores alegaram que testes *in vivo* revelaram que o OE de *Mentha pulegium* foi eficaz em suprimir completamente o mofo cinzento dos morangos previamente inoculados com conídios do fungo por contato direto, ou exposição a vapores. A análise química da composição do óleo de *Mentha pulegium* apontou como composto principal a isomentona (55,59%), enquanto no OE de *Myrtus communis* o principal composto foi eucaliptol (36,82%).

No trabalho de Parikh, Agindotan e Burrows (2021) foram avaliados os efeitos de 38 OE e seus voláteis no crescimento micelial e germinação de esporos de importantes fungos patogênicos, entre eles o *B. cinerea*. Os autores alegaram que os óleos essenciais de palmarosa, orégano, cravo, canela, capim-limão, citronela ou tomilho incorporados ao meio inibiram o crescimento micelial de todos os patógenos em 100% na diluição de 1:1.000 a 1:4.000.

Amri *et al.* (2022) estudaram óleos essenciais de pinheiro tunisiano contra cinco cepas fúngicas, incluindo o *B. cinerea*. Os óleos de pinheiros continham limoneno (3,21-46,56%), α -pineno (28,15-34,52%) e β -pineno (0,95-9,34%) como compostos majoritários. Os OE avaliados foram eficazes contra os fungos testados, sendo que os óleos de maior toxicidade nos fungos testados foram o *Pinus pinea* e *Pinus nigra*.

Estudos conduzidos por Samara *et al.* (2021) apontaram que os óleos essenciais de tomilho, gergelim e sálvia exibiram alta atividade antifúngica contra *B. cinerea* em frutos de morango e tomate, enquanto os óleos de hortelã e eucalipto foram inferiores. Os testes em *in vitro* mostraram que o crescimento dos micélios de *B. cinerea* foi inibido em 50% quando tratados com os óleos essenciais de cravo e sálvia.



Amiri *et al.* (2022) analisaram a ação de sete OE (alecrim, eucalipto, cominho, hortelã-pimenta, estragão, limão e segurelha) contra o *B. cinerea* usando os métodos de fase líquida e vapor. A composição destes óleos essenciais apontou como composto principal o canfeno (33,80%) para o óleo de alecrim, 1-8 cineol (67,61%) para o eucalipto, o aldeído de cominho (27,14%) para o cominho, o mentol (28,27%) para o hortelã-pimenta, metilchavicol (78,74%) no OE de estragão, limoneno (63,27%) no OE de limão e o carvacrol (50,33%) na segurelha. Os resultados mostraram que a fase vapor dos óleos essenciais age como um inibidor mais potente no crescimento do fungo.

Yong *et al.* (2021) trabalharam com OE de três espécies de coníferas (*Chamaecyparis obtusa*, *Chamaecyparis pisifera* e *Thuja occidentalis*) contra o fungo *B. cinerea*. Eles apontaram que a atividade antifúngica dos OE de coníferas foi ligeiramente diferente, sendo que *Thuja occidentalis* apresentou alta atividade antifúngica. Já a composição química dos óleos das coníferas foi muito semelhante, sendo mais distinta a *Thuja occidentalis*. Os compostos presentes em todas as espécies foram o acetato de bornila e o acetato de terpenila, representando 26,49% dos compostos para a *C. obtusa*, 25,05% para a *C. pisifera* e 12,60% para a *T. occidentalis*. Conforme os estudos, estes dois compostos foram estimados como agentes antifúngicos, tendo o monoterpeneo acetato de bornila com maior atividade antifúngica que o acetato de terpenila.

Espécies de *Piper* também têm sido muito estudadas por suas atividades antifúngicas e fitotóxicas. Ruiz-Vásquez *et al.* (2022) avaliou a composição química de OE de dez espécies peruanas de *Piper*, sendo elas a *P. coruscans*, *P. tuberculatum*; *P. casapiense*, *P. obliquum*, *P. dumosum*, *P. anonifolium*, *P. reticulatum*, *P. soledadense*, *P. sancti-felicis*, e *P. mituense*. Segundo os autores, a maioria desses óleos apresentou importante atividade contra *B. cinerea*, exceto os óleos de *P. coruscans* e *P. tuberculatum*.

Outros OE que já mostraram atividade frente ao *Botrytis cinerea* (*B. cinerea*) são os óleos de *Salvia officinalis* (sálvia), *Melaleuca alternifolia*, *Corymbia citriodora* (eucalipto-limão), *Eugenia uniflora* (pitanga), *Casearia sylvestris* (guaçatonga), *Cymbopogon citratus* (capim limão), *Salvia rosmarinus* (alecrim), *Thymus vulgaris* (tomilho), *Cymbopogon martini* (palmarosa), *Lavandula stoechas* (lanvada), *Zingiber officinale* (gengibre) (GARCIA-CRUZ *et al.*, 2019; JIMÉNEZ-REYES *et al.*, 2018; LORENZETTI *et al.*, 2011; MORAIS, 2009).



3.2. Fusariose do abacaxi

Outro fungo que traz grande prejuízo à agricultura é o da família *Fusarium*, que afeta fruteiras importantes, como a bananeira e o abacaxizeiro, sendo o *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* e *Fusarium guttiforme* Nirenberg & O'Donnell (*F. guttiforme*) bem conhecidos por danificar estas culturas.

A fusariose do abacaxi, doença provocada pelo *F. guttiforme* (também encontrado na literatura como *Fusarium moniliforme* var. *subglutinans*, ou simplesmente *Fusarium subglutinans*), também é conhecida como resinose devido à exsudação de seiva. É uma doença que afeta o pré- e pós-colheita do abacaxi, causando danos nos frutos, o que impacta negativamente a sua comercialização, provoca grandes perdas na produção e reduz a qualidade, sendo os danos ocasionados diretamente relacionados à diminuição da vida de pós-colheita dos frutos (MACHADO; VIEIRA; MACHADO, 2015).

É possível observar sinais da doença em todos os órgãos da planta (caules, folhas e nos frutinhos), mas o fruto é o local de maior incidência do fitopatógeno (STEPIEŃ; KOCZYK; WAŚKIEWICZ, 2013), sendo que a doença pode se manifestar em qualquer estágio fenológico da planta. O fitopatógeno tem um alto grau de agressividade. O manejo do fungo é realizado com um conjunto de medidas de controle, sendo a redução do inóculo inicial e o controle químico as primeiras medidas adotadas (MELO; CANDIDO E SILVA; CAMPOS NETO, 2016).

Alternativamente, várias espécies vegetais têm demonstrado potencial no controle de doenças fúngicas associadas a *Fusarium spp.*, alguns exemplos incluem *Cinnamomum zeylanicum* (caneleira-verdadeira), *Cymbopogon martinii* (palmarosa), *Cymbopogon citratus* (capim-limão), *Eugenia caryophyllata* (cravo), *Lippia berlandieri* (orégano) (CASTRO *et al.*, 2020; EKE *et al.*, 2020; ESTRADA-CANO *et al.*, 2017).

O uso de OE como alternativa no manejo da fusariose do abacaxi é desafiador, mas a literatura traz alguns estudos interessantes. Silva *et al.* (2022) investigaram a ação do OE de *Corymbia citriodora* (eucalipto) e do biofertilizante AGROBIO quanto à inibição do crescimento micelial do *F. guttiforme*. Os resultados alcançados indicaram que, nas concentrações de 0,5 e 0,66 mL/L, o OE de eucalipto inibiu o crescimento micelial do fungo. Já o biofertilizante foi capaz de reduzir o crescimento micelial do *F. guttiforme*, mas quando usado nas concentrações de



75 e 100 mL/L, que são superiores à do OE. Por outro lado, a mistura do OE e do biofertilizante foram mais eficientes no controle do fitopatógeno que os produtos isoladamente.

Miranda (2021) realizou estudos com os OE de *Cymbopogon nardus* L. (capim-citronela) e *Lippia sidoides* (alecrim pimenta) contra o *F. guttiforme* em condições *in vitro* e *in vivo*. Os OE foram emulsionados e usados em diferentes concentrações, sendo as concentrações de 1000 e 1250 $\mu\text{L/L}^{-1}$ capazes de influenciar significativamente a inibição do crescimento micelial do fungo. Os OE emulsionados foram eficientes no controle do *F. guttiforme in vitro* tanto na inibição de crescimento quanto na germinação dos conídios, pois a composição dos OE tem componentes ativos capazes de danificar a parede celular do fungo.

O OE de *Cymbopogon nardus* L. (capim-citronela) e seu composto majoritário, o citronelal, tiveram sua atividade fungistática avaliada frente ao fungo causador da fusariose do abacaxi por Seixas *et al.* (2011). Os autores avaliaram seis concentrações diferentes do OE de capim-citronela e do citronelal, e os resultados mostraram que o OE apresentou maior efeito na inibição do crescimento do micélio do fungo que o composto isolado, mostrando que o sinergismo entre os constituintes do OE promoveu maior atividade fungistática, neste caso.

3.3. Antracnose da banana

A fruta da bananeira também é afetada por outro patógeno importante, o *Colletotrichum musae* (*C. musae*), que causa a antracnose da banana e a deixa com aspectos indesejáveis ao consumidor, e, por isso, a sua comercialização é prejudicada pela estética apresentada pela fruta afetada. Alguns OE com atividade biológica descrita contra fungos do gênero *Colletotrichum* são os de *Cymbopogon citratus*, *Cinnamomum verum*, *Melaleuca alternifolia*, *Mentha piperita*, *Zingiber officinale*, *Rosmarinus officinalis* (GONÇALVES *et al.*, 2021). Outros estudos que associam OE ao fungo *C. musae* são destacados a seguir com mais detalhes.

Madjouko *et al.* (2019) avaliaram a ação dos OE de *Ocimum basilicum* e *Ocimum gratissimum* frente ao *C. musae* isolado da banana. Testes *in situ* foram realizados por pulverização do óleo em bananas sadias seguida da inoculação com conídios de *C. musae*. Neste estudo, a redução do crescimento micelial do fungo e a completa inibição da germinação dos conídios foi observada, respectivamente,



em 800 $\mu\text{L/L}$ e 400 $\mu\text{L/L}$ usando o OE de *O. basilicum*, e 275 $\mu\text{L/L}$ e 185 $\mu\text{L/L}$ do óleo de *O. gratissimum*. Os testes realizados indicaram uma redução na necrose causada pela antracnose da banana, indicando o potencial desses óleos essenciais.

O OE de *Conyza bonariensis* e um revestimento do óleo com goma arábica foram estudados por Lundgren *et al.* (2022) sobre o *C. musae* quanto aos efeitos inibitórios sobre o crescimento micelial do fungo e aos efeitos preventivos e curativos. O óleo essencial de *Conyza bonariensis* na faixa de concentração de 0,4 a 1 $\mu\text{L/mL}$ inibiu o crescimento micelial de isolados de *C. musae in vitro*. A exposição dos conídios do fungo ao OE, na concentração de 0,6 $\mu\text{L/mL}$ por 3 e 5 dias, resultou em elevadas porcentagens de conídios com membrana citoplasmática danificada, e também sem atividade enzimática. Os autores relatam que os revestimentos com goma arábica e o óleo essencial reduziram o desenvolvimento de antracnose nas bananas contaminadas com *C. musae* durante o armazenamento.

O efeito fungitóxico *in vitro* de OE de copaíba (*Copaifera sp.*) e de eucalipto (*Eucalyptus sp.*) foi avaliado quanto ao crescimento micelial de *C. musae* por Nóbrega *et al.* (2019). O resultado dos ensaios indicou que o óleo de copaíba inibe moderadamente, enquanto o óleo de eucalipto apresentou alta inibição do micélio fúngico (79,7%). Os autores apontaram que as concentrações 0,8 e 1,0% apresentaram os maiores valores de inibição em ambos os tratamentos com os óleos, porém as inibições foram inferiores às dos fungicidas (Thiram e Mancozeb). Segundo os autores, os óleos de copaíba e eucalipto conseguem afetar o crescimento micelial de *C. musae*.

Outro estudo interessante é o de Vilaplana, Pazmiño e Valencia-Chamorro (2018), que realizaram ensaios *in vitro* mostrando que o óleo de tomilho pode controlar o crescimento micelial de *C. musae*. Os resultados mostraram que, após armazenamento em prateleira a temperatura de 20°C, a inibição da severidade da doença provocada por *C. musae* em frutos de banana tratados com 500 $\mu\text{L/L}$ de óleo de tomilho foi maior que com outros tratamentos, além de reduzir a perda de peso e mantendo cor e a firmeza dos frutos.

Diante do exposto, nota-se que os óleos essenciais possuem potencial para manejar fungos importantes na fruticultura, além de serem produtos sustentáveis e não persistem no meio ambiente, o que os tornam ainda mais atrativos.



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muitos estudos têm sido realizados a fim de promover o uso de óleos essenciais como alternativa aos defensivos agrícolas convencionais (sintéticos) no manejo de fitopatógenos fúngicos. É notável que os OE possuem grande potencial neste campo, como pode-se perceber em vários trabalhos descritos na literatura. No entanto, além de avaliar o potencial fungicida dos OE, é preciso atentar-se na busca por formulações que sejam compatíveis com a aplicação destes produtos em campo, visto que são formados por uma mistura de compostos voláteis.

É crescente o número de pesquisas nesta área, que vai ao encontro da busca por alimentos mais saudáveis, que sejam obtidos de formas sustentáveis e com o mínimo, ou nenhum, uso dos tradicionais agroquímicos, pois preza-se por formas de manejo ambientalmente seguras.

O uso de OE no manejo alternativo de fungos patogênicos na fruticultura também visa maximizar a produção, principalmente, dos pequenos agricultores, contribuir para o desenvolvimento econômico e social e minimizar a contaminação da água, do solo e do ar.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal do Espírito Santo – Campus de Alegre e à Universidade Federal do Espírito Santo – Campus de Alegre, pela disponibilidade da infraestrutura. À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Funcafé pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

AMIRI, A. *et al.* Efficiency of chemical composition of some essential oils against *Botrytis cinerea*, the pathogen of post-harvest strawberry fruits. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 16, n. 1, p. 66-75, 2022.

AMOOZEGARAN, A. *et al.* Efficacy of an edible coating, containing thyme essential oil, to control *Fusarium oxysporum* and the quality of tomato fruits. **Journal of Food Measurement and Characterization**, p. 1-8, 2022.



AMRI, I. *et al.* Tunisian Pine Essential Oils: Chemical Composition, Herbicidal and Antifungal Properties. **Journal of Essential Oil-Bearing Plants**, p. 1-14, 2022.

AOUADI, G. *et al.* Assessment of the efficiency of Mentha pulegium essential oil to suppress contamination of stored fruits by Botrytis cinerea. **Journal of Plant Diseases and Protection**, p. 1-13, 2022.

ASWATHANARAYAN, J. B.; VITTAL, R. R. Nanoemulsions and their potential applications in food industry. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 3, p. 95, 2019.

AZIZ, Z. A. A. *et al.* Essential oils: extraction techniques, pharmaceutical and therapeutic potential-a review. **Current drug metabolism**, v. 19, n. 13, p. 1100-1110, 2018.

BANANI, H. *et al.* Thyme and savory essential oil efficacy and induction of resistance against Botrytis cinerea through priming of defense responses in apple. **Foods**, v. 7, n. 2, p. 11, 2018.

BEHSHTI, M. *et al.* Essential oils to control Botrytis cinerea in vitro and in vivo on grape fruits. **Journal of Horticulture and Postharvest Research**, v. 3, n. 2, p. 161-172, 2020.

BHANDARI, G. An overview of agrochemicals and their effects on environment in Nepal. **Applied Ecology and Environmental Sciences**, v. 2, n. 2, p. 66-73, 2014.

BIKA, R.; BAYSAL-GUREL, F.; JENNINGS, C. Botrytis cinerea management in ornamental production: a continuous battle. **Canadian Journal of Plant Pathology**, v. 43, n. 3, p. 345-365, 2021.

CANTÓ-TEJERO, M.; PASCUAL-VILLALOBOS, M. J.; GUIRAO, P. Aniseed essential oil botanical insecticides for the management of the currant-lettuce aphid. **Industrial Crops and Products**, v. 181, p. 114804, 2022.

CAPUCHO, V. **Seag Realiza Encontro Estadual de Fruticultura em Itarama**. Disponível em: < <https://www.es.gov.br/Noticia/seag-realiza-encontro-estadual-de-fruticultura-em-itarana> > Acesso em: 07 jun. 2022.

CARPENA, M. *et al.* Essential oils and their application on active packaging systems: A review. **Resources**, v. 10, n. 1, p. 7, 2021.



CASTRO, J. C. *et al.* Antifungal and antimycotoxigenic effects of *Zingiber officinale*, *Cinnamomum zeylanicum* and *Cymbopogon martinii* essential oils against *Fusarium verticillioides*. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 37, n. 9, p. 1531-1541, 2020.

CRUZ CABRAL, L. da; PINTO, V. F.; PATRIARCA, A. Application of plant derived compounds to control fungal spoilage and mycotoxin production in foods. **International journal of food microbiology**, v. 166, n. 1, p. 1-14, 2013.

DAVY, M. *et al.* Antifungal effects of clove (*Syzygium aromaticum*) essential oil against *Colletotrichum gloeosporioides*, the fungus associated with papaya (*Carica papaya* L.) fruit anthracnose. **International Journal of Applied Microbiology and Biotechnology Research**, p. 51-57, 2020.

DHIFI, W. *et al.* Essential oils' chemical characterization and investigation of some biological activities: A critical review. **Medicines**, v. 3, n. 4, p. 25, 2016.

DUKARE, A. S. *et al.* Exploitation of microbial antagonists for the control of postharvest diseases of fruits: a review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 59, n. 9, p. 1498-1513, 2019.

EKE, P. *et al.* Arbuscular mycorrhizal fungi alter antifungal potential of lemongrass essential oil against *Fusarium solani*, causing root rot in common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Heliyon**, v. 6, n. 12, p. e05737, 2020.

ELCOCKS, E. R.; SPENCER-PHILLIPS, P. T. N.; ADUKWU, E. C. Rapid bactericidal effect of cinnamon bark essential oil against *Pseudomonas aeruginosa*. **Journal of applied microbiology**, v. 128, n. 4, p. 1025-1037, 2020.

ESTRADA-CANO, C. *et al.* Antifungal activity of microcapsulated clove (*Eugenia caryophyllata*) and Mexican oregano (*Lippia berlandieri*) essential oils against *Fusarium oxysporum*. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. 9, n. 1, p. 567-571, 2017.

FALLEH, H. *et al.* Essential oils: A promising eco-friendly food preservative. **Food chemistry**, v. 330, p. 127268, 2020.

FONTANA, D. C. *et al.* Using essential oils to control diseases in strawberries and peaches. **International Journal of Food Microbiology**, v. 338, p. 108980, 2021.

GARCIA-CRUZ, A. *et al.* Prospective life cycle assessment of a based orange wax fungicide. **Industrial Crops and Products**, v. 180, p. 114769, 2022.



GIACOMETTI, J. *et al.* Extraction of bioactive compounds and essential oils from mediterranean herbs by conventional and green innovative techniques: A review. **Food research international**, v. 113, p. 245-262, 2018.

GONÇALVES, D. C. *et al.* Recent advances and future perspective of essential oils in control *Colletotrichum* spp.: A sustainable alternative in postharvest treatment of fruits. **Food Research International**, v. 150, p. 110758, 2021.

GUENTHER, E.; ALTHAUSEN, D. **The essential oils**. New York: Van Nostrand, 1948.

HERRERA-ROMERO, I. *et al.* Postharvest evaluation of natural coatings and antifungal agents to control *Botrytis cinerea* in *Rosa* sp. **Phytoparasitica**, v. 45, n. 1, p. 9-20, 2017.

INCAPER, 2022. Disponível em < <https://incaper.es.gov.br/fruticultura>> Acesso em 20 jun. 2022.

JAGANA, D.; HEGDE, Y. R.; LELLA, R. Bioefficacy of essential oils and plant oils for the management of banana anthracnose-a major post-harvest disease. **International Journal Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 7, n. 4, p. 2359-2365, 2018.

JIMÉNEZ-REYES, M. F. *et al.* **Natural compounds: A sustainable alternative for controlling phytopathogens**. 2018. Disponível em: < <https://peerj.com/preprints/26664/>>. Acesso em: 17 mar. 2022.

JUGREET, B. S. *et al.* Chemistry, bioactivities, mode of action and industrial applications of essential oils. **Trends in Food Science & Technology**, v. 101, p. 89-105, 2020.

KARAKUS, S. *et al.* O óleo essencial de *Nepeta meyeri* melhora a infecção fúngica e a resposta antioxidante em videiras (*Vitis vinifera*) infecções por mofo cinzento (*Botrytis cinerea*). **Journal of Plant Physiology**, v. 43, n.º. 12, pág. 1-11, 2021.

KUMAR, U. *et al.* Antimicrobial activity of essential oils against plant pathogenic fungi: A review. **International Journal of Inclusive Development**, v. 6, p. 37-44, 2020.

LENGAI, G. M. W; MUTHOMI, J. W.; MBEGA, E. R. Phytochemical activity and role of botanical pesticides in pest management for sustainable agricultural crop production. **Scientific African**, v. 7, p. e00239, 2020.



LOPEZ-REYES, J. G. *et al.* Efficacy of plant essential oils on postharvest control of rot caused by fungi on four cultivars of apples in vivo. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 25, n. 3, p. 171-177, 2010.

LORENZETTI, E. R. *et al.* Bioatividade de óleos essenciais no controle de *Botrytis cinerea* isolado de morangueiro. **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, V. 13, p. 619-627, 2011.

LUNDGREN, G. A. *et al.* Antifungal effects of *Conyza bonariensis* (L.) Cronquist essential oil against pathogenic *Colletotrichum musae* and its incorporation in gum Arabic coating to reduce anthracnose development in banana during storage. **Journal of Applied Microbiology**, v. 132, n. 1, p. 547-561, 2022.

MACHADO, P. P.; VIEIRA, G. H. C.; MACHADO, R. A. Uso da própolis e óleo de nim no controle dos fungos *Lasiodiplodia theobromae* e *Colletotrichum gloeosporioides*: principais patógenos que acometem os frutos da manga. **Revista de Agricultura Neotropical**, v. 2, n. 4, p. 31-37, 2015

MADJOUKO, M. A. *et al.* Inhibitory effects of essential oils from *Ocimum basilicum* and *Ocimum gratissimum* on *Colletotrichum musae*: The causal agent of bananas anthracnose. **Journal of Phytopathology**, v. 167, n. 5, p. 257-264, 2019.

MAHOMOODALLY, F. *et al.* Antiglycation, comparative antioxidant potential, phenolic content and yield variation of essential oils from 19 exotic and endemic medicinal plants. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 26, n. 7, p. 1779-1788, 2019.

MAJEED, A. Application of agrochemicals in agriculture: benefits, risks and responsibility of stakeholders. **Journal of Food Science Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 3, 2018.

MAQBOOL, M. *et al.* Control of postharvest anthracnose of banana using a new edible composite coating. **Crop Protection**, v. 29, n. 10, p. 1136-1141, 2010.

MELO, L. G. L.; CANDIDO E SILVA, L. K.; CAMPOS NETO, J. R. M.; LINS, S. R. O.; RODRIGUES, A. A. C.; OLIVEIRA, S. M. A. Indutores de resistência abióticos no controle da fusariose do abacaxi. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.51, n.10, p.1703-1709, 2016

MIRANDA, T. F. Uso de óleos essenciais no controle da fusariose do abacaxi. 2021. 37 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fitotecnia) – Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.



MOHAMED, S. A. Í. D.; KORDALÍ, Şaban. Review of essential oils as anti-fungal agents for plant fungal diseases. **Ziraat Fakültesi Dergisi**, v. 14, n. 2, p. 294-301, 2019.

MORAIS, L. A. S. Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. **Horticultura Brasileira**, v. 27, n. 2, p. S4050-S4063, 2009.

NÓBREGA, L. P. da *et al.* In vitro fungitoxic potential of copaiba and eucalyptus essential oils on phytopathogens. **Journal of Experimental Agriculture International**, v. 29, n. 3, p. 1-10, 2019.

NORONHA, A. C. S.; DE MATOS, A. P.; SANCHES, N. F. **Manejo integrado de pragas e doenças do abacaxi**. 2015. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1028854/manejo-integrado-de-pragas-e-doencas-do-abacaxi>>. Acesso em: 20 jul. 2022

OLIVEIRA FILHO, J. G. de *et al.* Chemical composition and antifungal activity of essential oils and their combinations against *Botrytis cinerea* in strawberries. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 15, n. 2, p. 1815-1825, 2021.

PARIKH, L.; AGINDOTAN, B. O.; BURROWS, M. E. Antifungal activity of plant-derived essential oils on pathogens of pulse crops. **Plant Disease**, v. 105, n. 6, p. 1692-1701, 2021.

PASSOS BRAGA, S. dos *et al.* Application of coatings formed by chitosan and *Mentha* essential oils to control anthracnose caused by *Colletotrichum gloesporioides* and *C. brevisporum* in papaya (*Carica papaya* L.) fruit. **International journal of biological macromolecules**, v. 139, p. 631-639, 2019.

PIRAMOON, P. *et al.* Toxicity and sublethal effects of plant essential oils on life history and detoxification enzymes activity of two-spotted spider mite (Acari: Tetranychidae). **Toxin Reviews**, p. 1-8, 2021.

RUIZ-VÁSQUEZ, L. *et al.* Antifungal and Herbicidal Potential of Piper Essential Oils from the Peruvian Amazonia. **Plants**, v. 11, n. 14, p. 1793, 2022.

SAMARA, R. *et al.* Effect of plant essential oils on the growth of *Botrytis cinerea* Pers.: Fr., *Penicillium italicum* Wehmer, and *P. digitatum* (Pers.) Sacc., diseases. **Journal of Plant Protection Research**, v. 61, n. 4, p. 324-336, 2021.



SAPPER, M. *et al.* Antifungal starch–gellan edible coatings with thyme essential oil for the postharvest preservation of apple and persimmon. **Coatings**, v. 9, n. 5, p. 333, 2019.

SARKHOSH, A. *et al.* Antifungal activity of five plant-extracted essential oils against anthracnose in papaya fruit. **Biological Agriculture & Horticulture**, v. 34, n. 1, p. 18-26, 2018.

SCARTAZZINI, L. *et al.* Gelatin edible coatings with mint essential oil (*Mentha arvensis*): Film characterization and antifungal properties. **Journal of food science and technology**, v. 56, n. 9, p. 4045-4056, 2019.

SEIXAS, P. T. L. *et al.* Controle fitopatológico do *Fusarium subglutinans* pelo óleo essencial do capim-citronela (*Cymbopogon nardus* L.) e do composto citronelal. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 13, p. 523-526, 2011.

SHARMA, K. *et al.* Essential Oil Nanoemulsion Edible Coating in Food Industry: a Review. **Food and Bioprocess Technology**, p. 1-21, 2022.

SHARMA, S. *et al.* Essential oils as additives in active food packaging. **Food Chemistry**, v. 343, p. 128403, 2021.

SIL, A. *et al.* Essential oils: A boon towards eco-friendly management of phytopathogenic fungi. **Journal of Entomology Zoology Studies**, v. 8, p. 1884-1891, 2020.

SILVA, E. M. da *et al.* Eucalyptus (*Corymbia Citriodora*) Essential Oil and Biofertilizer Present Fungistatic Effect on *Fusarium guttiforme*. **American Academic Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences**, v. 88, n. 1, p. 133-144, 2022.

SILVA, T. M. T. *et al.* Panorama da fruticultura no Espírito Santo – Brasil. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental – RBGA**, v. 8, n. 2, p.01-08, 2014.

SIMONE, N. de. *et al.* Botrytis cinerea and table grapes: A review of the main physical, chemical, and bio-based control treatments in post-harvest. **Foods**, v. 9, n. 9, p. 1138, 2020.

SINGH, B.; SHARMA, R. A. Plant terpenes: defense responses, phylogenetic analysis, regulation and clinical applications. **Biotechnology**, v. 5, p. 129-151, 2015.



STAMELOU, M. *et al.* Hormetic responses of photosystem II in tomato to *Botrytis cinerea*. **Plants**, v. 10, n. 3, p. 521, 2021.

STEPIEŃ, L.; KOCZYK, G.; WAŚKIEWICZ, A. Diversity of *Fusarium* species and mycotoxins contaminating pineapple. **Journal Applied Genetics**, v.5, p.367-380, 2013

VILAPLANA, R.; PAZMIÑO, L.; VALENCIA-CHAMORRO, S. Control of anthracnose, caused by *Colletotrichum musae*, on postharvest organic banana by thyme oil. **Postharvest Biology and Technology**, v. 138, p. 56-63, 2018.

VIRGA, G. *et al.* Effects of irrigation with different sources of water on growth, yield and essential oil compounds in oregano. **Plants**, v. 9, n. 11, p. 1618, 2020.

WHILEY, H. *et al.* Antifungal properties of essential oils for improvement of indoor air quality: A review. **Reviews on Environmental Health**, v. 33, n. 1, p. 63-76, 2018.

WONG, S. F.; LIM, J. S.; DOL, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 498-504, 2015.

YONG, S. H. *et al.* Chemical compositions and antifungal activity against *Botrytis cinerea* of the essential oils from the leaves of three conifer species. **Forest Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. 169-179, 2021.

ZAKA, S. M. *et al.* Toxic effects of some insecticides, herbicides, and plant essential oils against *Tribolium confusum* Jacquelin du val (Insecta: Coleoptera: Tenebrionidae). **Saudi journal of biological sciences**, v. 26, n. 7, p. 1767-1771, 2019.

ZAMBOLIM, L. *et al.* **Produtos fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas)**. Viçosa: UFV, 2008.

ZHAO, Y. *et al.* Chemical composition and antifungal activity of essential oil from *Origanum vulgare* against *Botrytis cinerea*. **Food Chemistry**, v. 365, p. 130506, 2021.

ZIEDAN, E-S. H. *et al.* Evaluation of essential oils nanoemulsions formulations on *Botrytis cinerea* growth, pathology and grey mould incidence on cucumber fruits. **Bulletin of the National Research Centre**, v. 46, n. 1, p. 1-9, 2022.



Capítulo

10

Doenças fúngicas do tomateiro: etiologia, patogênese, identificação e o potencial de produtos naturais como método de controle

Luan Rezende Peccini¹

Bianca Oliveira Botelho²

Denise Braga Schimidt³

Natalia Iorio Lopes Pontes Póvoa⁴

Helvécio Cardoso Corrêa Póvoa⁵

Adilson Vidal Costa⁶

Vagner Tebaldi de Queiroz⁷

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: luan.peccini@gmail.com

² Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: biancabotelho93@hotmail.com

³ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, e-mail: deniseschimidt@id.uff.br

⁴ Universidade Federal Fluminense, e-mail: nataliaioroiro@id.uff.br

⁵ Universidade Federal Fluminense, e-mail: hpovoa@id.uff.br

⁶ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: avcosta@hotmail.com

⁷ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: vagner.queiroz@ufes.br



1. INTRODUÇÃO

A produção de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) é classificada como um importante setor do agronegócio por ser uma das hortaliças mais consumidas no mundo. No *ranking* mundial de produção de tomate, o Brasil se encontra na 9ª posição (FAOSTAT, 2018).

Apesar dos avanços e desenvolvimentos tecnológicos, a cultura do tomateiro permanece altamente suscetível a doenças, principalmente quando não são utilizados cultivares ou híbridos comerciais resistentes às principais doenças (NERI *et al.*, 2019). O cultivo do tomate está sujeito ao ataque de inúmeros patógenos, dentre estes os fungos. Algumas doenças fúngicas que podem afetar as diferentes fases do desenvolvimento da planta são Mela-de-rizoctonia (*Rhizoctonia solani*), Requeima (*Phytophthora infestans*), Podridão-de-esclerotínia (*Sclerotinia sclerotiorum*) e Podridão-de-esclerócio (*Sclerotium rolfsii*) (CEPEA, 2014).

Os principais métodos de controle das doenças fúngicas na tomaticultura são o controle químico por pulverização de contato, o tratamento de sementes e a utilização de cultivares resistentes (ABATI; BRZEZINSKI; HENNING, 2013). No entanto, os resíduos de agrotóxicos nos alimentos e no solo podem atuar em sistemas biológicos vitais dos organismos, por isso o tomate está classificado no grupo de alto risco associado à exposição a agrotóxicos (CONCEIÇÃO *et al.*, 2022). Quanto à utilização de cultivares resistentes, o controle genético tem se mostrado eficiente, porém apresenta falhas devido à possibilidade do patógeno suplantarem essa resistência (AMORIM *et al.*, 2016) e ao plantio de sementes saudáveis, de qualidade e devidamente tratadas elevarem o custo da produção tornando-a, em alguns casos, inviável (ABATI; BRZEZINSKI; HENNING, 2013).

Em virtude das limitações apresentadas pelos métodos de controle disponíveis, a busca por medidas de controle alternativo tem sido alvo de estudos. Uma alternativa para o manejo ecológico de doenças é a redução do uso de agrotóxicos pela utilização de compostos naturais (MACIEL *et al.*, 2017). A fitoterapia é uma forma de controle de agentes etiológicos através da utilização dos metabólitos secundários produzidos pelas plantas (SANTOS *et al.*, 2010). Formulações comerciais a partir de produtos naturais, como alternativa aos produtos sintéticos já são realidade em alguns países. Na Suécia, o MyggA® Natural, um repelente



de artrópodes hematófagos, contém como composto ativo principal o *p*-mentano-3,8-diol (PMD) do eucalipto citriodora (*Corymbia citriodora*) e terpenos de óleos essenciais de quatro espécies vegetais diferentes. Nos Estados Unidos, o BioUD® é um biopesticida formulado com undecan-2-ona, composto extraído do tomate selvagem (*Lycopersicon hirsutum subsp. glabratum* CH Mull) e o TT-4302, um repelente de mosquitos com formulação à base de geraniol. No Reino Unido, o Citriodiol®, utilizado como repelente de insetos, é formulado a partir do OE do *Eucalyptus citriodora* contendo PMD (ADENUBI *et al.*, 2018).

Tendo em vista o interesse do mercado por formulações comerciais, obtidas a partir de produtos naturais, para o controle de doenças e pragas, diversos estudos têm sido realizados e comprovado o efeito de metabólitos extraídos de plantas no controle de fitopatógenos. Esses produtos naturais têm demonstrado o potencial de atuar como fungicidas naturais de forma sustentável (GONÇALVES *et al.*, 2021; YFANTI *et al.*, 2021; NGUYEN; TRAN; VU, 2022). Sendo assim, objetivou-se com este capítulo apresentar a etiologia, a patogênese e a identificação de algumas doenças fúngicas do tomateiro bem como o potencial de produtos naturais no controle dessas doenças.

2. AGENTES ETIOLÓGICOS CAUSADORES DE DOENÇAS FÚNGICAS DO TOMATEIRO

Os fungos são os causadores do maior número de doenças em plantas e trazem grande prejuízo à tomaticultura. Segundo a EMBRAPA HORTALIÇAS, no Brasil, cerca de 15% dos custos de produção do tomate são atribuídos ao uso de fungicidas no combate a doenças causadas por estes patógenos. Os fungos de solo, particularmente, são de difícil controle, requerendo medidas integradas de manejo (LOPES, 2005). A seguir serão abordados alguns destes fungos causadores de doenças do tomateiro quanto às suas características gerais, patogênese, identificação e controle.

2.1. *Rhizoctonia solani* (Mela-de-rizoctonia)

Rhizoctonia solani é um fungo polífago, patógeno, necrotrófico que não produz esporos e pode ser encontrado no solo na forma de escleródios, uma estrutura formada por hifas fortemente entrelaçadas e rica em substâncias de



reserva, capaz de desprender-se do corpo do fungo e originar um novo indivíduo, com forte resistência a extremos ambientais, ou na forma de micélio em resíduos vegetais. É um dos mais difundidos, destrutivos e versátil patógeno encontrado em muitas partes do mundo com uma ampla gama de hospedeiros de mais de 200 espécies de plantas. Sua transmissão ocorre através do vento, água, solo contaminado e através das atividades humanas, e animais (SEKMEN CETINEL *et al.*, 2021; JAAFFAR *et al.*, 2016).

Este microrganismo saprófita produz enzimas que inibem o crescimento da planta através de lesões nas raízes, associados às condições ambientais como pouca luminosidade, alta temperatura e elevada umidade que favorecem o desenvolvimento da doença. (KOTBA *et al.*, 2018). Sua classificação é baseada na citomorfologia e no padrão de anastomose das hifas que diferem em seus e genótipos e na morfologia do teleomorfo. Sua reprodutibilidade depende de um processo demorado e associado a fatores como a estabilidade genética, nutricional e as condições ambientais de cultivo (SHI *et al.*, 2021). Técnicas moleculares como a análise do polimorfismo de DNA amplificado ao acaso (RAPD “*Random Amplified Polymorphic DNA*” e o sequenciamento de DNA ribossômico e mitocondrial (região ITS “*Internal transcribed Spacers*” e do gene 5,8s do rDNA) podem ser utilizadas para a identificação deste microrganismo (RAJ *et al.*, 2018).

2.2. *Phytophthora infestans* (Requeima)

Phytophthora infestans é um oomiceto, isto é, um organismo morfológicamente semelhante aos fungos (devido à estrutura filamentosa), e filogeneticamente relacionado às diatomáceas e algas marrons. Como muitos dos oomicetos, é um patógeno de plantas e causa a requeima, doença bastante agressiva para culturas de batata e tomate (KAMOOUN *et al.*, 2015). A disseminação acontece principalmente por via aérea, através do vento ou da chuva e é limitada pelos efeitos da radiação solar e umidade do ar, o que faz com que ocorra principalmente a curta distância e em condições de clima ameno e úmido (SHATTOCK, 2002).

P. infestans é um microrganismo heterotático, ou seja, se reproduz de forma assexuada e sexuada. A primeira é mais frequente, responsável pela geração de linhagens clonais e garante rápida dispersão (através dos esporângios), o que explica a capacidade destrutiva da doença (FRY, 2015). Já a reprodução sexuada,



que depende da existência de grupos de compatibilidade diferentes (A1 e A2), contribui para o aumento da variabilidade genética e geração de recombinantes mais virulentos, adaptados a ambientes variados e à pressão seletiva de fungicidas. Os esporos gerados na reprodução sexuada podem permanecer viáveis por anos, inclusive no solo. Assim, a ocorrência desta forma de reprodução está diretamente relacionada a ciclos constantes de requeima (LOZOYA-SALDAÑA *et al.*, 2017; LEESUTTHIPHONCHAI *et al.*, 2018).

A doença, e a consequente destruição da planta, ocorrem pela liberação de fatores de patogenicidade pelo microrganismo, sendo as proteínas efetoras as mais estudadas – classificadas em proteínas que agem no apoplasto e efetores citoplasmáticos. Suas funções são variadas, podendo facilitar a infecção (fatores de virulência e toxinas) e/ou desencadear respostas de defesa (fatores de virulência) (WHISSON *et al.*, 2016; BOEVINK *et al.*, 2020). As interações das proteínas efetoras têm sido estudadas para compreender os mecanismos de resistência do tomate à requeima (NOWICKI *et al.*, 2012).

O monitoramento de *P. infestans* no campo pode ser realizado através de cultura e avaliação da morfologia. Porém, por ser uma técnica demorada, trabalhosa e que demanda conhecimento para diferenciação de *P. infestans* de outros patógenos, é frequentemente substituído pelo uso de técnicas moleculares, como PCR (*polymerase chain reaction*), PCR em tempo real e LAMP (*loop-mediated isothermal amplification*), utilizando como base, as regiões ITS (*internal transcribed spacer*) ou *Ypt1* (*Ras-related protein*) (KHAN *et al.*, 2017).

O controle de *P. infestans* é feito principalmente através da aplicação preventiva de fungicidas. No entanto, uma consequência direta dessa prática é o risco do desenvolvimento de resistência (PIRONDI *et al.*, 2017), como resultado de uma pressão seletiva, dependendo de muitos fatores – genéticos e relacionados ao tipo de fungicida e seu mecanismo de ação e potência (GRUNWALD *et al.*, 2006). Exemplos de mecanismos que levam à expressão de tolerância e resistência são: ativação de bombas de efluxo, que removem as substâncias do meio intracelular; alteração na permeabilidade da membrana, dificultando a entrada da substância; ativação de enzimas que destroem os fungicidas; alteração na sensibilidade; e mutações do alvo da substância. Além da resistência natural, a indução da resistência *in vitro* já foi relatada, a partir da exposição à concentrações sub-letais



de fungicidas (GRUNWALD *et al.*, 2006; CHILDERS *et al.*, 2015).

Amostras tolerantes e resistentes a alguns fungicidas já são encontradas com frequência, o que representa um problema a mais para o manejo da doença (REIS *et al.*, 2002). Muitos casos de resistência a fenilamidas (como o metalaxil), substâncias de grande relevância no controle de oomicetos, já foram relatados desde o início de seu uso contra *P. infestans* (JUDELSON, 1997; PIRONDI *et al.*, 2017). Isso reforça a necessidade de desenvolvimento de novas substâncias que possam ser usadas como alternativas de tratamento e controle biológico (LEESUTTHIPHONCHAI *et al.*, 2018).

2.3. *Sclerotinia sclerotiorum* (Podridão-de-esclerotínia)

Sclerotinia sclerotiorum é um importante patógeno de plantas, capaz de infectar mais de 600 espécies, dentre elas, o tomate, causando a doença conhecida como podridão de esclerotínia. Esse fungo é encontrado em todo o mundo, principalmente no solo e é classificado como um ascomiceto necrotrófico, já que é capaz de sobreviver e se multiplicar de forma saprofítica em tecidos em decomposição (PATHAK; KHAN; SINGH, 2017; WANG *et al.*, 2019). As principais formas do patógeno que levam à infecção, são o apotécio (e os ascósporos), o micélio e os escleródios. Os escleródios ganham destaque, pois além de iniciarem um novo ciclo de infecção, atuam como estruturas de resistência no solo, isto é, são capazes de permanecer viáveis por muitos anos, mesmo sob condições adversas de temperatura e umidade e na ausência de plantas hospedeiras (FICKER, 2019). A capacidade em resistir às condições ambientais desfavoráveis provavelmente se deve à presença de melanina – um escleródio é um agregado de hifas em que as células contêm melanina (BOLTON; THOMMA; NELSON, 2006).

A disseminação de *S. sclerotiorum* no ambiente pode ocorrer através do solo (pelos escleródios) e do ar (a partir dos ascósporos), e o consequente desenvolvimento da doença está diretamente relacionado a fatores ambientais, principalmente umidade, temperatura e intensidade luminosa. Em condições favoráveis, os escleródios que se encontram próximos a um hospedeiro suscetível no solo, germinam – sob temperaturas de 10 a 20 °C e alta umidade, o fungo realiza a germinação carpogênica, ou seja, formação do apotécio e posterior liberação



de ascósporos no ambiente, por via aérea; já em condições de baixa umidade, a germinação tende a ser miceliogênica, levando a infecção direta da planta, pela formação de hifas. Após infecção, novos escleródios são formados e caem no solo. É importante destacar que, a germinação carpogênica acontece com uma frequência muito maior (BOLTON; THOMMA; NELSON, 2006; GODOY *et al.*, 2017).

O desenvolvimento da doença após germinação das estruturas fúngicas é explicado pela secreção de vários fatores de patogenicidade, dentre os quais, ganham destaque o ácido oxálico e diversas enzimas líticas (como por exemplo, celulasas, hemicelulasas, pectinases e proteases), que agem sobre a parede celular das células hospedeiras. Em conjunto, os efeitos das atividades dessas moléculas levam à degradação da parede celular, perda da integridade dos tecidos, seguida de necrose e morte da planta (SHARMA *et al.*, 2017).

A ocorrência da podridão de esclerotínia pode ser constatada pela visualização dos escleródios no solo, uma vez que estas estruturas são visíveis (e grandes, em alguns casos). Mas a confirmação da presença de *S. sclerotiorum* em uma plantação deve ser realizada através do diagnóstico microbiológico, para que se faça o manejo e a contenção adequada do fungo. A identificação clássica é feita pelo cultivo em ágar batata dextrose, e posterior avaliação das características das colônias e morfologia microscópica (as hifas são hialinas, septadas, ramificadas e multinucleadas; o micélio tem coloração branca/amarronzada) (BOLTON; THOMMA; NELSON, 2006; GRABICOSKI *et al.*, 2020; PRAJAPAT *et al.*, 2020). Em caso de avaliação da presença do fungo em sementes, existem métodos que envolvem a incubação destas em papel de filtro ou em um meio semi-seletivo de ágar azul de bromofenol (NEON). No entanto, os métodos convencionais de diagnóstico, além de dependerem de longos períodos de incubação, também estão sujeitos a dificuldade de distinção morfológica a nível de espécie. Por isso, recomenda-se a associação das técnicas convencionais às moleculares para que se tenha uma identificação precisa. Diferentes técnicas já estão disponíveis para identificação de *S. sclerotiorum* – PCR (*polymerase chain reaction*) e qPCR (*quantitative polymerase chain reaction*), nested-PCR e LAMP (*loop-mediated isothermal amplification*), este último é um método de amplificação de ácidos nucléicos que não requer o uso de um termociclador, tornando-o bastante adequado



para o uso no campo (QIN *et al.*, 2011; BOTELHO *et al.*, 2015; GRABICOSKI *et al.*, 2020)

O manejo e controle da doença é difícil, levando em consideração a ampla variedade de hospedeiros suscetíveis à infecção, a capacidade de sobrevivência dos escleródios por longos períodos de tempo em condições adversas e o fato de que a disseminação pode ocorrer não somente pelo solo, mas também pelo ar. Assim, a recomendação para o controle de *S. sclerotiorum* é a integração de medidas que envolvem: boas práticas de cultura (a utilização de plantas não hospedeiras é uma importante medida de controle, que evita a formação de novos escleródios, quando estes já existem no solo), controle biológico e uso de fungicidas (SHARMA *et al.*, 2017). O controle biológico pode ser feito pelo uso de fungos ou bactérias – *Coniothyrium minitans* e algumas espécies de *Trichoderma* são exemplos de fungos que atuam promovendo a degradação dos escleródios e por mecanismos de antibiose e micoparasitismo (respectivamente); algumas espécies de *Bacillus* e *Pseudomonas* podem inibir a germinação de ascósporos, seja pela produção de substâncias antimicrobianas, seja pelo crescimento direto nos ascósporos (FICKER, 2019).

A melhor e mais eficaz forma de controle da podridão de esclerotínia é obtida através do uso de fungicidas. No entanto, é importante que seja feita usando métodos, frequência e tempo de aplicação adequados – aconselha-se o uso como forma de prevenir a infecção, já que o efeito protetor das substâncias disponíveis é melhor que seu efeito curativo (FICKER, 2019). Como consequência do uso frequente e profilático dos fungicidas, diversos fatores (inclusive a pressão seletiva relacionada a doses subletais, que podem ficar no ambiente) estão relacionados ao surgimento de amostras resistentes a esses compostos. A frequente exposição leva a ocorrência de mutações como forma de adaptação e sobrevivência em presença dessas substâncias, o que no futuro pode representar um problema para o controle desse patógeno (GAMBHIR *et al.*, 2021).

2.4. *Sclerotium rolfsii* (Podridão-de-esclerócio)

Sclerotium rolfsii é um patógeno com ampla variedade de hospedeiros, capaz de infectar mais de 500 espécies de plantas, causando a doença conhecida como podridão de esclerócio, que foi descrita pela primeira vez em tomates. Regiões



tropicais e subtropicais são os principais locais onde o fungo se encontra, devido ao fato de apresentarem condições de umidade e temperatura favoráveis ao seu desenvolvimento. *S. rolfsii* é classificado como um basidiomiceto, saprofítico do solo e representa o estágio anamórfico (ou seja, que realiza reprodução assexuada) – o estágio teleomórfico (relacionado a reprodução sexuada) é denominado *Athelia rolfsii* e é raramente observado na natureza (KATOR; HOSEA; OCHE, 2015). Uma característica importante é a permanência por anos no solo, o que se deve a capacidade de formação de escleródios, que além de representarem o inóculo primário para infecção da planta, são estruturas de resistência em condições ambientais adversas (MANU; MANJUNATAH, 2018; PAPARU *et al.*, 2020).

A germinação dos escleródios e o posterior desenvolvimento da doença são favorecidos em presença de temperatura e umidade elevadas, e a germinação pode ser classificada como hifal ou eruptiva. A primeira se caracteriza pelo crescimento de hifas em filamentos individuais na superfície dos escleródios, e a segunda, pelo rompimento de agregados de micélios. Sementes e água contaminadas, bem como restos de plantas infectadas no solo e ventos são fatores que facilitam a propagação de *S. rolfsii* à distância (KATOR; HOSEA; OCHE, 2015).

Os mecanismos de patogenicidade são bastante semelhantes aos de *Sclerotinia sclerotiorum* e envolvem a liberação e atuação do ácido oxálico e de enzimas que agem principalmente na parede celular das plantas, levando a necrose. O ácido oxálico reduz do pH do meio intracelular, o que por si só já tem efeito prejudicial, mas também facilita a atividade das enzimas líticas (BILLAH *et al.*, 2017).

A identificação de *S. rolfsii* pode ser feita a partir do cultivo em laboratório em ágar batata dextrose e posterior avaliação das características morfológicas, como por exemplo, coloração, septação e ramificação das hifas, assim como a presença de escleródios. Para obter resultados mais precisos de identificação, podem ser usadas técnicas moleculares, como a PCR (*polymerase chain reaction*), a partir da identificação das regiões ITS do DNA ribossomal (NÁJERA *et al.*, 2018).

O controle da doença pode ser realizado através do manejo das plantações (pelo tratamento do solo, remoção das plantas infectadas, entre outras práticas de cultura), do uso de fungicidas e também pelo uso de agentes biológicos. Existem alguns fungicidas recomendados e eficazes contra *S. rolfsii*, porém características



como alto custo, não adaptação das plantas e os efeitos relacionados ao uso dessas substâncias (inclusive a possibilidade de surgimento de amostras resistentes) fazem com que muitas vezes seu uso não seja adequado. Assim, alternativas eficazes são compostos naturais (MUÑOZ CASTELLANOS *et al.*, 2020) e agentes biológicos (KISHORE; PANDE; PODILE, 2005), como por exemplo, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus subtilis*, actinomicetos e algumas espécies de *Trichoderma* (KISHORE; PANDE; PODILE, 2005; KATOR; HOSEA; OCHE, 2015). Além disso, o uso combinado de diferentes agentes biológicos de controle ou a integração do uso destes a outras técnicas de manejo também podem representar boas estratégias para o controle da podridão de esclerócio. Já foi relatado que o uso de doses reduzidas de fungicidas associado ao uso de agentes biológicos pode levar ao controle eficaz de doenças transmitidas pelo solo, quando apenas o controle químico não era viável (DUFFY, 2000; KONDOH; HIRAI; SHODA, 2001).

3. MÉTODOS DE CONTROLE

3.1. Controle convencional

O controle químico com o uso de fungicidas sintéticos ainda representa uma das principais alternativas para o controle ou prevenção de doenças fúngicas que acometem a tomaticultura. Entretanto, a aplicação contínua e indiscriminada desses produtos pode afetar a biodiversidade do solo e o equilíbrio do meio ambiente, podendo levar a surtos de doenças, desenvolvimento generalizado de resistência, toxicidade para os consumidores dos alimentos e problemas ambientais (DOMÍNGUEZ, *et al.*, 2012; RIZVI *et al.*, 2015).

A preocupação com os prejuízos ambientais e a redução da eficácia dos fungicidas sintéticos têm contribuído para a busca por novas alternativas de controle seletivo e métodos de proteção da cultura do tomate sem ou com uso reduzido de fungicidas convencionais (RIZVI *et al.*, 2015). Uma medida de controle que tem se mostrado eficiente para as doenças fúngicas do tomate é o plantio de cultivares resistentes. Para algumas doenças, essa medida é o único meio seguro e eficiente de controle, tendo em vista que nenhuma medida de controle químico é totalmente efetiva e economicamente viável. No entanto, caso ainda haja resistência, faz-se necessária a utilização de novos cultivares que nem sempre



estão disponíveis. Um exemplo preocupante foi a descoberta de uma nova raça fisiológica do fungo *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* (FOL), no estado do Espírito Santo. Pois, mesmo com ampla diversidade de cultivares resistentes às raças 1 e 2 no Brasil, estes cultivares ainda não estão facilmente disponíveis para a raça 3 do FOL (BLANCARD, 1988; AMORIM *et al.*, 2011; AMORIM *et al.*, 2016; KUROZAWA, 2005).

O tratamento de sementes é uma alternativa a ser considerada no controle de patógenos fúngicos, que visa evitar a introdução de patógenos nas áreas de cultivo e proteger as sementes e as plântulas nas fases iniciais de desenvolvimento (ABATI; BRZEZINSKI; HENNING, 2013). Alguns patógenos de solo, são responsáveis por causar podridão e a morte de sementes e plântulas, logo o tratamento de sementes com produtos químicos é uma prática eficiente, no entanto, são inúmeras as preocupações e restrições em relação aos resíduos de fungicidas e sua toxicidade aos trabalhadores e ao meio ambiente (ALVES *et al.*, 2010).

Nessa perspectiva pela busca por alimentos saudáveis e da crescente preocupação com os padrões de produção agrícola livre de agrotóxicos, o uso de produtos naturais como medida de controle vem sendo avaliado. Estudos têm relatado a atividade antifúngica de produtos naturais no controle de diferentes fitopatógenos causadores de doenças no tomateiro (BAYAR *et al.*, 2018; CHEN, *et al.*, 2014; GONÇALVES *et al.*, 2021; TOMAZONI; RIBEIRO; SCHWANBACH, 2017).

3.2. Controle alternativo

Os produtos naturais são substâncias produzidas por um ser vivo, e que apresentam atividade, anti-inflamatória e antibacteriana, geralmente concedidas por componentes bioativos como compostos terpênicos (mono-, sesqui- e diterpeno), álcoois, ácidos, ésteres, epóxidos, aldeídos, cetonas, aminas, éteres e fenóis (MUÑOZ CASTELLANOS *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2016).

Os produtos naturais apresentam inúmeras aplicações na medicina popular, na preservação de alimentos, na indústria farmacêutica, bem como na produção agrícola. E a utilização destes produtos de origem natural no controle de doenças de plantas em sistemas de produção orgânicos e agroecológicos foi regulamentada pela Normativa nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2003). Na



literatura são encontrados trabalhos *in vitro* e *in vivo* que comprovam a atividade de produtos naturais no controle de fitopatógenos que causam doenças fúngicas. Alguns desses produtos naturais estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Estudo *in vitro* e *in vivo* de produtos naturais sobre os agentes etiológicos que causam doenças no tomateiro.

Doença	AEt.	Produtos naturais/ compostos ativos	Resultados	Referências
Mela-de-rizoctonia	Rso	eugenol		
		carvacrol	100,0 µg mL ⁻¹	Sempere-Ferre <i>et al.</i> (2021) ^a .
		timol cinamaldeído	100,0 µg mL ⁻¹	
		geranial	0,2 µg mL ⁻¹	Kaur <i>et al.</i> (2019) ^a .
		citral	0,2 µg mL ⁻¹	
		eugenol	200,0 µg mL ⁻¹	Zhao <i>et al.</i> (2021) ^a .
		OE de <i>Thymus vulgaris</i>	4,0 µg mL ⁻¹	
OE de <i>Thymus pectinatus</i>	4,0 µg mL ⁻¹	Aksit <i>et al.</i> (2022) ^a .		
		quitosana		Rocha <i>et al.</i> (2017) ^{ab} .
Requeima	Pin	cinamaldeído	1,0 µg mL ⁻¹	
		hidrocinamaldeído	2,0 µg mL ⁻¹	Mackrill <i>et al.</i> (2020) ^a .
		OE de <i>Thymus vulgaris</i>	4,0 µg mL ⁻¹	
		OE de <i>Thymus pectinatus</i>	4,0 µg mL ⁻¹	Aksit <i>et al.</i> (2022) ^a .
Podridão-de-esclerotinia	Ssc	OE de <i>Piper aduncum</i> L.	30,0 µL mL ⁻¹	Valadares <i>et al.</i> (2018) ^a .
		Ealc. de <i>Ocimum basilicum</i> L.		Nugroho; Mirnia; Cumagun. (2019) ^{ab} .
Podridão-de-esclerócio	Sro	Eaq. de <i>Arrabidaea chica</i>		
		Eaq. de <i>Zingiber officinale</i>		
		Eaq. de <i>Piper aduncum</i> L.		
		Eaq. de <i>Pothomorphe umbellata</i>		Santana <i>et al.</i> (2009) ^{ab} .
		Eaq. de <i>Azadirachta indica</i>		

AEt.= agente etiológico; Rso = *Rhizoctonia solani*, Pin = *Phytophthora infestans*, Ssc = *Sclerotinia sclerotiorum*, Sro = *Sclerotium rolfsii*; OE = Óleo essencial; Ealc.= Extrato alcoólico; Eaq.= Extrato aquoso; a = *in vitro*; b = *in vivo*. FONTE: Os autores.



Sempere-Ferre *et al.* (2021) avaliaram atividade antifúngica *in vitro* dos compostos carvacrol, eugenol, cinamaldeído e timol puros e associados contra *Rhizoctonia solani* a 300, 200, 150 e 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$. O eugenol a 300 $\mu\text{g mL}^{-1}$ promoveu a redução na taxa de crescimento de 48,76% enquanto a concentração mínima inibitória (CMI) para o carvacrol foi de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ contra *R. solani*. O cinamaldeído apresentou atividade fungistática em todas as concentrações testadas e a redução da taxa de crescimento foi de 90,29, 66,79, 46,60 e 31,55% para a espécie *R. solani* nas concentrações de 300, 200, 150 e 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente. O timol apresentou efeito fungicida em todas as concentrações testadas contra *R. solani* e CMI de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Quando testados em associação, observou-se sinergia e efeito fungicida para todos os ingredientes ativos e CMI de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$, exceto para a mistura cinamaldeído (150 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e eugenol (150 $\mu\text{g mL}^{-1}$), para a qual foi observado crescimento lento de 82,47%.

Aksit *et al.* (2022) avaliaram o efeito *in vitro* de OEs obtidos de diferentes espécies de *Thymus* spp. contra *Phytophthora infestans* e *Rhizoctonia solani pectinatus*. Os OEs de *T. vulgaris* e *T. pectinatus* inibiram 100% o crescimento micelial dos fungos *P. infestans* e *R. solani* a 4 $\mu\text{L mL}^{-1}$. O OE de *T. convolutus* não afetou o crescimento micelial de *P. infestans* e *R. solani*.

O efeito de OEs de folhas de *Piper aduncum* (OE-FP) e inflorescências (OE-IP) no crescimento micelial de *Sclerotinia sclerotiorum* foi avaliado (VALADARES *et al.*, 2018). Os OEs de *P. aduncum* foram obtidos por hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger e sua composição química foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) e CG acoplada a detector de ionização em chama (CG-DIC). Os principais constituintes encontrados no OE-FP foram miristicina (12,4%), piperitona (11,8%), germacreno-D (6,9%), terpinen-4-ol (6,3%) e dilapiol (6,3%), enquanto os principais constituintes identificados no OE-IP foram piperitona (23,4%), terpinen-4-ol (12,3%), β -cariofileno (7,2%), α -humuleno (6,9%) e miristicina (6,5%). A atividade antifúngica *in vitro* mostrou que quando 50 μL do OE-FP foi utilizado houve a inibição de 98,74% do crescimento micelial de *S. sclerotiorum*, enquanto o crescimento micelial foi inibido em 100% quando o OE-IP foi testado acima de 30 μL .

Santana *et al.* (2009), avaliou o efeito de extratos de plantas no controle da



podridão de *Sclerotium rolfsii*. Foram utilizados extratos aquosos (EA) a 20% de crajiru (*Arrabidaea chica*), gengibre (*Zingiber officinale*), pimenta longa (*Piper aduncum* L.), caapeba (*Pothomorphe umbellata*) e nim (*Azadirachta indica*). As plantas foram desidratadas em estufas 72 °C, trituradas em moinho e, em seguida, adicionadas em água por 24h. No estudo *in vivo*, as plantas tratadas com o EA de crajiru, caapeba e gengibre apresentaram 66,2% 55,4% e 52,9% de inibição dos sintomas de murcha de *S. rolfsii*, respectivamente. Já os EA de pimenta e nim apresentaram 43,7% e 39,8% de inibição no controle de *S. rolfsii* em tomateiro. Neste trabalho os autores não realizaram a caracterização química dos extratos.

Os estudos acima apresentados relatam os efeitos *in vitro* e *in vivo* de produtos naturais no controle de fungos causadores de doenças no tomateiro, destacando o potencial destes produtos naturais para o desenvolvimento de formulações a serem avaliadas em programas de manejo de doenças na tomaticultura.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os produtos naturais apresentam propriedades biológicas diversificadas com potencial para controle de inúmeros patógenos que afetam o setor agrícola. A cultura do tomate é comumente afetada por doenças de etiologia fúngica que prejudicam diretamente a produtividade e qualidade dos frutos e, conseqüentemente, geram grandes perdas econômicas.

O controle destas doenças do tomateiro está relacionado à adoção de programas de manejo integrado que associam a utilização de cultivares resistentes e medidas de proteção, exclusão e erradicação. Entre as medidas de proteção recomenda-se o controle químico, o emprego de sementes livres de patógenos e desinfecção do material utilizado para sementeira e cultivo. Entretanto, o controle químico não é totalmente efetivo, além de estar relacionado a problemas de toxicidade e contaminação ambiental. Em função destas limitações, os produtos naturais representam uma alternativa a ser avaliada em programas de manejo integrado de doenças em função do seu potencial no controle de seus agentes etiológicos, contribuindo para a redução no uso de agrotóxicos e para minimizar os impactos à saúde dos trabalhadores e ao meio ambiente.



5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financiador 001. Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAQ) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), a Universidade Federal Fluminense (UFF), a Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) e aos pesquisadores do Grupo de Pesquisa em Produtos Naturais e Síntese Orgânica (GEAPS-CNPq) pelo apoio em infraestrutura e aprendizagem.

6. REFERÊNCIAS

ABATI, J.; BRZEZINSKI, C. R.; HENNING, A. A. Grandes Culturas Cultivar: Semente tratada. **Revista Cultivar**, v. 10, n. 173, p. 30-32, 2013.

ADENUBI, O. T. *et al.* Pesticidal plants as a possible alternative to synthetic acaricides in tick control: A systematic review and meta-analysis. **Industrial Crops and Products**, v. 123, n. 13. p. 779-806, 2018.

AKSIT, H. *et al.* Chemical Composition and Antifungal Activities of the Essential Oils of Thymus Species (*Thymus pectinatus*, *Thymus convolutus*, *Thymus vulgaris*) Against Plant Pathogens. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 25, n. 1, p. 200-207, 2022.

ALVES, M. R. R. *et al.* Efeito de soluções de enxágue na remoção de resíduos de mancozeb em tomates de mesa. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 40, n. 1, p. 96-1011, 2010.

AMORIM, L. *et al.* **Manual de fitopatologia- Princípios e Conceitos**, 4ª ed., v. 1, São Paulo 2011, p. 573.

AMORIM, L. *et al.* **Manual de fitopatologia: Doenças das Plantas Cultivadas**, 5ª ed., v. 2, São Paulo: Agronômica Ceres, 2016, p. 772.

BLANCARD, D. **Enfermedades del tomate: observar, identificar, luchar**, v.1, n.1, Espanha: Mundi-Prensa, 1988, p. 1-212.



BAYAR, Y. *et al.* Determination of the essential oil composition and the antifungal activities of bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) and bay laurel (*Laurus nobilis* L.). **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 21, n. 2, p. 548-555, 2018.

BILLAH, K. M. M. *et al.* Pathogenicity of *Sclerotium rolfsii* on different host and its over wintering survival: a mini review. **International Journal of Advances in Agriculture Sciences**, v. 2, n. 7, p. 1-6, 2017.

BOEVINK, P. C. *et al.* Devastating intimacy: the cell biology of plant-*Phytophthora* interactions. **New Phytologist**, v. 228 n. 2, p. 445-458, 2020.

BOLTON, M. D.; THOMMA, B. P. H. J.; NELSON, B. D. *Sclerotia sclerotinium* (Lib.) de Bary: biology and molecular traits of a cosmopolitan pathogen. **Molecular Plant Pathology**, v. 7, n. 1, p. 1-16, 2006.

BOTELHO, L. S. da. *et al.* Detection of *Sclerotia sclerotinium* in soyabean. **Journal of Seed Science**, v. 37, n. 1, p. 55-62, 2015.

BRASIL. Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003. **Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Brasília, 24 dez. 2003.

Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2003/110.831.htm>
Acesso em: 07 de set 2022.

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada; **Hortifruti Brasil** – Anuário 2014/2015; Ed. Especial, Ano 13 – nº 141, Dez. 2014 e Jan. 2015.

CHEN, Q. *et al.* Effect of *citronella* essential oil on the inhibition of postharvest *Alternaria alternata* in cherry tomato. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 12, p. 2441-2447, 2014.

CHILDERS, R. *et al.* Acquired resistance of mefenoxam in sensitive isolates of *Phytophthora infestans*. **Phytopathology**, v. 105, n. 3, p. 342-349, 2015.

CONCEIÇÃO, F. R. S. *et al.* **Estratégias de manejo da septoriose em tomate de mesa visando baixo risco de contaminação com agrotóxicos**. 2022. 33 f. Dissertação (Mestrado Ciências Agrárias), Programa de pós graduação em Agroquímica, Instituto Federal Goiano, Goiás, 2022.

DOMÍNGUEZ, I. *et al.* Influence of preharvest application of fungicides on the postharvest quality of tomato (*Solanum lycopersicum* L.). **Postharvest Biology**



and Technology, v. 72, n. 72, p. 1-10, 2012.

DUFFY, B. Combination of pencycuron and *Pseudomonas fluorescens* strain 2-79 for integrated control of *Rhizoctonia* root rot and take-all of spring wheat. **Crop Protection**, v. 19, n. 1, p. 21-25, 2000.

FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Crops and livestock products**, 2018. Disponível em: <http://faostat.fao.org/faostat>. Acesso em: Set. 2022.

FICKER, A. L. ***Sclerotia sclerotinium* impacts os host crops**. 2019. 40f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Iowa State University, Iowa, 2019.

FRY, W. E. Five reasons to consider *Phytophthora infestans* a reemerging pathogen. **Phytopathology**, v. 105 n. 7, p. 966-981, 2015.

GAMBHIR, N. *et al.* Spontaneous and fungicide-induced genomic variation in *Sclerotia sclerotinium*. **Phytopathology**, v.111, n. 111, p. 160-169, 2021.

GRUNWALD, N. J. *et al.* Selection for fungicide resistance within a growing season in field populations of *Phytophthora infestans* at the center of origin. **Phytopathology**, v. 96, n. 12, p. 1397-1403, 2006.

GODOY, C. V. *et al.* Mycelial growth, pathogenicity, aggressiveness and apothecial development of *Sclerotia sclerotinium* isolates from Brazil and the United States in contrasting temperature regimes. **Summa Phytopatology**, v. 43, n. 4, p. 263-268, 2017.

GONÇALVES, D. C. *et al.* Reduction of *Fusarium* wilt symptoms in tomato seedlings following seed treatment with *Origanum vulgare* L. essential oil and carvacrol. **Crop Protection**, v. 141, n. 1, p. 105487, 2021.

GRABICOSKI, E. M. G. *et al.* Real-time quantitative and ion-metal indicator LAMP-based assaysfor rapid detection of *Sclerotia sclerotinium*. **Plant Disease**, v. 104, n. 5, p. 1514-1526, 2020.

JAAFFAR, A. K. M. *et al.* Molecular characterization, morphological characteristics, virulence, and geographic distribution of *Rhizoctonia* spp. in Washington State. **Phytopathology**, v. 106, n. 5, p. 459-473, 2016.

JUDELSON, H. S. The genetics and biology of *Phytophthora infestans*: modern



approaches to a historical challenge. **Fungal Genetics and Biology**, v. 22, n. 2, p. 65-76, 1997.

KAMOUN, S. *et al.* The top 10 oomycete pathogens in molecular plant pathology. **Molecular Plant Pathology**, v. 5, n. 2, p. 413-434, 2015.

KATOR, L.; HOSEA, J. Y.; OCHE, O. D. *Sclerotium rolfsii*: causative organism of Southern blight, stem rot, White mold and sclerotia rot disease. **Annals of Biological Research**, v. 6, n. 11, p. 78-89, 2015.

KAUR, G. *et al.* Antifungal and larvicidal activities of two acyclic monoterpenes; citral and geraniol against phytopathogenic fungi and insects. **Archives of phytopathology and plant protection**, v. 52, n. 5-6, p. 458-469, 2019.

KISHORE, G. K.; PANDE, S.; PODILE, A. R. Biological control of colar rot disease with broad-spectrum antifungal bacteria associated with groundnut. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 51, n. 2, p. 123-132, 2005.

KHAN, M. *et al.* Evaluation of different PCR-based assays and LAMP method for rapid detection of *Phytophthora infestans* by targeting the Ypt1 gene. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, n. 8, p. 1920, 2017.

KONDOH, M.; HIRAI, M.; SHODA, M. Integrated biological and chemical control of damping-off caused by *Rhizoctonia solani* using in *Bacillus subtilis* RB14-C and flutolanil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 91, n. 2, p. 173-177, 2001.

KOTBA, I. *et al.* Morphological, Pathogenic and Molecular Characterisation of *Rhizoctonia solani* strains isolated from Potato. **Annual Research & Review in Biology**, v. 29, n. 4, p. 1-16, 2018.

KUROZAWA, C. **Doenças do tomateiro**. Manual de Fitopatologia-Doenças da Plantas Cultivadas, São Paulo: Agronômica. p. 607-626, 2005.

LEESUTTHIPHONCHAI, W. *et al.* How does *Phytophthora infestans* evade control efforts? Modern insight into the late blight disease. **Phytopathology**, v. 108, n. 8, p. 916-924, 2018.

LOPES, C. A. *et al.* **Doenças do tomateiro**. Brasília, Embrapa Hortaliças. p. 151, 2005.

LOZOYA-SALDAÑA, H. *et al.* Sensitivity to fungicides of *Phytophthora infestans* (Mont.) de Bary in Chapingo, Mexico. **Revista Chapingo Serie Horticultura**, v.



23, n, 3, p. 175-187 2017.

MACIEL, L. M. *et al.* Agricultura, saúde e ambiente: análise sobre o consumo e comercialização de agrotóxico no Ceará. **Revista Craibeiras de Agroecologia**, v. 1, n. 1, p. 1-4, 2017.

MACKRILL, J. J. *et al.* Inhibitory properties of aldehydes and related compounds against *Phytophthora infestans*—Identification of a new lead. **Pathogens**, v. 9, n. 7, p. 542, 2020.

MANU, T. G.; MANJUNATAH, S. V. Morphological and cultural variability among the *Sclerotium rolfsii* isolates. **Journal of Farmacognosy and Phytochemistry**, v. 7, n. 1, p. 904-907, 2018.

MUÑOZ CASTELLANOS, L. *et al.* *In vitro* and *in vivo* antifungal activity of clove (*Eugenia caryophyllata*) and pepper (*Piper nigrum* L.) essential oils and functional extracts against *Fusarium oxysporum* and *Aspergillus niger* in tomato (*Solanum lycopersicum* L.). **International Journal of Microbiology**, v. 2020, n. 1, p. 1-8, 2020.

NERI, A.G. *et al.* Fertilizante orgânico comercial na redução do crescimento micelial de *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* do tomateiro. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Betim**, v. 16, n. 3, p. 1-5, 2019.

NGUYEN, M. H.; TRAN, T. N .M.; VU, N. B. D. Antifungal activity of essential oil-encapsulated lipid nanoemulsions formulations against leaf spot disease on tomato caused by *Alternaria alternata*. **Archives of Phytopathology and Plant Protection**, v. 55, n. 2, p. 235-257, 2022.

NUGROHO, C.; MIRNIA, E.; CUMAGUN, C. J. R. Antifungal activities of sweet basil (*Ocimum basilicum* L.) aqueous extract against *Sclerotium rolfsii*, causal agent of damping-off on tomato seedling. **AGRIVITA, Journal of Agricultural Science**, v. 41, n. 1, p. 149-157, 2019.

NÁJERA, J. F. D. *et al.* Diagnosis and integrated management o fruit rot in Cucurbita argyrosperma, caused by *Sclerotium rolfsii*. **The Plant Pathology Journal**, v. 34, n. 3, p. 1-11, 2018.

NOWICKI, M. *et al.* Potato and tomato late blight caused by *Phytophthora infestans*: an overview of pathology and resistance breeding. **Plant Disease**, v. 96, n. 1, p. 4-17, 2012.

PAPARU, P. *et al.* Morphological and pathogenic characterization of *Sclerotium*



rolfsii, the causal agente of Southern blight disease on common bean in Uganda. **Plant Disease**, v. 104 n. 8, p. 2130-2137, 2020.

PATHAK, D.; KHAN, R. U.; SINGH, V. P. Cultural and morphological variations among the isolates of *Sclerotia sclerotinium* (Lib.) de Bary causing Sclerotinia stem rot. **International Journal of Plant Protection**, v. 10, n. 2, p. 295-298, 2017.

PIRONDI, A. *et al.* Pos-infection activity of fungicides against *Phytophthora infestans* on tomato (*Solanum lycopersicum* L.). **Journal of General Plant Pathology**, v. 83, n. 4, p. 244-252, 2017.

PRAJAPAT, S. *et al.* Isolation, identification and pathogenicity of *Sclerotia sclerotinium* causing Sclerotinia rot of chilli. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 9, n. 5, p. 20-23, 2020.

QIN, L. *et al.* A nested-PCR method for rapid detection of *Sclerotia sclerotinium* on petals of oilseed rape (*Brassica napus*). **Plant Pathology**, v. 60, n. 2, p. 271-277, 2011.

RAJ, T. S. *et al.* Morphogenetic variability in *Rhizoctonia solani* and biochemical characterization of brown seaweed algae and its efficacy on management of rice sheath blight. **International Journal of Tropical Agriculture**, v. 36, n. 4, p. 1047-1061, 2018.

REIS, A. *et al.* Monitoramento da população de *Phytophthora infestans* na região da zona da mata de Minas Gerais de 1998 a 2000. **Fitopatologia Brasileira**, v. 27, n. 6, p. 614-620, 2002.

RIZVI, R. *et al.* Dynamic role of organic matter and bioagent for the management of Meloidogyne incognita – *Rhizoctonia solani* disease complex on tomato in relation to some growth attributes. **Cogent Food & Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 1-13, 2015.

ROCHA, R. C. D. S. *et al.* Chitosan in the induction of resistance to the damping off tomato seedlings caused by *Rhizoctonia solani* Kuhn. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 16, n. 4, p. 430-435, 2017.

SANTANA, K. F. A. *et al.* Avaliação do Controle da Podridão de *Sclerotium Rolfsii*, em Tomateiro (*Solanum Lycopersicum*), por meio do uso de Extratos de Planta. In. XVIII Jornada de Iniciação Científica PIBIC CNPq/FAPEAM/INPA,



18, Manaus, 2009. **Anais**. Cidade: Editora, 2009. p. 67-70.

SANTOS, A. C. *et al.* Efeito fungicida dos óleos essenciais de *Schinus molle* L. e *Schinus terebinthifolius* Raddi, Anacardiaceae, do Rio Grande do Sul. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 20, n. 2, p.154-159, 2010.

SEKMEN CETINEL, A. H. *et al.* The Effect of Trichoderma citrinoviride Treatment under Salinity Combined to *Rhizoctonia solani* Infection in Strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.). **Agronomy**, v. 11, n. 8, p. 1589, 2021.

SEMPERE-FERRE, F. *et al.* Evaluating the Antifungal Potential of Botanical Compounds to Control *Botryotinia fuckeliana* and *Rhizoctonia solani*. **Molecules**, v. 26, n. 9, p. 2472, 2021.

SHARMA, J. *et al.* *Sclerotia sclerotinium* – a threat and challenge for crops. **International Journal of Agricultural and Life Sciences**, v. 3, n. 2, p. 188-194, 2017.

SHATTOCK, R.C. *Phytophthora infestans*: populations, pathogenicity and phenylamides. **Pest Management Science**, v.1, n. 58, p. 944-950, 2002.

SOUZA, C. C. de. *et al.* Desenvolvimento e caracterização de formulação tópica de extrato de uvarana para tratamento de feridas. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 13, n. 4, p. 191-200, 2016.

TOMAZONI, E. Z.; RIBEIRO, R. T. S.; SCHWAMBACH, J. Potencial fungitóxico dos óleos essenciais de *Schinus molle* L. e *Schinus terebinthifolius* Raddi contra fungos patogênicos do tomateiro. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 12, n. 2, p. 1-7, 2017.

VALADARES, A. C. F. *et al.* Essential oils from *Piper aduncum* inflorescences and leaves: chemical composition and antifungal activity against *Sclerotinia sclerotiorum*. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, n. 3 p. 2691-2699, 2018.

WANG, Z. *et al.* Recent advances in mechanisms of plant defense to *Sclerotia sclerotinium*. **Frontiers in Plant Science**, v. 10, n. 1314, 2019.

SHI, X. *et al.* Anastomosis groups and pathogenicity of *Rhizoctonia* isolates causing banded leaf and sheath blight on maize in Shanxi province of China. **Journal of Plant Pathology**, v. 103, n. 4, p. 1-7, 2021.

WHISSON, S. C. *et al.* The cell biology of late blight disease. **Current Opinion**



in Microbiology, v. 34, n. 34, p. 127-135, 2016.

YFANTI, P. *et al.* *In vitro* antifungal activity of *Satureja horvatii* ssp. *macrophylla* Against 3 Tomato Phytopathogenic Fungi. **Natural Product Communications**, v. 16, n. 7, p. 1-7, 2021.

ZHAO, Y. *et al.* Unraveling the polypharmacology of a natural antifungal product, eugenol, against *Rhizoctonia solani*. **Pest Management Science**, v. 77, n. 7, p. 3469-3483, 2021.



Capítulo

11

Complexos de inclusão: uma alternativa viável para antivirais?

Natália Assis Guedes¹

Caroline de Souza Fontes²

Valdemar Lacerda Júnior³

Adilson Vidal Costa⁴

Vagner Tebaldi de Queiroz⁵

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: natalia.guedes@edu.ufes.br

² Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: caroline.fontes@edu.ufes.br

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: valdemar.lacerda@ufes.br

⁴ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: avcosta@hotmail.com

⁵ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: vagner.queiroz@ufes.br



1. INTRODUÇÃO

As infecções causadas por vírus são reconhecidas como uma ameaça significativa tanto à saúde humana como à produção agrícola. Não é novidade que as infecções virais representam riscos enormes a saúde e sobrevivência humana. Milhões de mortes todos os anos são resultado de doenças causadas por agentes virais como a gripe espanhola, o surto da varíola, a Síndrome Respiratória Aguda Grave (SARS), a gripe, o surto de Ebola, a Zika, a AIDS, hepatite A, B, C, D e E, influenza, e o atual surto em andamento atribuído a um novo vírus, o SARS-CoV-2 que causa a COVID-19 (BRAGA *et al.*, 2021; HUREMOVIĆ, 2019).

Na agricultura as doenças virais também são uma grande ameaça em todo o mundo, causando grandes perdas econômicas. O impacto maior ocorre com doenças emergentes, devido a um rápido aumento na incidência, extensão geográfica e/ou patogenicidade. Os principais fatores que impulsionam a disseminação dos vírus são os sistemas agrícolas baseados em monoculturas com alta densidade de plantas e baixa diversidade genética; comércio mundial de material vegetal que transporta vírus, hospedeiros e vetores para novas regiões; as mudanças climáticas que afetam a área de distribuição de hospedeiros e vetores, além da capacidade dos vírus para rápida evolução e adaptação (RUBIO; GALIPIENSO; FERRIOL, 2020).

Lidar com essas infecções virais emergentes requer grandes esforços de pesquisadores e uma das estratégias utilizadas é testar medicamentos antivirais de amplo espectro que já foram usados para tratar outras infecções virais pré-existentes. Essa abordagem possui a vantagem de estar disponível com propriedades farmacocinéticas e farmacodinâmicas, efeitos colaterais e dosagem conhecidas, no entanto, por não conhecer efeitos específicos ao novo alvo podem provocar efeitos colaterais adversos (ZUMLA *et al.*, 2016). Os antivirais em questão, muitas vezes requerem o suporte de materiais inertes adequados para garantir sua estabilização, solubilidade e biodisponibilidade. Neste aspecto os complexos de inclusão (CI) formados por uma molécula hospedeira geralmente a ciclodextrina (CD) e uma molécula hóspede (composto ativo) podem exibir propriedades químicas ou biológicas melhoradas em comparação com antiviral sozinho. Tal inclusão pode: melhorar a solubilidade, dissolução e biodisponibilidade aquosa; aumentar a estabilidade físico-química e melhorar a vida útil dos medicamentos;



modificar o local de entrega do medicamento e/ou o perfil de tempo; reduzir ou eliminar sabores e odores desagradáveis; prevenir interações droga-droga ou droga-excipiente, além de converter drogas líquidas em pós microcristalinos ou amorfos (JAMBHEKAR; BREEN, 2016).

Neste capítulo são discutidos os métodos de preparo e caracterização de complexos de inclusão e enfatiza as contribuições da encapsulação de antivirais para o desenvolvimento de novos produtos.

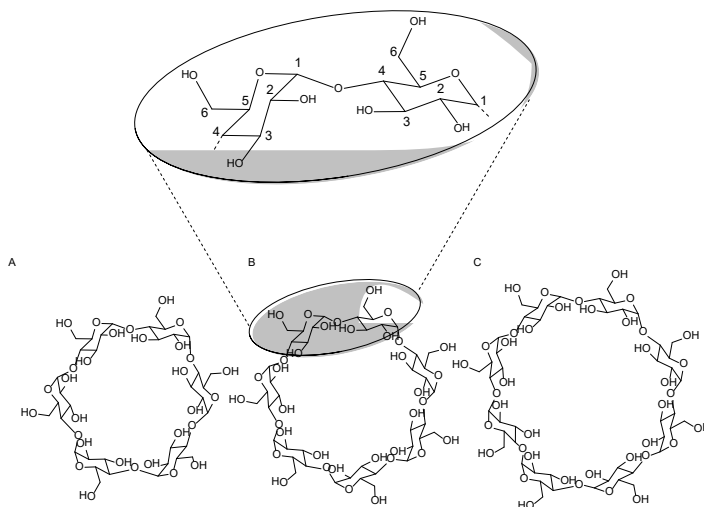
2. MOLÉCULAS HOSPEDEIRAS

As moléculas hospedeiras abrangem uma grande quantidade de compostos como calixarenos (MUHAMMAD *et al.*, 2017), cucurbiturilas (DEMETS, 2007; EL-BARGHOUTH *et al.*, 2015), pilararenos (AL MAMARI *et al.*, 2020), porfirinas (OOYAMA *et al.*, 2017), ciclofanos (SMITHRUD; WYMAN; DIEDERICH, 1991) e principalmente ciclodextrinas (CDs) e seus derivados (ASHWIN; SHANMUGAVELAN; MAREESWARAN, 2020).

As ciclodextrinas (CDs) naturais são oligossacarídeos cíclicos compostos por seis (α -CDs), sete (β -CDs) e oito (γ -CDs) unidades de α -D-glicopiranosas unidas por ligações α -1,4-glicosídicas (Fig. 1). Devido a conformação em cadeira das unidades de glicopiranosas, as CDs apresentam um formato cônico. Os grupos hidroxilas estão orientados para o exterior do cone dando a superfície externa um caráter hidrofílico, as hidroxilas primárias (C-6) estão localizadas na borda estreita e as hidroxilas secundárias (C-2 e C-3) na borda mais larga do cone, já a cavidade central é revestida com carbonos e oxigênios etéreos que conferem a essa região um caráter lipofílico (CONNORS, 1997; JAMBHEKAR; BREEN, 2016; STELLA; HE, 2008). Esta característica estrutural predeterminou a aplicação de CDs como um solubilizante para produtos químicos pouco solúveis em água (KURKOV; LOFTSSON, 2013).



Figura 1- Estrutura química de: (A) α -Ciclodextrina, (B) β -Ciclodextrina e (C) γ -Ciclodextrina.



FONTE: Os autores

O diâmetro e o volume da cavidade das CDs variam de acordo com o número de unidades de α -D-glicopiranoose como pode ser observado junto com outras informações (Tab. 1).

Tabela 1- Número de unidades de α -D-glicopiranoose, diâmetro, massa molecular, e fórmula química de ciclodextrinas.

Ciclodextrina	n	Diâmetro (nm)	Massa molecular (gmol ⁻¹)	Fórmula química
α -CD	6	0,57	972,84	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀
β -CD	7	0,78	1134,98	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅
γ -CD	8	0,95	1297,12	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀

FONTE: Adaptado de Crini, (2014); CD= ciclodextrina; n= número de unidades de α -D-glicopiranoose.

As CDs naturais (α -CDs, β -CDs e γ -CDs) são solúveis em água e insolúveis na maioria dos solventes orgânicos, e dentre as três a que apresenta menor solubilidade em água é β -CD. Entretanto seu tamanho de cavidade é o mais adequado para a formação de complexos com muitos medicamentos e seus



derivados mais solúveis como 2-hidroxiopropil- β -CD (HP- β -CD) e o sal de sódio sulfobutiléter β -CD (SBE- β -CD), são favoritos para utilização em meio aquoso, como por exemplo em formulações de drogas parenterais (SAOKHAM *et al.*, 2018).

A solubilidade em água das CDs resulta dos grupos hidroxilas interagindo mais com a água e menos uns com os outros. Porém, nas β -CDs, os grupos hidroxila do C-2 e C-3 se orientam de modo a ter interação máxima entre si, resultando em uma estrutura rígida com capacidade reduzida em formar ligações de hidrogênio intermoleculares com as moléculas de água ao redor (HEDGES, 2009).

Com intuito de aumentar o potencial de solubilização das CDs naturais, incluindo sua capacidade de complexação, foram preparados derivados de CDs através da reação dos grupos OH secundários e/ou primários da molécula com uma ampla variedade de substituintes. Os derivados de β -CD podem ser agrupados com base em sua interação com as moléculas de água (derivados hidrofílicos, hidrofóbicos ou ionizáveis). Derivados hidrofílicos apresentam maior solubilidade em água e são adequados para a formação de CI com moléculas hóspedes pouco solúveis. Os derivados hidrofóbicos são capazes de diminuir e modular a taxa de liberação de moléculas solúveis em água. Já os derivados ionizáveis podem aumentar a taxa de dissolução, a capacidade de inclusão e também a diminuição dos efeitos colaterais de algumas moléculas (PINHO *et al.*, 2014).

CDs não apresentam toxicidade para os humanos desde que usadas dentro de uma faixa de concentração segura já descrita na literatura, deste modo são amplamente usadas em produtos farmacêuticos, incluindo formulações destinadas a injeção, que têm requisitos rígidos em relação à tolerância por humanos. Seus derivados HP- β -CD e SBE- β -CD também são seguros para administração parenteral sendo usadas com drogas antitumorais e imunomoduladoras (KURKOV; LOFTSSON, 2013).

Devido à sua capacidade de alterar as propriedades físicas e químicas de drogas e outros compostos biologicamente ativos, a utilização de CDs para complexação se tornou um campo amplo de pesquisas.



3. COMPLEXOS DE INCLUSÃO

Os complexos de inclusão (CI) são caracterizados pela presença de uma molécula (hóspede) que está embutida na cavidade central de outra molécula (hospedeira) (MOSS; SMITH; TAVERNIER, 1995). Para que ocorra a formação de um CI, é necessário que a molécula hóspede se acomode à cavidade central da molécula hospedeira de forma parcial ou completa através de ligação não covalente. As interações intermoleculares são devidas a interações de Van der Waals, eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (RAFFAINI; GANAZZOLI, 2020).

Quando comparado a molécula hospede, os CIs podem exibir propriedades químicas e biológicas melhoradas, como: aumento da solubilidade, dissolução e biodisponibilidade, permitindo uma melhor permeação do ingrediente ativo através das membranas biológicas (SAOKHAM *et al.*, 2018; SID *et al.*, 2021); aumento da estabilidade físico-química, como por exemplo a modificação da taxa de dissolução da droga (PACZKOWSKA *et al.*, 2019), entrega do ingrediente ativo ao local-alvo e taxa de liberação controlada, destacando-se a capacidade das CDs em formar nanopartículas e micropartículas através de automontagens supramoleculares (JACOB; NAIR, 2018) redução/eliminação de sabores e odores indesejáveis, podendo ser aplicados em fármacos administrados pela cavidade oral (ALOPAEUS *et al.*, 2021) e aumento da vida útil do ingrediente ativo, melhorando o desempenho de óleos essenciais e seus componentes químicos com a preservação dos compostos voláteis da evaporação (AYTAC *et al.*, 2016).

As CDs possuem características distintas que as tornam atraentes para a formação de CI quando comparada a outras moléculas hospedeiras. Sua disponibilidade comercial, baixo custo, e solubilidade em água torna seu uso mais conveniente. Deste modo, a “química hóspede-hospedeiro” baseada em CDs apresenta grande interesse de pesquisa (FREDY *et al.*, 2017).

De acordo com Saokham *et al.* (2018), apesar da maioria dos CI apresentam estequiometria 1:1 droga-CD (D-CD) (onde uma molécula de medicamento forma um complexo com uma molécula de CD), outras estequiometrias também são possíveis. Sendo a estequiometria do complexo D-CD 1:1, sua formação pode ser descrita pela Equação (1).



$$D + CD \xrightleftharpoons{K_{1:1}} (D - CD) \quad (1)$$

Em um CI entre um ingrediente ativo e uma CD na proporção 1:1, a solubilidade é descrita pela Equação (2).

$$S_{total} = S_0 + \frac{K_{1:1} \cdot S_0 [CD_{total}]}{K_{1:1} \cdot S_0 + 1} \quad (2)$$

Onde:

S_{total} é a solubilidade total do ingrediente ativo;

S_0 refere-se à solubilidade ou solubilidade intrínseca de um ingrediente ativo na ausência de ciclodextrina;

$[CD_{total}]$ é a ciclodextrina total adicionada à solução e;

$K_{1:1}$ é a constante de estabilidade ou constante de ligação.

Um gráfico da solubilidade total em relação a ciclodextrina adicionada à solução, produzirá uma linha reta, onde a inclinação será menor que uma unidade e pode ser calculada pela Equação (3):

$$Inclinação = \frac{S_0 \cdot K_{1:1}}{S_0 \cdot K_{1:1} + 1} \quad (3)$$

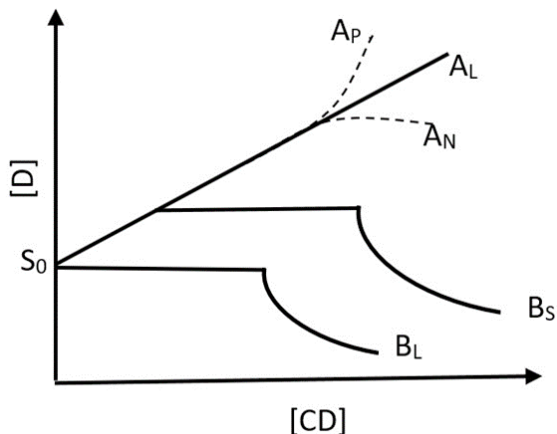
Em contraste, a interceptação do gráfico representa a solubilidade intrínseca da droga na ausência de CD. A partir do valor de inclinação e intercepto, a constante de estabilidade e a solubilidade intrínseca da droga podem ser calculadas usando a Equação (4).

$$K_{1:1} = \frac{Inclinação}{S_0(1 - Inclinação)} \quad (4)$$



Portanto, a viabilidade de usar CD para melhorar a solubilidade em formulações pode ser determinada a partir do conhecimento da $K_{1:1}$ e da S_0 , sendo S_0 o valor de intercepto do diagrama de solubilidade de fase (Fig.2).

Figura 2- Tipos de diagramas de solubilidade de fase da droga em função da concentração de ciclodextrina de acordo com Higuchi e Connors (1965).



FONTE: Adaptado de Conceição *et al.* (2018).

Desenvolvida por Higuchi e Connors (1965) os perfis de solubilidade de fase, são gráficos de solubilidade do ingrediente ativo em função da concentração de CD e são frequentemente usados para calcular a estequiometria de complexos de D-CD. Os perfis de solubilidade de fase são classificados nos tipos A, onde indica a formação de CI solúveis, e B que indica a formação de CI com baixa solubilidade. O tipo A pode ser subdividido em: A_L , quando há o aumento linear da solubilidade da droga em função da concentração de CD e os complexos formados são de primeira ordem em relação à CD e de primeira ordem ou superior em relação a D; A_p que apresentam isoterma com desvio positivo e indicam a formação de complexos de primeira ordem em relação a D, mas de segunda ordem ou superior em relação à CD, e A_N , onde as isotermas apresentam desvio negativo. O tipo B_s corresponde a complexos com solubilidade limitada e o perfil B_i indica a presença de complexos insolúveis.



Como pode ser visto, a constante de estabilidade é uma propriedade fundamental que descreve a força de uma interação entre a droga e a CD, por isso seu valor é usado para comparar a afinidade dos ingredientes ativos por diferentes CDs ou derivados. No entanto, Loftsson e Brewster (2012) chama a atenção para a importância de usar o mínimo possível de CD na forma de dosagem farmacêutica e assim, a eficiência de solubilização da CD se torna um aspecto mais importante do que a constante de estabilidade. A eficiência de complexação (EC) que é a razão da concentração entre a CD em um complexo e a CD livre, é calculada a partir da inclinação dos diagramas de solubilidade de fase. A EC é independente da solubilidade intrínseca do ingrediente ativo e da interceptação sendo assim, mais confiável quando existe a influência de excipientes farmacêuticos na solubilização. Para complexos 1:1 D-CD, a EC pode ser calculada a partir da inclinação do diagrama de solubilidade de fase usando a Equação (5).

$$CE = S_0 \cdot K_{1:1} = \frac{[D-CD]}{[CD]} = \frac{\text{Inclinação}}{(1-\text{Inclinação})} \quad (5)$$

Onde:

[D-CD] é a concentração do complexo dissolvido;

[CD] é a concentração da ciclodextrina livre dissolvida e;

Inclinação, é a inclinação da reta do perfil de solubilidade da fase.

3.1. Métodos de preparo

Considerando que as CDs formam CI com moléculas de ingrediente ativo em solução e em estado sólido, existem diversos métodos disponíveis na literatura para obtenção de CI. Porém, uma boa escolha deve levar em conta as características dos componentes que serão utilizados.

Vários métodos de preparo são descritos na literatura para a obtenção de CI sólidos, e eles podem ser agrupados em: métodos em solução, em estado semissólido e métodos no estado sólido (CONCEIÇÃO *et al.*, 2018; JUG; MURA, 2018).

Nos métodos em solução, a fim de atingir a interação máxima entre os componentes, a droga e a CD são dissolvidas em água ou em uma mistura de



solvente orgânico/água. Por fim, o produto final é obtido removendo o solvente por coevaporação (GU *et al.*, 2018), coprecipitação (VUKIC *et al.*, 2020), secagem por pulverização (MALAPERT *et al.*, 2019), ou liofilização (TRINDADE *et al.*, 2019).

Nos métodos no estado semissólido, a mistura física D-CD pode estar na presença de um solvente volátil como no método por *kneading* (AINUROFIQ *et al.*, 2016), ou aquecimento na presença de uma pequena quantidade de água pelo método de aquecimento selado (HIGASHI *et al.*, 2014).

Nos métodos no estado sólido, a mistura física D-CD pode ser “triturada” em moinhos de alta energia como na técnica de moagem (BORBA *et al.*, 2015) e comoagem (KONDOROS *et al.*, 2021), submetida a irradiação de micro-ondas (RODRÍGUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2019), ou ainda a um tratamento combinado de aquecimento e pressão usando a técnica de fluido supercrítico (RUDRANGI *et al.*, 2016).

A influência das moléculas de água na formação do CI CD-ingrediente ativo em solução aquosa tem sido bastante investigada, entretanto, o mesmo não ocorre no estado sólido, apesar das moléculas de água afetarem o empacotamento da CD e impactar a conformação das moléculas hóspedes. Dessa forma, diversas técnicas analíticas são realizadas e os resultados interpretados em conjunto a fim de averiguar a formação do CI no estado sólido, além de auxiliar no entendimento da estrutura química e interações entre os componentes que compõem o sistema (OGAWA; TAKAHASHI; YAMAMOTO, 2015).

3.2. Caracterização

A caracterização dos CI envolve o uso de várias técnicas analíticas, onde os resultados obtidos são avaliados de forma complementar. De acordo com Mura (2015), o procedimento geral para qualquer caracterização, consiste em comparar minuciosamente as propriedades dos componentes individuais, a mistura física e do suposto CI formado. O intuito é fornecer evidências da formação do CI através da existência de diferenças entre a mistura física e o suposto Complexo formado. Para isso é importante submeter os componentes puros ao mesmo tratamento utilizado no preparo do CI, com o intuito de minimizar interpretações equivocadas.



Os complexos de inclusão de D-CD sólidos podem ser sistemas complexos, contendo múltiplas fases amorfas e cristalinas. Tanto a droga como CD livres e ligadas podem estar presentes em uma amostra, principalmente quando o tipo de CD, proporção de Droga para CD e as condições de preparação não são otimizados. Além disso, os métodos capazes de demonstrar a formação de um CI no estado sólido são limitados (JUG; MURA, 2018).

De forma geral, as principais técnicas utilizadas para a caracterização de CI D-CD podem ser resumidas em: Técnicas termoanalíticas, espectroscópicas, eletroanalíticas; difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1. TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

3.2.1.1 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica, é baseada no estudo da variação de massa de uma amostra, provocada por uma transformação química (degradação, decomposição, oxidação) ou física (sublimação, evaporação, condensação) em função da temperatura ou do tempo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Geralmente, a complexação aumenta a estabilidade térmica do ingrediente ativo, dessa forma é esperado que a molécula incluída na cavidade da CD tenha um comportamento térmico diferente do ingrediente ativo livre. CDs em sua estrutura cristalina e amorfa são caracterizadas por duas perdas de peso: a primeira ocorre devido à desidratação, e pode ser observada em torno de 100 °C, já a segunda perda é atribuída à decomposição e ocorre em temperaturas superiores a 300 °C (GIORDANO; NOVAK; MOYANO, 2001). Geralmente as técnicas de TG e DSC de CI são avaliadas em conjunto para uma melhor interpretação dos resultados.

3.2.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A DSC é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor que estão associados com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). As curvas DSC de CDs naturais ou amorfas apresentam picos endotérmicos, alargados e de intensidade média em torno de 90-130 °C e acima de 300 °C, o primeiro é devido à desidratação e o segundo a decomposição das CD. Em relação a molécula hóspede, se esta estiver na forma



cristalina, será possível observar um pico endotérmico bem definido, indicando o processo de fusão. Já o termograma da mistura física (MF) deve apresentar as bandas dos constituintes puros (CD e ingrediente ativo). A comparação entre as curvas térmicas da MF e do complexo putativo pode indicar a formação ou não do CI. Mudanças como: redução de tamanho, alargamento e/ou deslocamento para temperatura inferior à do pico de fusão do ingrediente ativo em uma curva do possível CI, podem ser indicativos da perda da estrutura cristalina da droga como consequência das interações entre os componentes. O desaparecimento completo do pico de fusão do ingrediente ativo também é um indicativo da complexação (GIORDANO; NOVAK; MOYANO, 2001).

3.2.2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

3.2.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Essa técnica é utilizada para identificar quais modos vibracionais da CD e da droga são perturbadas durante a complexação. A inclusão da molécula hóspede na cavidade de CD pode resultar em uma restrição das vibrações de alongamento ou também enfraquecer as ligações interatômicas devido a alteração do ambiente após complexação. As mudanças características observadas nas bandas da molécula hóspede que podem ser um indicativo da formação de um CI, em geral são: alargamento, desaparecimento, variações na intensidade do pico e/ou mudança em seu número de onda (MURA, 2015).

3.2.2.2 Espectroscopia de Raman

Essa técnica é uma ferramenta útil na identificação de estados vibracionais de moléculas e também para monitorar mudanças na estrutura de uma ligação molecular. De acordo com Lu *et al.* (2009) enquanto a espectroscopia de infravermelho é aplicada para vibrações assimétricas, grupos polares e bandas heteroatômicas, como C=O, O-H e H-Cl. A espectroscopia de Raman é principalmente aplicada a vibrações simétricas, grupos não polares e bandas homoatômicas, tais como S=S, S-S, N=N, C=C e O=O, sendo técnicas complementares para caracterizar a formação de CI. Além disso, Inoue *et al.* (2021) relata a possibilidade de distinguir CI amorfos e cristalinos em espectros Raman de baixa frequência.



3.2.2.3 Espectroscopia ultra violeta visível (UV-vis)

A UV-vis é um método simples, econômico e rápido para estudar a formação de CI. Dependendo da posição do cromóforo no ingrediente ativo, a transferência da molécula hóspede de um meio aquoso para a cavidade da CD pode modificar seu espectro de absorção de UV original. As modificações do espectro de UV de um ingrediente ativo na presença de CD podem fornecer evidências da formação de um complexo, no entanto, o método não é específico e sofre com a presença de substâncias interferentes além de não fornecer uma evidência direta da formação do CI (JIANG *et al.*, 2008).

3.2.2.4 Fluorescência

Nessa técnica, por um processo competitivo o fluoróforo é deslocado da cavidade central da CD pela molécula hóspede, mudando então, o espectro de fluorescência. Com base neste princípio, as CDs também podem ser aplicadas como sensores moleculares (IKEDA *et al.*, 1996).

3.2.2.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Na complexação ocorrem mudanças nas frequências de ressonância de moléculas de CD e/ou moléculas hóspedes que podem ser observadas em espectros de RMN de ^1H ou RMN de ^{13}C . Após a complexação, a presença da molécula hóspede provoca alterações no ambiente químico dos hidrogênios internos (H-3 e H-5) da cavidade central da CD, porém o mesmo não ocorre com hidrogênios externos (H-1, H-2 e H-4). A análise das mudanças de deslocamento químico das moléculas hospedeiras e hóspedes podem fornecer evidências da formação do complexo e, também, informações sobre a estequiometria, estabilidade e geometria do complexo (MURA, 2014).

Também é possível caracterizar os CIs de CDs observando a interação da polarização do spin nuclear de um próton da molécula hóspede com os spins nucleares dos prótons da CD, via relaxação cruzada. O resultado dessa interação é denominado efeito nuclear Overhauser (NOE). Várias técnicas foram desenvolvidas tendo como base o NOE e, frequentemente, são usadas para caracterização de CIs solúveis de CDs, entre elas estão: espectroscopia de efeito Overhauser



nuclear (NOESY), espectroscopia de efeito Overhauser heteronuclear (HOESY) e espectroscopia de efeito Overhauser nuclear de quadro rotacional (ROESY). Porém, se a molécula hóspede possui baixa solubilidade, podem ser necessários longos tempos de aquisição para alcançar relações sinal-ruído adequados no caso de técnicas 2D NOESY ou ROESY, que são necessárias na análise de estrutura (KISS; SZABO; HORVATH, 2019). No estado sólido, a técnica de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (CP/MAS), espectroscopia de correlação heteronuclear de deslocamento químico (HETCOR) e RMN de ^2H dinâmico podem ser usadas (NARAYANAN *et al.*, 2017).

3.2.3. TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

Voltametria, potenciometria e condutometria são exemplos de técnicas eletroanalíticas usadas para caracterização de CI. Na voltametria, ocorrem desvios no sentido negativo do potencial de pico catódico do ingrediente ativo e ao mesmo tempo, diminuição da intensidade da corrente de pico como consequência da formação do CI. A potenciometria, pode ser usada para determinar as constantes de associação de complexos de CDs com ingredientes ativos ácidos ou básicos. A formação e estabilidade dos complexos são influenciadas pelo pH do meio, que determinará a relação entre as formas ionizadas e não ionizadas presentes na solução. Ambas as formas podem ser incluídas na cavidade da CD e, portanto, diferentes complexos de equilíbrio estarão presentes na solução, os quais terão diferentes constantes de estabilidade. Já a condutometria têm sido amplamente empregada para determinar constantes de equilíbrio de complexos entre CDs e uma variedade de surfactantes iônicos e outras moléculas anfífilas (MURA, 2014).

3.2.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

3.2.4.1 Difração de raios-X de cristal único

A análise de difração de raios-X de cristal único revela as formações e estruturas de hidratos de cristal e CI de CDs. Usando essa técnica, uma estrutura tridimensional de toda a molécula é obtida, o que fornece informações sobre



identidade molecular, conformação e empacotamento. No entanto, essa técnica requer a disponibilidade de cristais simples estáveis de dimensões adequadas, geralmente entre 80 e 250 μm de tamanho e, portanto, sua aplicabilidade ao estudo de complexos D-CD é limitada (DANG *et al.*, 2011).

3.2.4.2 Difração de raios-X de pó

A análise de difração de raios-X em pó não fornece tantas informações estruturais quanto a análise de raios-X de cristal único. Entretanto, sua conveniência faz com que seja amplamente utilizada para descrever as formações e estruturas de CI sólidos de CDs. A comparação dos padrões de difração de raios-X de pó dos componentes individuais, mistura física e o CI putativo deve permitir evidenciar mudanças nas propriedades do estado sólido como consequência das interações entre os componentes. O aparecimento de novos picos de difração, bem como a mudança dos picos característicos da molécula hóspede, juntamente com mudanças em sua intensidade no espectro do possível complexo formado, são indicativos da formação de uma nova fase sólida, para que em seguida haja a formação real do CI (DANG *et al.*, 2011).

3.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Essa técnica tem sido utilizada para detectar as mudanças morfológicas que ocorrem quando a complexação ocorre entre a CD e a molécula hóspede, que são únicas em comparação com componentes individuais ou misturas físicas de CDs e drogas. Uma forma comum de caracterizar a formação bem sucedida do CI é observando o desaparecimento de características morfológicas das pequenas moléculas ou pela presença de morfologia de cristal único, dependendo da CD escolhida e da combinação de drogas (NARAYANAN *et al.*, 2017).

4. Encapsulação de antivirais

Na Tabela 2 encontram-se complexos de inclusão (CIs) que promoveram melhoria na solubilização dos compostos antivirais e contribuíram para a estabilização destes nos medicamentos.



Tabela 2 – Estudos com complexo de inclusão com antivirais descritos na literatura.

Antiviral	Hospedeiro	Método de preparo	Caracterização	Referência
Aciclovir	HP- β -CD	Eletrofiliação	ESF; MEV; RMN; DR-X; DSC; TGA	Celebioglu e Uyar (2021)
Aciclovir	SBE- β -CD	Liofilização	ESF; DSC; FT-IR	Donalisio <i>et al.</i> (2020)
Remdesivir	SBE- β -CD	-	ITC; DM HPLC; DR-X;	Piñeiro <i>et al.</i> (2021)
Remdesivir	SBE- β -CD	Liofilização	DSC; MEV; Ramam; RMN	Szente <i>et al.</i> (2021)
Ganciclovir	α -CD; β -CD; γ -CD	-	RMN; UV-vis	Nicolazzi <i>et al.</i> (2001)
Efavirenz	β -CD; HP- β -CD	MF; <i>Kneading</i> Liofilização	DSC; DR-X; MEV; ESF	Sathigari <i>et al.</i> (2009)
Rilpivirina	β -CD; HP- β -CD	MF; <i>Kneading</i> ; ES <i>Kneading</i> ;	RMN; DR-X	Srivani, Kumar e Rao (2018)
Lopinavir	HP- β -CD; γ -CD; M- β -CD	Moagem; sonicação; liofilização; autoclavagem	DSC; DR-X; MEV	Goyal e Vavia (2012)
Oseltamivir	β -CD	Liofilização	ESF; DSC; FT-IR; DR-X; MEV	Sevukarajan, Bachala e Nair (2010)

FONTE: Adaptado de Braga *et al.* (2021). CD= Ciclodextrina; MF= Mistura física; SBE= sulfobutiléter; HP= Hidroxipropil; M= metil; TGA= Análise termogravimétrica; HPLC= Cromatografia líquida de alta eficiência; DR-X= Difração de raio-X; DSC= Calorimetria exploratória diferencial; FT-IR= Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier; ITC= Calorimetria de titulação isotérmica; DM= Dinâmica molecular; MEV= Microscopia eletrônica de varredura; RMN= Ressonância magnética nuclear; UV-vis= Espectroscopia ultra violeta visível; ESF= Estudo de solubilidade de fase.

Uma busca pela literatura relatou diversos exemplos de compostos antivirais complexados com CDs, para utilização farmacêutica, entre eles, o aciclovir, ganciclovir, efavirenz, rilpivirina, saquinavir, lopinavir, oseltamivir e remdesivir. O estudo de Nicolazzi *et al.* (2001) com citomegalovírus humano (CMVH)



que causam doenças graves e até fatais em hospedeiros imunocomprometidos, demonstrou que a formação de CI melhorou o efeito antiviral do ganciclovir em duas cepas de CMVH: AD169 (cepa de referência, suscetível), e RC11, (cepa resistente a droga). A eficácia do ingrediente ativo, expressa em valores de IC_{50} teve aumento de 6 e 4 vezes com o uso de β -CD e γ -CD respectivamente na cepa AD169. A influência de β -CD e γ -CD sobre a eficiência do ganciclovir avaliada na cepa resistente também mostrou uma diminuição do IC_{50} . Os autores ainda destacam que o uso de CDs como carreadores de antivirais seria uma boa alternativa ao tratamento tradicional, visto que podem permitir a administração de doses menores e, com isso, o tratamento contínuo, devido a redução dos efeitos tóxicos da droga.

O antiviral efavirenz é um medicamento oral do vírus da imunodeficiência humana com solubilidade aquosa extremamente baixa, e devido a isso, sua absorção gastrointestinal é limitada. Sathigari *et al.* (2009) em seu trabalho, demonstrou com os dados de eficiência de dissolução em 30 minutos, que a complexação desse ingrediente ativo com HP- β -CD pelo método de liofilização e *Kneading*, proporcionou um aumento na taxa de dissolução da droga em cerca de 20 vezes em relação ao ingrediente ativo puro. Os autores destacam que a complexação do fármaco poderia possivelmente ajudar a melhorar os problemas de absorção que são limitados pela taxa de dissolução.

As informações relacionadas à utilização de CI de antivirais com aplicação na agricultura são escassas. Os termos: agriculture; antiviral; inclusion complex foram procurados nas principais bases de buscas (portal periódico CAPES, Scifinder, google acadêmico) e nenhum resultado foi encontrado. Normalmente os vírus de plantas são disseminados na natureza por diferentes vetores, sendo que os insetos formam o maior grupo, além de ácaros, nematoides, fungos e protozoários do solo. Desta forma os vírus de plantas ainda são um dos principais causadores de perdas econômicas na agricultura (FAJARDO; NICKEL, 2019), e a aplicação de CI com antivirais tem um potencial promissor para uso em agroquímica.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de ciclodextrinas e ingredientes ativos em complexos de inclusão têm sido explorado no ramo farmacêutico para o tratamento de infecções virais. Neste trabalho apresentamos as características, métodos de preparo, caracterização e um



breve relatado dos trabalhos contendo antivirais complexados com ciclodextrinas já disponíveis no mercado. Embora esse campo de aplicação seja novo, tendo a maioria dos trabalhos publicados a partir do ano 2000, seus resultados são promissores e sua utilização para tratar infecções virais em plantas deve ser encorajado.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financiador 001. Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAQ) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) PPGQUI, ao grupo de estudos em RMN, Química Computacional e metodologias Sintéticas, e aos pesquisadores do Grupo de Pesquisa em Produtos Naturais e Síntese Orgânica (GEAPS-CNPq) pelo apoio em infraestrutura e aprendizagem.

REFERÊNCIAS

AINUROFIQ, A. *et al.* Improvement of meloxicam solubility using a β -cyclodextrin complex prepared via the kneading method and incorporated into an orally disintegrating tablet. **Advanced Pharmaceutical Bulletin**, v. 6, n. 3, p. 406, 2016.

AL MAMARI, H. H. *et al.* Inclusion complexes of selected amines with pillar[5]arenes: experimental and molecular dynamics study. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 297–306, 2020.

ALOPAEUS, J. F. *et al.* Investigation of hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complexation of two poorly soluble model drugs and their taste-sensation - Effect of electrolytes, freeze-drying and incorporation into oral film formulations. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 61, n. 102245, p. 1–9, 2021.

ASHWIN, B. C. M. A.; SHANMUGAVELAN, P.; MAREESWARAN, P. M. Electrochemical aspects of cyclodextrin, calixarene and cucurbituril inclusion complexes. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 98, n. 3, p. 149–170, 2020.



AYTAC, Z. *et al.* Electrospinning of polymer-free cyclodextrin/ geraniol-inclusion complex nanofibers: enhanced shelf-life of geraniol with antibacterial and antioxidant properties. **RSC Advances**, v. 6, n. 3, p. 46089–46099, 2016.

BORBA, P. A. *et al.* The effect of mechanical grinding on the formation, crystalline changes and dissolution behaviour of the inclusion complex of telmisartan and β -cyclodextrins. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 373–383, 2015.

BRAGA, S. S. *et al.* Cyclodextrins in antiviral therapeutics and vaccines. **Pharmaceutics**, v. 13, p. 409, 2021.

CELEBIOGLU, A.; UYAR, T. Electrospun formulation of acyclovir/cyclodextrin nanofibers for fast-dissolving antiviral drug delivery. **Materials Science and Engineering: C**, v. 118, p. 111514, 2021.

CONCEIÇÃO, J. *et al.* Cyclodextrins as drug carriers in pharmaceutical technology: the state of the art. **Current Pharmaceutical Design**, v. 24, n. 13, p. 1405–1433, 2018.

CONNORS, K. A. The stability of cyclodextrin complexes in solution. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 5, p. 1358, 1997.

CRINI, G. Review: A history of cyclodextrins. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 21, p. 10940–10975, 2014.

DANG, Z. *et al.* Applications of powder X-ray diffraction to inclusion complexes of cyclodextrins. **Current Organic Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 848–861, 2011.

DEMETS, G. J. F. Cucurbiturilas. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1313–1322, 2007.

DONALISIO, M. *et al.* Acyclovir-loaded sulfobutyl ether- β -cyclodextrin decorated chitosan nanodroplets for the local treatment of HSV-2 infections. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 587, p. 119676, 2020.

EL-BARGHOUTHY, M. I. *et al.* Molecular dynamics simulation study of the structural features and inclusion capacities of cucurbit[6]uril derivatives in aqueous solutions. **Supramolecular Chemistry**, v. 27, n. 1–2, p. 80–89, 2015.

FAJARDO, T. V. M; NICKEL, O. **Transmissão de vírus e controle de viroses em plantas**. Embrapa uva e vinho: Documento 110, Bento Gonçalves, RS, 2019. 24 p.



FREDY, J. W. *et al.* Mechanostereoselective one-pot synthesis of functionalized head-to-head cyclodextrin [3]rotaxanes and their application as magnetic resonance imaging contrast agents. **Organic Letters**, v. 19, n. 5, p. 1136–1139, 2017.

GIORDANO, F.; NOVAK, C.; MOYANO, J. R. Thermal analysis of cyclodextrins and their inclusion compounds. **Thermochemica Acta**, v. 380, n. 2, p. 123–151, 2001.

GOYAL, G.; VAVIA, P. R. Complexation approach for fixed dose tablet formulation of lopinavir and ritonavir: an anomalous relationship between stability constant, dissolution rate and saturation solubility. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 75–85, 2012.

GU, F. *et al.* Preparation and characterization of simvastatin/DM β CD complex and its pharmacokinetics in rats. **Acta Pharmaceutica**, v. 68, n. 2, p. 145–157, 2018.

HEDGES, A. Cyclodextrins: Properties and applications. In: BEMILLER, J; N.; WHISTLER, R. L. (Org.). **Starch: Chemistry and Technology**. 3. ed. United States: Academic Press, 2009. p. 833-851.

HIGASHI, K. *et al.* Application of intermolecular spaces between polyethylene glycol/ γ -cyclodextrin-polypseudorotaxanes as a host for various guest drugs. **Crystal Growth and Design**, v. 14, n. 6, p. 2773–2781, 2014.

HIGUCHI, T; CONNORS, K. A. Phase Solubility Techniques. In: REILLEY, C. N. **Advanced Analytical Chemistry of Instrumentation**. vol. 4, New York: Wiley InterScience, 1965, p. 117-212.

HUREMOVIĆ, D. Brief History of Pandemics (Pandemics Throughout History). In: _____(Org.). **Psychiatry of Pandemics**. 1. ed. Cham: Springer, 2019. p. 7–35.

INOUE, M. *et al.* Solid-state analysis of alpha-cyclodextrin inclusion complexes using low-frequency raman spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 704–708, 2021.

IKEDA, H. *et al.* Fluorescent cyclodextrins for molecule sensing: Fluorescent properties, NMR characterization, and Inclusion phenomena of N-Dansylleucine-modified cyclodextrins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 45, p. 10980–10988, 1996.



JACOB, S.; NAIR, A. B. Cyclodextrin complexes: Perspective from drug delivery and formulation. **Drug development research**, v. 79, n. 5, p. 201–217, 2018.

JAMBHEKAR, S. S.; BREEN, P. Cyclodextrins in pharmaceutical formulations I: structure and physicochemical properties, formation of complexes, and types of complex. **Drug Discovery Today**, v. 21, n. 2, p. 356–362, 2016.

JIANG, H. *et al.* UV-vis spectral analysis of inclusion complexes between beta-cyclodextrin and aromatic/aliphatic guest molecules. **Current Drug Discovery Technologies**, v. 5, n. 2, p. 173–176, 2008.

KISS, E.; SZABO, V. A.; HORVATH, P. Simple circular dichroism method for selection of the optimal cyclodextrin for drug complexation. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 95, n. 3, p. 223–233, 2019.

KURKOV, S. V; LOFTSSON, T. Cyclodextrins. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 453, n. 1, p. 167–180, 2013.

JUG, M.; MURA, P. A. Grinding as solvent-free green chemistry approach for cyclodextrin inclusion complex preparation in the solid state. **Pharmaceutics**, v. 10, n. 4, p. 189, 2018.

KONDOROS, B. A. *et al.* Analytical investigation of cyclodextrin complexation using the co-grinding technique in the case of terbinafine hydrochloride. **Proceedings**, v. 78, n. 1, p. 19, 2021.

LOFTSSON, T.; BREWSTER, M. E. Cyclodextrins as functional excipients: methods to enhance complexation efficiency. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 101, n. 9, p. 3019–3032, 2012.

LU, Y. *et al.* Physical characterization of meloxicam- β -cyclodextrin inclusion complex pellets prepared by a fluid-bed coating method. **Particology**, v. 7, n. 1, p. 1–8, fev. 2009.

MALAPERT, A. *et al.* Characterization of hydroxytyrosol- β -cyclodextrin complexes in solution and in the solid state, a potential bioactive ingredient. **Food Science & Technology**, v. 102, p. 317–323, 2019.

MOSS, G. P.; SMITH, P. A. S.; TAVERNIER, D. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 8–9, p. 1307–1375, 1995.



MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009, 324 p.

MUHAMMAD, A. H. *et al.* Calixarene: A versatile material for drug design and applications. **Current Pharmaceutical Design**, v. 23, n. 16, p. 2377–2388, 2017.

MURA, P. Analytical techniques for characterization of cyclodextrin complexes in aqueous solution: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 101, p. 238–250, 2014.

MURA, P. Analytical techniques for characterization of cyclodextrin complexes in the solid state: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 113, n. 1, p. 226–238, 2015.

NARAYANAN, G. *et al.* Analytical techniques for characterizing cyclodextrins and their inclusion complexes with large and small molecular weight guest molecules. **Polymer Testing**, v. 62, p. 402–439, 2017.

NICOLAZZI, C. *et al.* Effect of the complexation with cyclodextrins on the in vitro antiviral activity of ganciclovir against human cytomegalovirus. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 275–282, 2001.

OGAWA, N.; TAKAHASHI, C.; YAMAMOTO, H. Physicochemical characterization of cyclodextrin–drug interactions in the solid state and the effect of water on these interactions. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 104, n. 3, p. 942–954, 2015.

OOYAMA, Y. *et al.* Singlet oxygen generation properties of an inclusion complex of cyclic free-base porphyrin dimer and fullerene C 60. **RSC Advances**, v. 7, n. 3, p. 18690–18695, 2017.

PACZKOWSKA, M. *et al.* Cyclodextrins as multifunctional excipients: Influence of inclusion into β -cyclodextrin on physicochemical and biological properties of tebipenem pivoxil. **PLOS ONE**, v. 14, n. 1, p. e0210694, 2019.

PIÑEIRO, Á. *et al.* Remdesivir interactions with sulphobutylether- β -cyclodextrins: A case study using selected substitution patterns. **Journal of Molecular Liquids**, v. x, n. x, p. 117157, 2021.

PINHO, E. *et al.* Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 121–135, 2014.



RAFFAINI, G.; GANAZZOLI, F. Understanding surface interaction and inclusion complexes between piroxicam and native or crosslinked β -cyclodextrins: the role of drug concentration. **Molecules**, v. 25, n. 12, p. 2848, 2020.

RODRÍGUEZ-LÓPEZ, M. I. *et al.* Thorough characterization and stability of HP- β -cyclodextrin thymol inclusion complexes prepared by microwave technology: A required approach to a successful application in food industry. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 3, p. 1322–1333, 2019.

RUBIO, L.; GALIPIENSO, L.; FERRIOL, I. Detection of plant viruses and disease management: Relevance of genetic diversity and evolution. **Frontiers in Plant Science**, v. 11, n. 1092, p. 1–23, 2020.

RUDRANGI, S. R. *et al.* Solid-state flurbiprofen and methyl- β -cyclodextrin inclusion complexes prepared using a single-step, organic solvent-free supercritical fluid process. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 104, p. 164–170, 2016.

SAOKHAM, P. *et al.* Solubility of cyclodextrins and drug/cyclodextrin complexes. **Molecules**, v. 23, n. 5, p. 1161, 2018.

SATHIGARI, S. *et al.* Physicochemical characterization of efavirenz-cyclodextrin inclusion complexes. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 10, n. 1, p. 81–87, 2009.

SEVUKARAJAN, M.; BACHALA, T.; NAIR, R. Novel inclusion complexes of oseltamivir phosphate-with β cyclodextrin: Physico-chemical characterization. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 2, n. 9, p. 583–589, 2010.

SID, D. *et al.* Solubility enhancement of mefenamic acid by inclusion complex with β -cyclodextrin: in silico modelling, formulation, characterisation, and in vitro studies. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 605–617, 2021.

SMITHRUD, D. B.; WYMAN, T. B.; DIEDERICH, F. Enthalpically driven cyclophane-arene inclusion complexation: solvent-dependent calorimetric studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 14, p. 5420–5426, 1991.

SRIVANI, S.; KUMAR, A.; RAO, N. G. R. Enhancement of solubility of rilpivirine by inclusion complexation with cyclodextrins. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research**, v. 10, n. 1, p. 31–28, 2018.



STELLA, V. J.; HE, Q. Cyclodextrins. **Toxicologic Pathology**, v. 36, n. 1, p. 30–42, 2008.

SZENTE, L. *et al.* Sulfobutylether-beta-cyclodextrin-enabled antiviral remdesivir: Characterization of electrospun- and lyophilized formulations. **Carbohydrate Polymers**, v. 264, p. 118011, 2021.

TRINDADE, G. G. G. *et al.* Carvacrol/ β -cyclodextrin inclusion complex inhibits cell proliferation and migration of prostate cancer cells. **Food and Chemical Toxicology**, v. 125, p. 198–209, 2019.

VUKIC, M. D. *et al.* Effect of β -cyclodextrin encapsulation on cytotoxic activity of acetylshikonin against HCT-116 and MDA-MB-231 cancer cell lines. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 28, n. 1, p. 136–146, 2020.

ZUMLA, A. *et al.* Coronaviruses-drug discovery and therapeutic options. **Nature Reviews Drug Discovery**, v. 15, n. 5, p. 327–347, 2016.



Capítulo

12

Potencialidade da encapsulação de compostos bioativos para a segurança alimentar nas etapas pré- e pós-colheita

Walter Cesar Celeri Bigui¹

Karla Santos Feu²

Ana Flávia Batista Silva³

Adilson Vidal Costa⁴

Vagner Tebaldi de Queiroz⁵

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: walter.bigui@edu.ufes.br

² Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: karla.feuf@ufes.br

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: ana.fb.silva@edu.ufes.br

⁴ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: avcosta@hotmail.com

⁵ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: vagner.queiroz@ufes.br



1. INTRODUÇÃO

O aumento crescente da população mundial ao longo dos últimos anos aumentou a demanda por alimentos frescos e saudáveis na mesa do consumidor. Desta forma, a busca por métodos que contribuam para o aumento do rendimento na colheita e para a qualidade sanitária dos alimentos se tornou cada vez mais constante (GRANATA *et al.*, 2021). A implantação de produtos geneticamente modificados, rotação de cultura e a utilização de produtos químicos sintéticos representam algumas alternativas para o controle de patógenos que proporcionam grandes perdas econômicas durante a produção de alimentos. Por outro lado, estudos relacionados a métodos de controle de infecções, intoxicações e toxinfecções veiculadas por alimentos no pós-colheita ainda merecem maior atenção (PIRZADA *et al.*, 2020).

Na etapa de pré-colheita da produção de alimentos, a utilização de produtos químicos para o controle de pragas e doenças, de forma não-racional e intensiva, pode fazer com que estes contaminem o meio ambiente e causem danos à biodiversidade (FAQIR; MA; CHAI, 2021). No ano de 2020, o Brasil foi o segundo maior consumidor de agrotóxico do mundo (377 mil toneladas), perdendo apenas para os Estados Unidos (408 mil toneladas) (FAO, 2022).

Pesquisas científicas relatam que a utilização de produtos naturais (extratos vegetais e os óleos essenciais (OEs)) apresentam potencial para o controle de diversos patógenos que afetam as etapas de pré- e pós-colheita de alimentos (BAKKALI *et al.*, 2008; CASEMIRO *et al.*, 2019; COSTA *et al.*, 2015). Entretanto, a utilização de produtos naturais na agricultura ainda é limitada devido ao fato de que grande parte destes produtos são hidrofóbicos, voláteis e apresentam alta biodegradabilidade em determinadas condições (AHMADI *et al.*, 2018; NATRAJAN *et al.*, 2015). A incorporação de compostos bioativos em polímeros naturais representa uma alternativa para contornar essas limitações. Biopolímeros como a celulose, quitosana e zeína são produtos de origem natural, atóxicos e biodegradáveis, características estas que os tornam atrativos para o desenvolvimento de produtos destinados à agricultura (BAYSAL *et al.*, 2010; KORBECKA-GLINKA; PIEKARSKA; WIŚNIEWSKA-WRONA, 2022; RAJKUMAR *et al.*, 2020; WARDANA *et al.*, 2021).



Os biopolímeros podem ser utilizados para recobrir alimentos e, assim, embalá-los de forma sustentável evitando o uso de plásticos não degradáveis (PORTA *et al.*, 2020; WICOCHEA-RODRÍGUEZ *et al.*, 2019). A utilização de embalagens a base de biopolímeros incorporados com compostos bioativos são denominadas embalagens ativas que apresentam, além da função primária de proteger, também a função de interagir com o alimento (AZEREDO; ROSA; MATTOSO, 2017). Considerando que os biopolímeros podem ser incorporados com compostos bioativos, esta proteção pode oferecer um aumento da vida de prateleira dos alimentos e também auxiliar no controle de patógenos causadores de doenças que podem ser transmitidas por alimentos contaminados, entre outras, gastroenterites, hepatite A e a COVID-19, cujo agente etiológico é o vírus SARS-CoV-2 (GHOSH; SINGH, 2022; MARQUEZ *et al.*, 2022; PRIYADARSHI *et al.*, 2022).

Nos últimos anos a COVID-19 foi responsável por milhões de mortes em todo o planeta. Embora a transmissão desta doença ocorra, principalmente, pela tosse, espirro e contato com pessoas contaminadas, não se deve descartar a possibilidade de outras formas de contágio (OMS, 2022). Segundo Pilon (2020) existe a hipótese de que os alimentos possam ser veículos de transmissão indireta do vírus SARS-CoV-2 sendo, portanto, relevante o controle deste em alimentos na etapa de pós-colheita. Objetiva-se, com este capítulo apresentar diferentes tipos de biopolímeros, métodos de encapsulação de compostos bioativos e suas potencialidades para a segurança alimentar nas etapas pré- e pós-colheita.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Biopolímeros

Os biopolímeros são definidos pelo *Gold Book* da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como macromoléculas (proteínas, ácidos nucléicos e polissacarídeos) produzidas por organismos vivos (MCNAUGHT; WILKINSON, 2019). Neste capítulo foram escolhidas a celulose, a quitosana e a zeína como polímeros naturais que apresentam, entre outras, potencialidades para a encapsulação de produtos naturais para o controle de patógenos nas etapas pré- e pós-colheita da produção de alimentos.



2.1.1. CELULOSE

A celulose (Figura 1) é um dos biopolímeros mais abundantes do planeta. Este polissacarídeo apresenta estrutura linear (poli β -(1 \rightarrow 4)-D-glicose) constituída por até 15 mil unidades de D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4). A celulose é o principal constituinte estrutural da parede celular das plantas e apesar dos vegetais constituírem a sua fonte mais relevante, também pode ser produzida por organismos como bactérias. Entretanto, a celulose bacteriana, ao contrário do vegetal, é encontrada isenta de lignina e hemicelulose (TROVATTI et al., 2016).

2.1.2. QUITOSANA

A quitina é um polissacarídeo linear constituído por unidades do dissacarídeo formado de 2-amino-2-desoxi-D-glicose e 2-acetamida-2-desoxi-D-glicose unidas por ligação glicosídica β -(1 \rightarrow 4), sendo obtida do exoesqueleto de crustáceos e resíduos da indústria de pesca. A quitina é a precursora da quitosana que é obtida, via reação de desacetilação parcial, comumente por tratamento alcalino (TROVATTI et al., 2016).

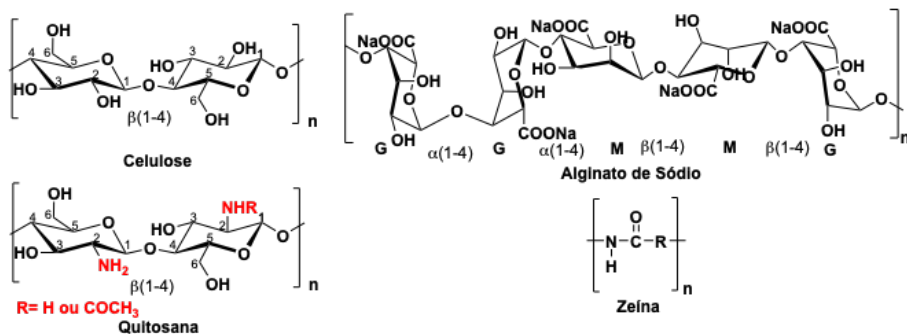
A estrutura molecular da quitosana bem como do alginato de sódio que é um copolímero formado por repetições de unidades de β -D-ácido manurônico (M) ligadas à α -L-ácido-gulurônico (G) através de ligações glicosídicas se encontram na (Figura 1). O alginato de sódio será apresentado no tópico subsequente.

2.1.3. ZEÍNA

A zeína (Figura 1) é uma proteína derivada da endosperma dos grãos de milho, do grupo das prolaminas, rica em aminoácidos apolares. Esta proteína caracteriza-se como hidrofóbica e é um dos principais co-produtos da indústria de bioetanol (ALI *et al.*, 2014). Em relação a estrutura química da proteína, a α -zeína possui alto teor de aminoácidos hidrofóbicos como a alanina, leucina e prolina enquanto a β -zeína é rica em aminoácidos sulfurados. A γ -zeína caracteriza-se por resíduos de prolina e a δ -zeína é constituída, principalmente, por aminoácidos sulfurados como a prolina e a leucina (PAPALIA; LONDERO, 2015).



Figura 1 - Estrutura molecular simplificada dos biopolímeros celulose, quitosana, alginato de sódio e zeína.



FONTE: Os autores.

A encapsulação de compostos bioativos em polímeros naturais (polissacarídeos, proteínas e lipídios) mostra-se como uma alternativa para a preservação das características físico-químicas e da biodisponibilidade destes produtos naturais visando a preservação da qualidade fisiológica e sanitária de alimentos, via revestimento (BARROSO *et al.*, 2021). Nesse contexto, apresentam-se alguns métodos de encapsulação e posterior aplicação dos biopolímeros incorporados com compostos bioativos no controle de pragas e doenças que afetam a qualidade de alimentos nas etapas pré-colheita e pós-colheita.

2.2. Métodos de encapsulação

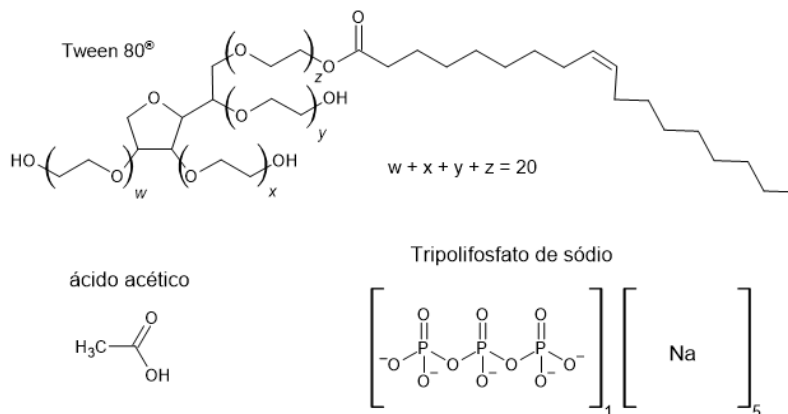
Os métodos de encapsulação podem ser classificados segundo o mecanismo de preparação das partículas. Alguns destes métodos são: gelificação iônica, emulsificação, evaporação de solventes, precipitação de fluidos supercríticos, *spray drying*, liofilização, polimerização *in situ*, lipossomas e coacervação (BARROSO *et al.*, 2021; DIMA *et al.*, 2014; SHETTA; KEGERE; MAMDOUH, 2019; TOMAZELLI JÚNIOR *et al.*, 2018). Alguns destes métodos serão apresentados a seguir.



2.2.1. GELIFICAÇÃO IÔNICA

O método de gelificação iônica é simples e de baixo custo, possui alta eficiência de encapsulação e pode ser realizado em baixas temperaturas. Entretanto, a técnica apresenta um heterogeneidade de dispersão, a produção deve ser realizada apenas em soluções aquosas sob agitação controlada, tornando-se algumas desvantagens da utilização deste método (REIS; AMBROSIO; LUCCIO, 2022). O método de gelificação iônica ocorre por meio da reticulação entre a cadeia policatiônica da quitosana e o tripolifosfato (TPP) (Figura 2), um reticulante aniônico.

Figura 2 - Estrutura química dos compostos ácido acético, tripolifosfato de sódio e Tween 80[®].



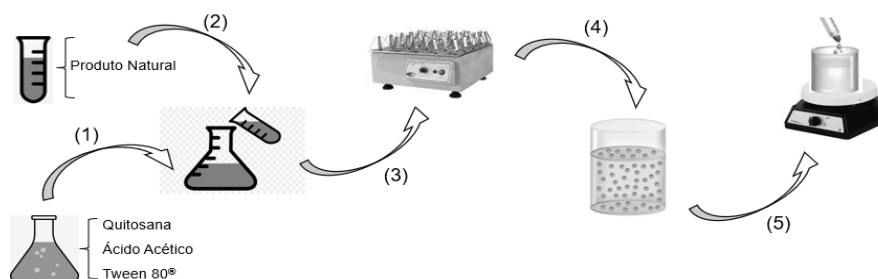
FONTE: Os autores.

Este método pode ser aplicado para encapsulação de ingredientes ativos destinados à aplicação nas indústrias de alimentos, cosméticos, medicamentos e probióticos (KUROZAWA; HUBINGER, 2017). O alginato e a quitosana (Figura 1) são os materiais mais utilizados na realização deste método (OTÁLORA *et al.*, 2016). Alguns trabalhos na literatura relatam a utilização da gelificação iônica com quitosana a base de OEs para o desenvolvimento de produtos que visam o controle de diversos patógenos que afetam o setor agrícola (AHMADI *et al.*, 2018; BARRERA-RUIZ *et al.*, 2020; GARCIA *et al.*, 2021; MONDÉJAR-LOPEZ *et al.*, 2022; NOURI, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2018).



A Figura 3 representa um esquema do processo de preparo de nanopartículas por meio da gelificação iônica. A quitosana é dispersada em solução de ácido acético e Tween 80[®] (1), em seguida, o produto natural é adicionado à mistura (2). Esta é homogeneizada com o auxílio de um agitador (3) para a obtenção de uma emulsão óleo/água (4). A esta emulsão adiciona-se a solução de TPP sob agitação constante (5). Em seguida realiza-se a secagem e o produto é armazenado (AJUN *et al.*, 2009; DESAI, 2016; DETSI *et al.*, 2020; KO *et al.*, 2002). Segundo Reis, Ambrosio e Luccio (2022), este método é indicado para a encapsulação de ingredientes bioativos, destinados à indústria alimentícia devido a sua biocompatibilidade.

Figura 3 - Principais etapas de preparo de nanopartículas por gelificação iônica.



FONTE: Os autores.

2.2.2. EMULSIFICAÇÃO

As emulsões podem ser definidas como sistemas heterogêneos termodinamicamente instáveis constituídos por dois líquidos imiscíveis que compõem uma fase contínua e uma fase dispersa na forma de gotículas. E a técnica de emulsificação pode ser empregada para a encapsulação de compostos bioativos lábeis, seja como técnica principal ou preliminar, combinada com liofilização, *spray drying*, gelatinização iônica, entre outras. A emulsificação para fins de encapsulação é realizada pela dispersão do agente ativo em um solvente que contém o material de parede. Em seguida, a emulsificação do agente ativo ocorre pela adição do emulsificante (tensoativo, surfactante) ou estabilizante *Pickering*, sendo

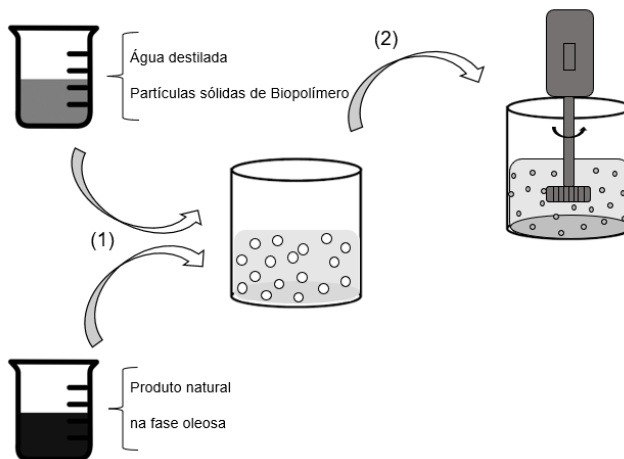


classificadas em emulsões do tipo óleo em água (O/A) quando a fase contínua é água ou água em óleo (A/O) quando a fase contínua é óleo (COSTA *et al.*, 2022).

A adsorção de partículas sólidas na interface óleo-água de um sistema e a posterior estabilização de gotas dispersas em uma fase contínua levam a sistemas chamados emulsões *Pickering*, em homenagem ao cientista Spencer U. Pickering que publicou seus estudos de emulsões estabilizadas por partículas sólidas em 1907. Tais emulsões têm sido bastante utilizadas devido à sua vasta aplicabilidade nas indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos, sendo uma alternativa as emulsões tradicionais que utilizam surfactantes (RIBEIRO *et al.*, 2020).

A Figura 4 apresenta as principais etapas envolvidas no preparo de materiais pelo método de emulsificação *Pickering* do tipo óleo em água (O/A). A fase oleosa é composta pelo produto natural (ingrediente a ser encapsulado) em meio oleoso e a fase aquosa contendo as partículas poliméricas. As fases são agitadas com a finalidade de formar uma emulsão “grosseira” (1). E após o preparo desta emulsão “grosseira”, as mesmas sofrem uma agitação por meio de homogeneizador de alta rotação do tipo Turrax (acima de 5.000 rpm) ou ponteira de ultrassom ou homogeneizador de alta pressão até a formação de uma emulsão “fina” (2). Logo após, a emulsão é armazenada, em condições específicas, por determinado período de tempo a fim de analisar a sua estabilidade.

Figura 4 - Principais etapas da dispersão de produtos naturais por emulsificação *Pickering* (O/A).



FONTE: Os autores.



2.2.3. EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE

O processo de evaporação do solvente foi utilizado pela primeira vez em 1939, na produção de filmes finos. Este é um processo que consiste em formar uma película fina em um material, onde a geometria desse material pode variar. O método envolve a imersão do material em um reservatório contendo uma solução formadora de filme. Após um certo período o material é removido e, após a evaporação do solvente, um filme uniforme deposita-se sobre a superfície deste (EVERTZ *et al.*, 2021; YIMSIRI; MACKLEY, 2006).

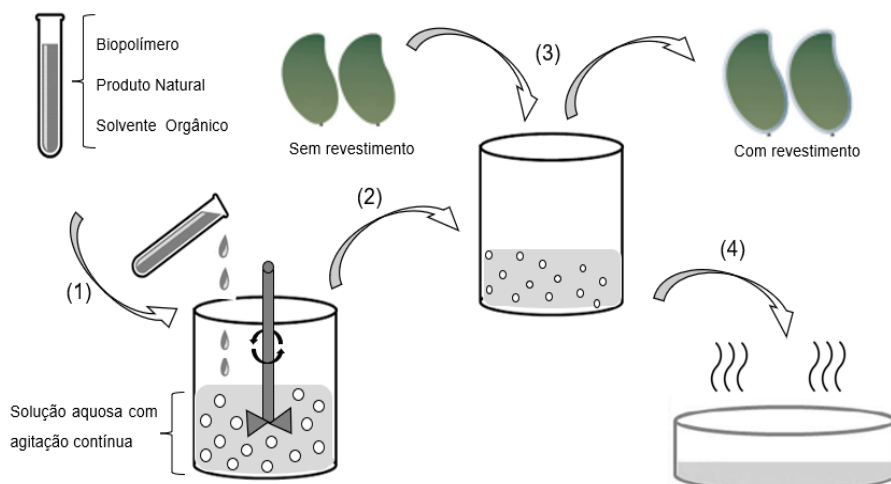
Além de ser um processo simples, é também de baixo custo e pode ser utilizado para o preparo de filmes. Entretanto, deve-se ter cuidado com os parâmetros operacionais como o tempo de exposição à solução formadora do filme e a velocidade de retirada. Caso contrário, estes parâmetros podem afetar na eficiência do revestimento (JANTANASAKULWONG *et al.*, 2019; STROBEL *et al.*, 2011). O revestimento por imersão possui diferentes aplicações, entre eles, preparo de revestimentos de sensores multicamadas, hidrogéis, revestimentos de nanopartículas sol-gel e conjuntos de nanopartículas camada por camada (ALSAAD *et al.*, 2021).

Na Figura 5 estão representadas as etapas utilizadas no preparo de soluções formadoras de filme para o revestimento de materiais após a evaporação de solvente.

Inicialmente uma mistura contendo o biopolímero, o produto natural e um solvente orgânico é preparada. Em seguida, esta mistura é adicionada a fase aquosa com agitação contínua (1). Após a formação da solução filmogênica (2), os alimentos podem ser imersos nesta solução para a formação do revestimento (3). Outra possibilidade é a transferência da solução filmogênica para placa de Petri para a obtenção do filme, após a evaporação completa do solvente (4).



Figura 5 - Principais etapas de preparação de filmes pelo método de evaporação de solvente.



FONTE: Os autores.

2.3. Aplicações dos biopolímeros na agricultura

A Tabela 1 apresenta a atividade biológica de compostos bioativos incorporados em biopolímeros por diferentes métodos de encapsulação. Como pode ser observado na Tabela 1, os métodos de encapsulação de produtos naturais que foram listados originaram materiais com potenciais aplicações para o desenvolvimento de produtos voltados para o controle de patógenos tanto na etapa de pré-colheita quanto na de pós-colheita. Os produtos naturais encapsulados via gelificação iônica em biopolímeros demonstram-se potenciais fungicidas (*Aspergillus niger*, *Penicillium cyclopium* e *Fusarium oxysporum*), inseticidas (*Sitophilus oryzae* (L.), *Tribolium castaneum*) e bactericidas (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Lysteria monocytogenes*). O produto obtido pelo método de emulsificação, seguida de gelificação iônica, do óleo essencial (OE) da *Camellia sinensis* com a quitosana apresenta atividade bactericida (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*). E, pelo método de evaporação por solvente, usado para a incorporação de OEs na zeína, foram originados materiais com atividade antibacteriana e para quitosana-celulose, atividade antifúngica.



Mondéjar-López *et al.* (2022) encapsularam compostos voláteis extraídos do alho (cv) em nanopartículas de quitosana (NQ) pelo método de gelificação iônica. O efeito *in vitro* das nanopartículas de quitosana incorporadas com os compostos voláteis (NQcv) foi avaliado sobre os fungos *Aspergillus niger*, *Penicillium cyclopium* e *Fusarium oxysporum*. O teste foi realizado, como alternativa à utilização do antifúngico comercial tebuconazol, que é um fungicida sistêmico e pode ocasionar riscos ambientais e toxicológicos. Para o fungo *Fusarium oxysporum*, as NQcv reduziu a concentração mínima inibitória (CMI) de 7,5 mg/mL (cv puro) para 2,5 mg/mL (NQcv) e para os fungos *Aspergillus niger* e *Penicillium cyclopium*, a encapsulação reduziu a CMI de 7,5 mg/mL (cv puro) para 5,0 mg/mL (cv puro), em ambos os fungos. Os autores observaram que as sementes que foram tratadas com as NQcv apresentaram germinação equivalente ou superior quando comparadas às tratadas com os cv puros, sendo cevada (98,3%), trigo (90,3%) e aveia (99,7%). Desta forma os autores concluíram que as NQcv representam uma alternativa promissora para o controle de doenças fúngicas e, ainda, assegurar a qualidade sanitária das sementes para que se tenha um maior rendimento na produção.

A fim de reduzir a poluição ambiental e garantir a segurança no manuseio do herbicida comercial 2,4-D (ácido diclorofenóxiacético), Tang *et al.* (2019) sintetizaram microcápsulas de polidopamina (PDA) contendo 2,4-D e óleo essencial (OE) de terebintina, que apresenta atividade inseticida. As cápsulas foram preparadas depositando polidopamina (PDA) sobre a emulsão *Pickering*, via auto-polimerização oxidativa em condição alcalina. A emulsão *Pickering* foi constituída da fase oleosa contendo o 2,4-D, o OE de terebintina e o butan-1-ol e da fase aquosa contendo celulose nanocristalina modificada com cloreto de cinamoil a (1,5 % m/m) (CNC-CC) em água. Os autores observaram que a eficiência de encapsulação do 2,4-D pode ser aumentada caso este seja encapsulado com hidrocloreto de dopamina (DA). Nesta condição os autores observaram que a eficiência de encapsulação passou de 13,4 para 74,9% de carga utilizando 1200 mg de DA. Neste experimento foram produzidas cápsulas com espessura em torno de 95 mm que asseguraram a liberação do 2,4-D em taxas controladas com grande aplicação para a proteção das culturas.



Tabela 1 - Métodos de encapsulação e atividade biológica *in vitro* de produtos naturais incorporados em biopolímeros sobre patógenos que afetam a agricultura.

Método de Encapsulação	Produto Natural/ Biopolímero	Organismo - alvo	Resultado	Referência
Gelificação iônica	<i>Allium sativum</i> / Quitosana	<i>Aspergillus niger</i>	CIM: 2,5 mg/mL	Mondéjar-López <i>et al.</i> (2022)
		<i>Penicillium cyclopium</i>	CIM: 5 mg/mL	
		<i>Fusarium oxysporum</i>	CIM: 5 mg/mL	
Gelificação iônica	<i>Mentha piperita</i> (Hortelã-pimenta) /Quitosana	<i>Sitophilus oryzae</i> (L.)	CL ₅₀ : 28,61 µL/L	Rajkumar <i>et al.</i> (2020)
		<i>Tribolium castaneum</i>	CL ₅₀ : 34,79 µL/L	
Gelificação iônica	<i>Origanum vulgare</i> (Orégano)/ Quitosana <i>Thymus capitatus</i> (Tomilho)/ Quitosana	<i>Staphylococcus aureus</i>	CIM: 0,03 - 0,12 mg/mL	Granata <i>et al.</i> (2021)
		<i>Escherichia coli</i>		
		<i>Listeria monocytogenes</i>		
		<i>Santalum album</i>		
Evaporação por solvente	(Sândalo) / Quitosana- Celulose	<i>Botrytis cinerea</i>	PI: 93,50 %	Wardana <i>et al.</i> (2021)
		<i>Penicillium digitatum</i>	PI: 86,24 %	
Emulsificação/ Gelificação iônica	<i>Camellia sinensis</i> / Quitosana	<i>Staphylococcus aureus</i>	CBM: 0,57 mg/mL	Shetta, Kegere e Mamdough (2019)
		<i>Escherichia coli</i>	CBM: 1,15 mg/mL	
Evaporação por solvente	<i>Allium sativum</i> - <i>Thymus vulgaris</i> (Tomilho)/ Zeína	<i>Escherichia coli</i>	ZI: 6,46-7,36 mm	Pereira <i>et al.</i> (2019)
		<i>Listeria monocytogenes</i>	ZI: 6,75-8,27 mm	
		<i>Staphylococcus aureus</i>	ZI: 6,72-8,20 mm	
		<i>Escherichia coli</i>		
Evaporação por solvente	<i>Zataria multiflora</i> / Zeína	<i>Listeria monocytogenes</i>	ZI: 86,55-145,7 mm ²	Moradi <i>et al.</i> (2016)
		<i>Escherichia coli</i>	ZI: 63,83-99,02 mm ²	

Fonte: Os autores. CIM (Concentração Inibitória Mínima); CL (Concentração Letal); PI (Porcentagem de Inibição); CBM (Concentração Bactericida Mínima); ZI (Zona de Inibição).



Em relação ao potencial dos compostos bioativos no controle de patógenos na etapa de pós-colheita, Rajkumar *et al.* (2020) demonstraram que a encapsulação do óleo essencial (OE) de hortelã-pimenta em nanopartículas de quitosana (NQ) pelo método de gelificação iônica, foi mais eficiente *in vitro*, para o controle do gorgulho do arroz (*Sitophilus oryzae* (L.)) e do besouro vermelho da farinha (*Tribolium castaneum* (Herbst)) quando comparado com o OE puro. Os valores de CL_{50} de 28,61 (*S. oryzae*) e 34,79 $\mu\text{L/L}$ (*T. castaneum*) obtidos para o OE de hortelã-pimenta encapsulados em NQ foram inferiores aos valores de CL_{50} de 56,48 e 62,94 $\mu\text{L/L}$ obtidos, respectivamente, para o OE puro. Estes insetos são capazes de afetar o armazenamento em mais de 246 produtos alimentícios, dentre os quais destacam-se o feijão, arroz, café, cacau e cereais (HAGSTRUM; SUBRAMANYAM, 2009).

Frutas secas de damasco foram imersas em solução de ácido cítrico (2,5%) a 80 °C para o preparo de revestimento à base de zeína. As amostras revestidas foram armazenadas entre 5 e 20 °C durante 10 meses. Após esse período, o teor de umidade dos damascos passou de 22,5% para 28-31%. Baysal *et al.* (2010) concluíram que o revestimento de zeína forneceu efeito de barreira para permeabilidade da água e que a composição de O_2 interna foi benéfica para inibir o crescimento microbiano do fruto.

Zapata *et al.* (2008) aplicaram revestimentos à base de alginato ou zeína em tomates utilizando tratamento por imersão. O experimento foi realizado em triplicata com 90 tomates (*mature green*) de tamanho homogêneo que foram avaliados durante nove dias a 20 °C. Os autores observaram que o processo de amolecimento foi claramente retardado nos tomates tratados, especialmente naqueles revestidos com zeína, para os quais se obteve uma firmeza de fruta significativamente maior durante o experimento em comparação com os tomates revestidos com alginato. E que o uso de alginato ou zeína como revestimentos para frutos de tomate mostrou um efeito benéfico em termos de retardar o processo de amadurecimento, diminuindo as trocas gasosas e a produção de etileno.

Wardana *et al.* (2021) desenvolveram um revestimento (nanocompósito) para tangerinas e maçãs utilizando a evaporação por solvente (*casting*). O revestimento foi preparado a partir de quitosana (QS) a 0,8% (m/m), óleo essencial de sândalo indonésio (OEs) a 0,5% (m/m) e celulose nanofibrilada (CNF) a 0,24%



(m/m). Segundo os autores, a incorporação de CNF como agente estabilizante de emulsão *Pickering* no revestimento aumentou a atividade antifúngica contra *Botrytis cinerea* (podridão cinzenta) e *Penicillium digitatum* (mofo verde) de forma sinérgica nos testes *in vitro* e *in vivo*. As duas espécies de fungos testadas são patógenos conhecidos por ocasionarem doenças pós-colheita em frutos colhidos sendo o mofo verde resistente a diversos fungicidas.

Frente ao exposto, observa-se que a utilização de produtos naturais encapsulados em biopolímeros apresenta potencial frente ao controle de diversos patógenos que geram prejuízos à produção agrícola. Entretanto, alguns desses patógenos merecem atenção especial uma vez que também podem desencadear doenças em seres humanos (GRANATA *et al.*, 2021). Doenças como osteomielite e traqueobronquite (*Aspergillus* spp.), pneumonia e meningite (*Staphylococcus aureus*) e COVID-19 (SARS-CoV-2) são doenças que causam danos à saúde humana e podem ser veiculadas por produtos agrícolas na etapa de pós-colheita (CARVALHO, 2013; LOUTFY *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2007). O potencial de alguns compostos bioativos encapsulados no controle de alguns dos agentes etiológicos causadores de doenças em humanos são apresentados a seguir.

A atividade bactericida dos OEs de orégano e tomilho puros e encapsulados em nanopartículas de quitosana, pelo método de gelificação iônica, foi avaliada sobre *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Listeria monocytogenes* por Granata *et al.* (2021). Estas bactérias são capazes de gerar toxinas em alimentos que, uma vez ingeridos, podem causar diversas doenças, entre elas, endocardite, meningite, encefalite e colecistite. Os autores observaram que os valores de 0,03 mg/mL (*S. aureus* e *L. monocytogenes*) e 0,06 mg/mL (*E. coli*) de CMI para o OE de orégano encapsulado em NQ de foram inferiores aos encontrados para o OE de orégano puro - 4 mg/mL (*S. aureus* e *E. coli*) e 2 mg/mL (*L. monocytogenes*). Para o OE de tomilho encapsulado em NQ, os valores de CMI de 0,06 mg/mL (*S. aureus*), 0,12 mg/mL (*E. coli*) e 0,03 mg/mL (*L. monocytogenes*) também se mostraram inferiores quando comparados ao OE de tomilho puro, sendo 2 mg/mL (*S. aureus* e *E. coli*) e 1 mg/mL (*L. monocytogenes*), demonstrando que o método de encapsulação é uma alternativa no controle destas bactérias.

Loutfy *et al.* (2022) estudaram a atividade antiviral *in vitro* da silimarina (SIL) (*Silybum marianum*) encapsulada em nanopartículas de quitosana (NQ) pelo



método de gelificação iônica sobre o vírus SARS-CoV-2. Os autores observaram que a concentração citotóxica (CC_{50}) para SIL encapsulada em NQ (SILNQ) superior (110 mg/mL) ao valor de CC_{50} encontrado para a SIL pura (35 mg/mL). Os autores justificaram que, embora a SIL pura tenha apresentado menor citotoxicidade, a sua baixa biodisponibilidade, toxicidade sistêmica e tempo de meia-vida são fatores que impedem a sua utilização em humanos como ingrediente ativo puro. Os autores ainda relataram que a concentração necessária para inibir 50% do vírus (IC_{50}) para SILNQ foi inferior (0,8 mg/mL) ao encontrado para a SIL e NQ puro (12 e 0,9 mg/mL, respectivamente).

Gunathilake *et al.* (2022) prepararam nanopartículas de curcumina com celulose nanocristalina (CNC) e álcool polivinílico (PVA) a fim de aumentar a quantidade da carga de curcumina para possíveis aplicações contra o SARS-CoV-2. A metodologia empregada foi a solubilização da curcumina em meio aquoso contendo o polímero sintético PVA que atua como surfactante. Em seguida foi realizada a adição de CNC para encapsular a emulsão contendo curcumina. A capacidade de carga da curcumina encapsulada com CNCs aumentou até $8,90 \pm 0,2$ mg/g após a adição de 0,8% (m/m) de PVA, um acréscimo de 22 vezes em relação a curcumina em meio aquoso. Os estudos de atividade biológica *in vitro* mostraram que os grupos funcionais da curcumina, responsáveis por suas atividades terapêuticas, preservam-se sem qualquer reação degradativa com CNC, PVA ou o meio ácido. Os autores concluíram, com base nos resultados obtidos, que devido a morfologia e a característica superficial aniônica da CNC (devido aos grupos sulfatos residuais da hidrólise da celulose na produção das CNCs), associado com a conhecida e bem-reportada atividade antiviral da curcumina, revelaram as nanopartículas sintetizadas como possíveis candidatas para o desenvolvimento de antivirais contra o SARS-CoV-2.

Embalagens ativas à base de quitosana enriquecidas com extrato de semente de uva (GSE) foram preparadas via método de evaporação por solvente. Os filmes foram feitos dispersando a quitosana 2% (m/m) em água deionizada, seguida pela adição de ácido acético para dissolução, glicerol como agente plastificante e extrato de uva para formação da solução filmogênica. Esta foi vertida em filme de polipropileno a fim de formar os revestimentos para a realização de testes de atividade viral e bacteriana de origem alimentar. As embalagens ativas foram



testadas contra o vírus *Norovirus murino* (MNV-1) e também contra as bactérias *Listeria innocua* e *Escherichia coli* K12. Os autores observaram que as soluções filmogênicas contendo 2% (m/m) de quitosana incorporadas com 2,5% e 5% de GSE reduziram a carga de MNV-1 em 2,68 e 4,00 log PFU/mL, respectivamente após 3 horas. Já para *E. coli* K12, houve decréscimo de 2,28; 5,18 e 7,14 log UFC/mL após 24 horas de contato com os filmes incorporados com GSE a 5%, 10% e 15%, em ordem. E referente a atividade contra *L. innocua* obtiveram reduções em 3,06; 6,15 e 6,91 log UFC/mL após exposição aos filmes enriquecidos com GSE a 5%, 10% e 15%, nesta ordem. Assim, pode-se concluir pela observação dos resultados experimentais que as embalagens ativas de quitosana enriquecida com GSE são eficazes contra os micro-organismos testados de origem alimentar (AMANKWAAH *et al.*, 2020). Esse estudo apesar de não ter sido testado para o SARS-CoV-2 é um exemplo de embalagem ativa antiviral.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de biopolímeros como encapsulantes representa uma alternativa sustentável, pois estes são obtidos a partir de matérias primas de fontes renováveis, de origem natural, sendo atóxicos e biodegradáveis. Sendo assim, apresentam-se menos prejudiciais ao meio ambiente.

Os biopolímeros apresentam potencial para serem utilizados na formulação de produtos capazes de controlar o avanço de alguns agentes patogênicos tanto no pré- como no pós-colheita de grãos, frutos e outros alimentos. Em função de suas propriedades físico-químicas, estes podem ser utilizados para a incorporação de compostos bioativos por diferentes métodos de encapsulação, entre eles, gelificação iônica, emulsificação e evaporação por solvente.

Vale ainda ressaltar que a realização de estudos sobre o modo de interação entre o agente ativo e o revestimento, assim como a síntese de nanocompósitos e a avaliação da liberação controlada de ingredientes ativos em diversas situações ambientais (pH, umidade, temperatura e química do solo) ainda se faz necessária. O mesmo deve ser considerado para a avaliar o efeito de produtos naturais encapsulados em biopolímeros no controle de agentes etiológicos veiculados por alimentos e que causam doenças em seres humanos como osteomielite, traqueobronquite, pneumonia, meningite e COVID-19.



4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financiador 001, por todo apoio financeiro fornecido. Os autores agradecem também ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica (PPGAQ) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) e aos pesquisadores do Grupo de Pesquisa em Produtos Naturais e Síntese Orgânica (GEAPS-CNPq) pelo apoio em infraestrutura e aprendizagem.

REFERÊNCIAS

AHMADI, Z. *et al.* Achillea millefolium essential oil and chitosan nanocapsules with enhanced activity against *Tetranychus urticae*. **Journal of Pest Science**, v. 91, n. 1, p. 837–848, 2018.

AJUN, W. *et al.* Preparation of aspirin and probucol in combination loaded chitosan nanoparticles and *in vitro* release study. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 566–574, 2009.

ALI, S. *et al.* Zein/cellulose acetate hybrid nanofibers: electrospinning and characterization. **Macromolecular Research**, v. 22, n. 9, p. 971–977, 2014.

ALSAAD, A. *et al.* Synthesis and characterization of polymeric (PMMA-PVA) hybrid thin films doped with TiO₂ nanoparticles using dip-coating technique. **Crystals**, v. 11, n. 2, p. 1-21, 2021.

AMANKWAAH, C. *et al.* Development of antiviral and bacteriostatic chitosan-based food packaging material with grape seed extract for murine norovirus, *Escherichia coli* and *Listeria innocua* control. **Food Science and Nutrition**, v. 8, n. 1, p. 6174–6181, 2020.

AZEREDO, H. M. C.; ROSA, M. F.; MATTOSO, L. H. C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, n. 1, p. 664-671, 2017.

BAKKALI, F. *et al.* Biological effects of essential oils - A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 1, p. 446–475, 2008.



BARRERA-RUIZ, D. G. *et al.* Antibacterial activity of essential oils encapsulated in chitosan nanoparticles. **Food Science and Technology**, v. 40, n. Suppl. 2, p. 568–573, 2020.

BARROSO, T. L. C. T. *et al.* Tecnologia de encapsulamento na área de alimentos: uma revisão. **Research Society and Development**, v. 10, n. 7, p. 1-27, 2021.

BAYSAL, T.; BILEK, S. E.; APAYDIN, E. The effect of corn zein edible film coating on intermediate moisture apricot (*Prunus Armeniaca L.*) quality. **GIDA**, v. 35, n. 4, p. 245-249, 2010.

CARVALHO, L. I. C. **Aspergillus e aspergilose – desafios no combate da doença**. 2013. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2013.

CASEMIRO, J. C. L. *et al.* Quitosana associada com extratos vegetais no controle pós-colheita de antracnose em mamão ‘formosa’. **Summa Phytopathologica**, v.45, n.1, p. 64-69, 2019.

COSTA, A. V. *et al.* Efeito moluscicida do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* Jowitt (Poaceae) sobre *Lymnaea columella* (Say, 1817) e *Biomphalaria tenagophila* (D’Orbigny, 1835). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 17, n. 4 supl. 1, p. 707–712, 2015.

COSTA, P. V. C.; COSTA, C. K. M. da.; RIBEIRO, J. S. Encapsulação de corantes naturais por emulsificação. *In*: MEDEIROS, J. A. de.; NIRO, C. M. **Pesquisas e atualizações em ciência dos alimentos**. 1 ed. São Paulo: Agron Food Academy, 2022.

DESAI, K. G. H. Chitosan nanoparticles prepared by ionotropic gelation: an overview of recent advances. **Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems**, v. 33, n. 2, p. 107–158, 2016.

DETSI, A. *et al.* Nanosystems for the encapsulation of natural products: the case of chitosan biopolymer as a matrix. **Pharmaceutics**, v. 12, n. 1, p. 1–48, 2020.

DIMA, C. *et al.* Microencapsulation of essential oil of pimento [Pimenta dioica (L) Merr.] by chitosan/k-carrageenan complex coacervation method. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 22, n. 1, p. 203–211, 2014.



EVERTZ, A. *et al.* Dip coating of thin polymer optical fibers. **Optical Fiber Technology**, v. 66, n. 1, p. 1-6, 2021.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). **Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators**: Global, regional and country trends, 1990–2020. 2020. Disponível em: <<https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>>. Acesso em: Acesso em: 08 set. 2022.

FAQIR, Y.; MA, J.; CHAI, Y. Chitosan in modern agriculture production. **Plant, Soil and Environment**, v. 67, n. 12, p. 679–699, 2021.

GARCIA, L. G. S. *et al.* Essential oils encapsulated in chitosan microparticles against *Candida albicans* biofilms. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, n. 1, p. 621–632, 2021.

GHOSH, M.; SINGH, A. K. Potential of engineered nanostructured biopolymer based coatings for perishable fruits with Coronavirus safety perspectives. **Progress in Organic Coatings**, v. 163, n. 1, p. 1-16, 2022.

GRANATA, G. *et al.* Oregano and thyme essential oils encapsulated in chitosan nanoparticles as effective antimicrobial agents against foodborne pathogens. **Molecules**, v. 26, n. 1, p.1-14, 2021.

GUNATHILAKE, T. M. S. U. *et al.* Enhanced curcumin loaded nanocellulose: a possible inhalable nanotherapeutic to treat COVID-19. **Cellulose**, v. 29, n. 1, p. 1821–1840, 2022.

HAGSTRUM, D. W.; SUBRAMANYAM, B. **Stored-Product Insect Resource**. St. Paul: AACC International, 2009. 509p.

JANTANASAKULWONG, K. *et al.* Effect of dip coating polymer solutions on properties of thermoplastic cassava starch. **Polymers**, v. 11, n. 1, p. 1-11, 2019.

KO, J. A. *et al.* Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 249, n. 1, p. 165-174, 2002.

KORBECKA-GLINKA, G.; PIEKARSKA, K.; WIŚNIEWSKA-WRONA, M. The use of carbohydrate biopolymers in plant protection against pathogenic fungi. **Polymers**, v. 14, n. 2, p. 1-28, 2022.



KUROZAWA, L. E.; HUBINGER, M. D. Hydrophilic food compounds encapsulation by ionic gelation. **Current Opinion in Food Science**, v. 15, n. 1, p. 50–55, 2017.

LOUTFY, S. A. *et al.* Antiviral activity of chitosan nanoparticles encapsulating silymarin (Sil–CNPs) against SARS-CoV-2 (in silico and in vitro study). **RSC Advances**, v. 12, n. 4, p. 15775–15786, 2022.

MARQUEZ, R. *et al.* Nanoparticles and essential oils with antiviral activity on packaging and surfaces: an overview of their selection and application. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 25, n. 1, p. 1-35, 2022.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Compendium of Chemical Terminology**. 2 ed. Cambridge: Wiley-Blackwell, 2019. 1670p.

MONDÉJAR-LÓPEZ, M. *et al.* Chitosan nanoparticles loaded with garlic essential oil: A new alternative to tebuconazole as seed dressing agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, n. 1, p. 1-10, 2022.

MORADI, M. *et al.* Antioxidant and antimicrobial effects of zein edible film impregnated with *Zataria multiflora* Boiss. essential oil and monolaurin. **LWT - Food Science and Technology**, v. 72, n. 1, p. 37-43, 2016.

NATRAJAN, D. *et al.* Formulation of essential oil-loaded chitosan-alginate nanocapsules. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 23, n. 1, p. 560–568, 2015.

NOURI, A. Chitosan nano-encapsulation improves the effects of mint, thyme, and cinnamon essential oils in broiler chickens. **British Poultry Science**, v. 60, n. 1, p. 530–538, 2019.

OLIVEIRA, J. L. de. *et al.* Geraniol encapsulated in chitosan/gum arabic nanoparticles: a promising system for pest management in sustainable agriculture. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 5325-5334, 2018.

OMS (Organização Mundial da Saúde). **Pandemia da doença de coronavírus (COVID-19)**. 2022. Disponível em: <<https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019>>. Acesso em: 05 set. 2022.

OTÁLORA, M. C. *et al.* Encapsulating betalains from *Opuntia ficus-indica* fruits by ionic gelation: pigment chemical stability during storage of beads. **Food Chemistry**, v. 202, n. 1, p. 373–382, 2016.



PAPALIA, Í. S.; LONDERO, P. M. G. Extração de zeína e sua aplicação na conservação dos alimentos. **Ciência Rural**, v. 45, n. 3, p. 552-559, 2015.

PEREIRA, L. A. S. *et al.* Antimicrobial zein coatings plasticized with garlic and thyme essential oils. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 22, n. 1, p. 1-14, 2019.

PILON, L. **Coronavírus**: cuidados na produção, no processamento e no consumo de hortaliças. 2020. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/51937378/artigo---coronavirus-cuidados-na-producao-no-processamento-e-no-consumo-de-hortalicas>>. Acesso em: 08 set. 2022.

PIRZADA, T. *et al.* Recent advances in biodegradable matrices for active ingredient release in crop protection: towards attaining sustainability in agriculture. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 48, n. 1, p. 121–136, 2020.

PORTA, R.; SABBAH, M.; PIERRO, P. D. Biopolymers as food packaging materials. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 2, p. 1-3, 2020.

PRIYADARSHI, R. *et al.* Antiviral biodegradable food packaging and edible coating materials in the COVID-19 era: a mini-review. **Coatings**, v.12, n. 1, p. 1-25, 2022.

RAJKUMAR, V. *et al.* Development of encapsulated peppermint essential oil in chitosan nanoparticles: characterization and biological efficacy against stored-grain pest control. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 170, n. 1, p. 1-8, 2020.

REIS, D. R.; AMBROSI, A.; LUCCIO, M. D. Encapsulated essential oils: a perspective in food preservation. **Future Foods**, v. 5, n. 1, p. 1-15, 2022.

RIBEIRO, E. F. Chitosan and crosslinked chitosan nanoparticles: synthesis, characterization and their role as Pickering emulsifiers. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, n. 2, p. 1-10, 2020.

SANTOS, A. L. dos. *et al.* Staphylococcus aureus: visitando uma cepa de importância hospitalar. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 43, n. 6, p. 413-423, 2007.

SHETTA, A.; KEGERE, J.; MAMDOUH, W. Comparative study of encapsulated peppermint and green tea essential oils in chitosan nanoparticles: encapsulation,



thermal stability, *in-vitro* release, antioxidant and antibacterial activities. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, n. 1, p. 731–742, 2019.

STROBEL, C. *et al.* Evaluation of process parameter of an automated dip-coating. **Materials Letters**, v. 65, n. 1, p. 3621-3624, 2011.

TANG, C. *et al.* Polydopamine microcapsules from cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsions for essential oil and pesticide encapsulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, n. 1, p. 403-413, 2019.

TOMAZELLI JÚNIOR, O. *et al.* Microencapsulation of essential thyme oil by spray drying and its antimicrobial evaluation against vibrio alginolyticus and vibrio parahaemolyticus. **Brazilian Journal of Biology**, v. 78, n. 2, p. 311–317, 2018.

TROVATTI, E. *et al.* Biopolímeros: aplicações farmacêutica e biomédica. **Eclética Química Journal**, v. 41, n. 1, p. 1-31, 2016.

WARDANA, A. A. *et al.* Antifungal features and properties of chitosan/sandalwood oil Pickering emulsion coating stabilized by appropriate cellulose nanofiber dosage for fresh fruit application. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1-15, 2021.

WICOCHEA-RODRÍGUEZ, J. D. *et al.* Active food packaging based on biopolymers and aroma compounds: how to design and control the release. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 1-16, 2019.

YIMSIRI, P.; MACKLEY, M. R. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: matching experiment with modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n.1, p. 3496-3505, 2006.

ZAPATA, P. J. *et al.* Use of alginate or zein as edible coatings to delay postharvest ripening process and to maintain tomato (*Solanum lycopersicon* Mill) quality. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 88, n. 1, p. 1287-1293, 2008.



Capítulo

13

A reação CuAAC (reação *click*): Aspectos químicos, mecanísticos e alguns exemplos de sua utilização na preparação de compostos com interesse agroquímico

Mariana Belizario de Oliveira¹

Poliana Aparecida Rodrigues Gazolla²

Danilo Aniceto da Silva³

Ângela Maria Almeida Lima⁴

Alex Ramos de Aguiar⁵

Vagner Tebaldi de Queiroz⁶

Róbson Ricardo Teixeira⁷

Adílson Vidal Costa⁸

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: belizmary@hotmail.com

² Universidade Federal de Viçosa, e-mail: poligazolla@hotmail.com

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: danilo.aniceto@ufv.br

⁴ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: angela-almeida04@hotmail.com

⁵ Universidade Federal de Viçosa, e-mail: alex.aguiar45@gmail.com

⁶ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: Vagner.queiroz@ufes.br

⁷ Universidade Federal de Viçosa, e-mail: robsonr.teixeira@ufv.br

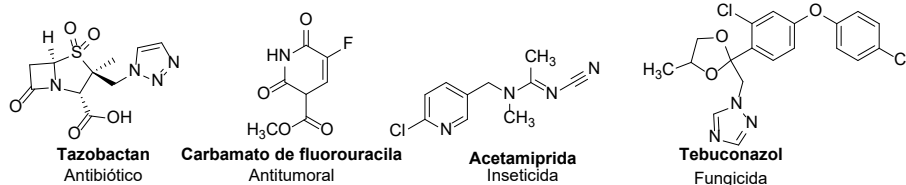
⁸ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: avcosta@hotmail.com



1. INTRODUÇÃO

Os heterociclos são uma classe de compostos, cujas estruturas possuem um elemento diferente do carbono e hidrogênio (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2001). Estão entre as substâncias mais abundantes na natureza, desempenhando papel relevante em diferentes áreas da química, incluindo na pesquisa e no desenvolvimento de novos fármacos e agroquímicos. Além disso, apresentam uma ampla variedade de aplicações e atividades biológicas. É importante destacar que a porção heterocíclica, geralmente, é o grupo farmacofórico em diversos compostos, sendo, portanto, o responsável pela bioatividade dos mesmos (BORGATI *et al.*, 2013; DUA *et al.*, 2011; RAO *et al.* 2021). Na Figura 1 estão apresentados alguns exemplos de heterocíclicos e suas respectivas atividades.

Figura 1 – Estruturas de heterocíclicos e suas respectivas atividades biológicas.



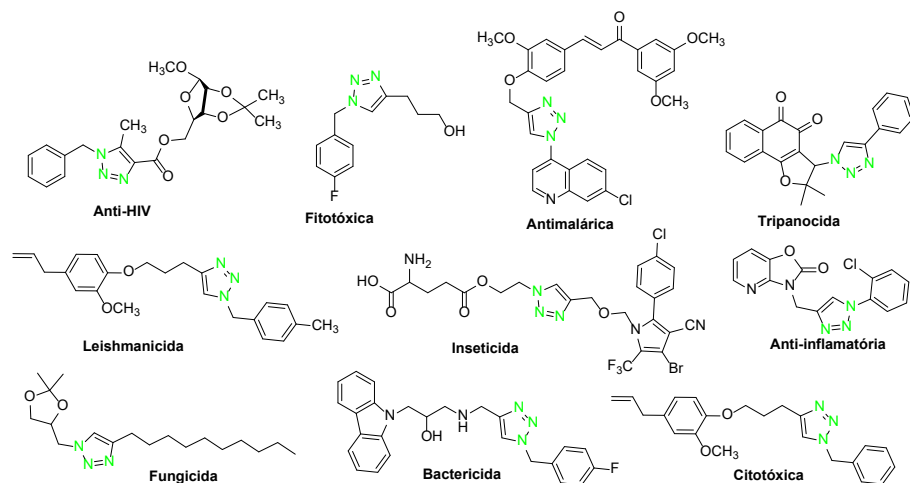
FONTE: Os autores.

Os 1,2,3-triazóis são compostos heterocíclicos aromáticos de cinco membros contendo três átomos de nitrogênio vicinais. Oriundos de fonte exclusivamente sintética, estas substâncias têm atraído a atenção de diversos pesquisadores devido à sua elevada estabilidade, baixa toxicidade e possibilidades de aplicações como, por exemplo, explosivos, organocatalisadores, líquidos iônicos, na síntese de moléculas bioativas, na bioconjugação e na química supramolecular (FREITAS *et al.*, 2011; MELO *et al.*, 2006; YOSHIDA; TAKIZAWA; SASAI, 2012). Além disso, os 1,2,3-triazóis destacam-se por apresentarem um amplo espectro de bioatividades, dentre elas citotóxica, leishmanicida, fitotóxica, fungicida, tripanocida, antimalárica, bactericida, inseticida, anti-HIV e anti-inflamatória (Fig. 2) (BORGATI *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2020; DHEER; SINGH; SHANKAR,



2017; GAZOLLA *et al.*, 2018; GUANTAI *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2009; SILVA JR. *et al.*, 2008; TEIXEIRA *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2017).

Figura 2 – Compostos 1,2,3-triazólicos e atividades biológicas relacionadas.



FONTE: Os autores.

Diferentes metodologias são descritas na literatura para a síntese de 1,2,3-triazóis. Dentre os métodos empregados, a reação de cicloadição (C) 1,3-dipolar entre um alquino terminal (A) e uma azida orgânica (A) catalisada por cobre (Cu(I)) (reação CuAAC), também conhecida como reação “click”, tem sido a mais utilizada por grupos de pesquisas, fornecendo de forma eficiente, rápida e com bom rendimento o isômero 1,2,3-triazol-1,4-dissubstituído (FICHTALI *et al.* 2016; FREITAS *et al.*, 2011). Na literatura é descrito um grande volume de investigações envolvendo o uso da reação CuAAC na síntese de substâncias bioativas e os resultados de algumas dessas investigações serão discutidos brevemente no decorrer deste capítulo.

Nesse sentido, em vista da importância da reação CuAAC para a pesquisa e o desenvolvimento de novos compostos bioativos funcionalizados com porções 1,2,3-triazólicas, serão abordados neste capítulo aspectos químicos (principais

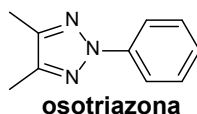


solventes e catalisadores envolvidos) e mecanísticos desta transformação. Além disso, serão discutidos ainda alguns exemplos de aplicações da reação CuAAC na área da agroquímica.

2. SÍNTESE DE 1,2,3-TRIAZÓIS VIA REAÇÃO CuAAC

De acordo com a literatura, o primeiro 1,2,3-triazol sintetizado (Fig. 3) foi obtido a partir da reação de ciclização intramolecular da *bis*-fenil-hidrazona na presença de ácido nítrico (MELO *et al.*, 2006). No entanto, outras metodologias, como a ciclização [2N + 1N], adição de enolatos a azidas, ciclização de triazinas e reações de cicloadição 1,3-dipolar, também podem ser utilizadas para a obtenção dos compostos 1,2,3-triazólicos. Atualmente, o método mais empregado para a síntese dos 1,2,3-triazóis envolve a reação de cicloadição 1,3-dipolar entre azidas orgânicas e alcinos terminais (COSTA *et al.*, 2020; LIMA *et al.*, 2022; TEIXEIRA *et al.*, 2018).

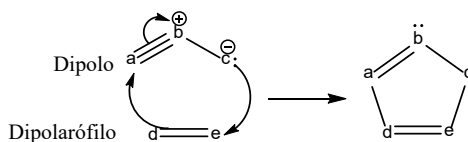
Figura 3 – Primeiro 1,2,3-triazol descrito na literatura.



FONTE: Os autores.

Descoberta no final do século XIX por Michael e desenvolvida por Huisgen, a cicloadição térmica 1,3-dipolar consiste na reação entre um dipolarófilo e um composto 1,3-dipolo. Esta metodologia também é conhecida como cicloadição [3+2] 1,3-dipolar, pois envolve um 1,3-dipolo que contém três átomos e um dipolarófilo que contém dois átomos, levando a formação do heterociclo de cinco membros (Fig. 4) (FREITAS *et al.*, 2011; MELO *et al.*, 2006; PELLISSIER, 2007).

Figura 4 – Esquema geral de cicloadição 1,3-dipolar.

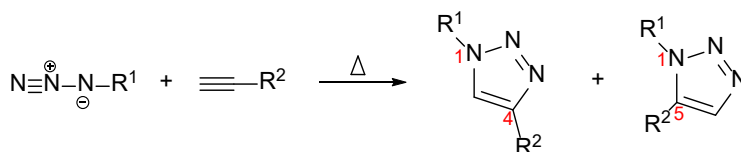


FONTE: Os autores.



Apesar da cicloadição térmica 1,3-dipolar ser considerada uma importante ferramenta para a síntese de triazóis, esta reação apresenta algumas desvantagens, tais como: seus tempos de reação são longos, requer elevadas temperaturas para sua ocorrência, fornece os produtos com baixos rendimentos e resulta na formação de uma mistura de regioisômeros triazólicos 1,4 e 1,5-dissubstituídos na proporção de 1:1 (Fig. 5) (CHATURVEDI *et al.*, 2011; FREITAS *et al.*, 2011).

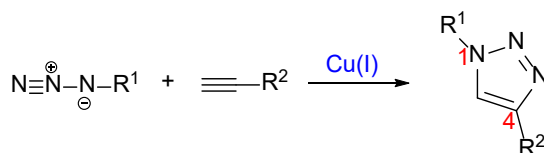
Figura 5 – Reação de cicloadição clássica de Huisgen levando a formação dos regioisômeros triazólicos 1,4 e 1,5-dissubstituídos.



FONTE: Os autores.

Diversas metodologias vêm sendo desenvolvidas a fim de controlar a regioseletividade e otimizar as condições desta reação (DHEER; SINGH; SHANKAR, 2017). Em 2001, Sharpless e Meldal, observaram que as reações entre azidas e alcinos terminais eram grandemente aceleradas quando realizadas na presença de Cu(I) e não necessitavam de aquecimento. O grande atrativo desta reação, denominada como CuAAC ou reação “click”, refere-se à regioseletividade, produzindo exclusivamente de forma rápida e eficiente o regioisômero 1,4-dissubstituído-1,2,3-triazólico (Fig. 6) (BORGATI *et al.*, 2013; DHEER; SINGH; SHANKAR, 2017; FREITAS *et al.*, 2011; KOLB; SHARPLESS; FINN, 2001; ROSTOVTSSEV *et al.*, 2002).

Figura 6 - Reação CuAAC ou “click”.



FONTE: Os autores.



O conceito de química “click”, segundo Sharpless, é definido para reações termodinamicamente favoráveis, de fácil execução e que forneçam produtos com elevados rendimentos. Assim, uma reação “click” é caracterizada por ser rápida, fornecer produtos com elevados rendimentos, ser estereoespecífica, gerar subprodutos inofensivos e de fácil remoção (preferencialmente sem a necessidade de métodos cromatográficos), ser de fácil execução, insensível ao oxigênio e à umidade, ocorrer na ausência de solventes ou na presença de solventes ambientalmente benignos (HOU *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2016). Dentre as reações compreendidas na categoria de reações “click”, a cicloadição 1,3-dipolar catalisada por Cu(I) entre um alcino e uma azida gerando triazóis é considerada o exemplo perfeito.

Salienta-se que os alcinos e azidas utilizadas na reação CuAAC são compostos de fácil preparação em laboratório, possuem estabilidade cinética e toleram uma ampla variedade de grupos funcionais e condições de reação (FREITAS *et al.*, 2011; GONZALEZ, 2011; MOSES; MOORHOUSE, 2007). Com respeito ao anel 1,2,3-triazólico, destaca-se que este é bastante estável e apresenta propriedades físico-químicas semelhantes ao grupo amida (KOLB; SHARPLESS, 2003).

3. MECANISMO DA REAÇÃO CuAAC

A investigação mecanística para reações que envolvem cobre como catalisador é particularmente dificultada devido ao elevado potencial de oxidação, tendência de formação de complexos polinucleares e à facilidade de trocas de ligantes que este metal apresenta (FREITAS *et al.*, 2011). Apesar da complexidade, a catálise com espécies de cobre tem sido empregada com sucesso em uma variedade de métodos, incluindo a reação CuAAC.

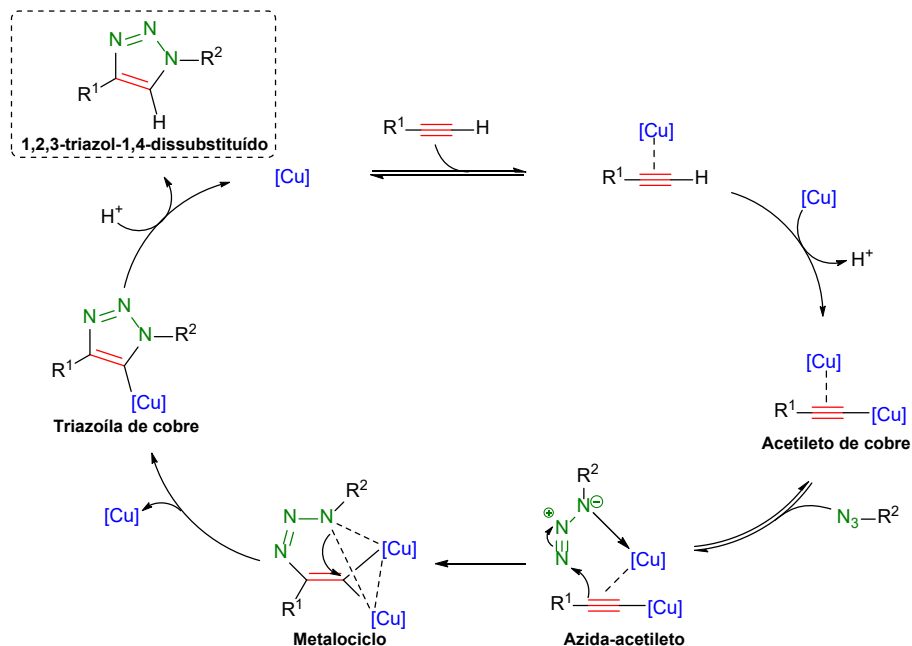
O mecanismo da reação “click” (CuAAC) foi inicialmente considerado monomérico, tendo o envolvimento de apenas um átomo de cobre nas espécies ativas do ciclo catalítico (HIMO *et al.*, 2005). Todavia, outras propostas mecanísticas já foram relatadas para essa reação, mas o mecanismo da transformação não é totalmente elucidado.

A proposta mecanística atualmente aceita para a reação CuAAC foi relatada por Worrell, Malik e Fokin (2013) e corroborado por estudos teóricos anteriormente



estabelecidos. Os pesquisadores propuseram um mecanismo que necessita de dois átomos de cobre equivalentes dentro do complexo ativo da cicloadição, que atuam em conjunto para a formação regioseletiva do 1,2,3-triazol-1,4-dissubstituído (Fig. 7) (WORRELL; MALIK; FOKIN, 2013).

Figura 7 – Proposta mecanística atualmente aceita para a reação CuAAC.



FONTE: Worrell, Malik e Fokin (2013) adaptado.

A primeira etapa do ciclo catalítico consiste na complexação entre a primeira espécie de Cu(I) e o alcino terminal. Com a formação deste complexo, o pKa do alcino terminal reduz de 25 para 9,8, o que possibilita a desprotonação do complexo alcino/Cu em meio aquoso e a sua complexação com a segunda espécie de Cu(I), resultando na formação do complexo acetileto de cobre. Posteriormente, o acetileto de cobre se coordena com a azida orgânica gerando o complexo azida-acetileto. Neste intermediário, o cobre tem um efeito sinérgico, pois torna o nitrogênio terminal da azida mais eletrofílico e o carbono β -vinilidênico do alcino mais nucleofílico, favorecendo a formação da primeira ligação C-N do



intermediário cíclico, denominado metalociclo. Esta etapa é endotérmica e define a regioselectividade da reação, pois possui energia de ativação de $15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo menor que a energia de ativação para a reação não catalisada, equivalente a $26 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (HÉRON; BALCELLS, 2022; SCHULZE; SCHUBERT, 2014). Esta diferença entre as energias de ativação também explica o grande aumento de velocidade desta reação, aproximadamente 10^7 vezes, em relação à reação não catalisada (MELDAL; TORNØE, 2008). Na etapa subsequente, ocorre a contração do anel e a liberação de um átomo de Cu(I), resultando em uma ligação efetiva entre C–N e a obtenção do intermediário triazoíla de cobre. Na última etapa do ciclo catalítico, ocorre a protonação da triazoíla de cobre, levando à formação do produto 1,2,3-triazol-1,4-dissubstituído e a regeneração do catalisador, sendo possível iniciar-se um novo ciclo catalítico (HÉRON; BALCELLS, 2022; SCHULZE; SCHUBERT, 2014).

4. SOLVENTES MAIS UTILIZADOS NA REAÇÃO CuAAC

Um dos aspectos mais relevantes para o bom funcionamento e execução de uma reação química é a escolha do solvente. Embora solventes inorgânicos, como a água, sejam consideravelmente empregados, os solventes orgânicos são mais utilizados, sendo constituídos de moléculas orgânicas como álcoois, éteres, cetonas, ésteres, dentre outros, uma vez que apresentam vasta aplicação e diversas propriedades físico-químicas (PENIDO; NUNES; SANTOS, 2022).

Na reação de cicloadição 1,3-dipolar entre uma azida orgânica e um alcino terminal, há uma variedade de solventes que podem ser empregados, dependendo do catalisador utilizado (LIANG; ASTRUC, 2011). Inicialmente, estudos realizados por Kolb, Sharpless e Finn (2001) acerca da definição do termo *Click Chemistry*, indicaram que o emprego da água, com ou sem a adição de um co-solvente, apresentava resultados positivos, já que se trata de um solvente benigno e universal, capaz de dissolver os sais inorgânicos do catalisador (Cu(II)) e do agente redutor (ascorbato de sódio) durante a reação, além de estabilizar o acetileto formado (FREITAS *et al.*, 2011). Além disso, a água é um solvente não tóxico, não prejudicial ao meio ambiente e de baixo custo, características importantes para um reagente químico e, neste caso, para um solvente (TAJBAKHS; NAIMI-JAMAL, 2022).



A partir de estudos relacionados ao catalisador na reação de cicloadição, Tajbakhsh e Naimi-Jamal (2022) relataram a síntese de compostos triazólicos e a influência de diversos solventes, incluindo etanol, acetonitrila, água, na reação. Os resultados obtidos indicaram que, em variadas concentrações e fontes catalíticas, a síntese mostrou-se mais eficiente quando utilizou-se a água como solvente, embora os demais solventes orgânicos também tenham apresentado rendimentos satisfatórios. Os resultados avaliados por Mathew, Sasidharan e Rakesh (2020) também corroboram a efetividade da água para síntese de 1,2,3-triazóis. Essas observações relacionam-se ao fato de que muitas reações compreendidas no universo *Click Chemistry*, demonstrarem-se mais eficientes em meio aquoso quente, levando a formação de um único produto, mesmo que um ou mais reagentes apresentem-se insolúveis neste meio (MOGHADDAM *et al.*, 2016; REIS *et al.*, 2022).

Além disso, estudos iniciais realizados por Meldal e Tornøe (2008), indicaram ótimos resultados com respeito à obtenção de 1,2,3-triazóis a partir de solventes orgânicos, tais como tetraidrofurano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dioxano, tolueno, diclorometano, dentre outros. Isso ocorre devido à maior eficiência destes solventes em dissolver os sais de cobre (I) e ainda as aminas, que são muitas vezes adicionadas como ligantes e/ou aditivos ao meio reacional (FREITAS *et al.*, 2011). Na literatura, os relatos observados acerca do uso de dimetilformamida (DMF) como solvente em reações “click”, com a finalidade de estabelecer ligações entre blocos de polímeros e também de síntese de compostos orgânicos, mostram-se eficazes e promissores (AGUT; TATON; LECOMMANDOUX, 2007; PATRUSHEV; RYBALOVA; SHULTS, 2021).

Pesquisas voltadas ao emprego de uma mistura de solvente orgânicos com água também forneceram bons resultados sintéticos. O Grupo de Estudos Aplicados em Produtos Naturais e Síntese Orgânica (GEAPS), ligado à Universidade Federal do Espírito Santo – Campus Alegre (UFES), obteve sucesso na síntese de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos por meio da cicloadição empregando mistura de solvente orgânico e água. A utilização do sistema CuSO_4 /ascorbato de sódio e uma mistura entre álcool *tert*-butílico e água levou a obtenção destes compostos com rendimentos satisfatórios (COSTA *et al.*, 2020). Além disso, Lee *et al.* (2006) estudaram a possibilidade do uso de diclorometano como co-solvente em



reações com baixos rendimentos e/ou que ocorrem na ausência de uma mistura de solventes e observaram que sua aplicação foi bem sucedida. A partir disso, resultados promissores foram apontados por Lima *et al.* (2022) ao averiguar o emprego deste reagente em reações sintéticas.

Com isso, ressalta-se que a escolha do solvente está relacionada a diversos fatores, como fonte do catalisador, a natureza dos demais reagentes, entre outros (SINGH; CHOWDHURY; KOLEY, 2016). A Tabela 1 contém alguns estudos acerca de reações CuAAC com diferentes fontes de catalisador, especificamente de cobre, e os solventes mais utilizados.

Tabela 1 – Alguns exemplos de catalisadores e solventes empregados em reações CuAAC.

Fonte Catalítica	Agente redutor	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
CuI	-	Água	t.a.	15-30	52-92
CuI	-	THF	t.a.	16	75-99
CuSO ₄	Asc. sódio	Água/ <i>tert</i> -BuOH	t.a.	12-24	82-94
CuSO ₄	Asc. sódio	Água/CH ₂ Cl ₂	t.a.	24	80-98
Cu(OAc) ₂	-	<i>tert</i> -BuOH	t.a.	<3	76-99
Cu(0)/Cu ₂ O	Asc. sódio	Água/CH ₂ Cl ₂	t.a.	2-17	11-90
Cu/C	-	Dioxano	60	>1	94-97
TRGO/Cu ₂ O	-	THF/Tolueno	40	48	80-99
CuBr.SMe ₂	-	DMSO	t.a.	24	98

t.a. – temperatura ambiente; THF – tetraidrofurano; Asc – ascorbato; BuOH – butan-1-ol; CH₂Cl₂ – diclorometano; TRGO/Cu₂O – Cobre catalítico depositado sobre nanofolhas de grafeno; DMSO – dimetilsulfóxido; FONTE: Freitas *et al.* (2011) adaptado.

5. CATALISADORES UTILIZADOS NO PROCESSO CuAAC

A descoberta e otimização de metodologias que exploram catalisadores homogêneos/heterogêneos são fundamentais para o desenvolvimento da síntese orgânica e produção de novas moléculas (CHANUSSOT *et al.*, 2021). Nesse sentido, vários catalisadores têm sido empregados com sucesso para a obtenção de novos produtos de forma rápida, em melhores condições e com elevados rendimentos (KALRA *et al.*, 2021; VILÉ *et al.*, 2022).



Como visto nos tópicos anteriores, o cobre (I) é amplamente empregado na síntese de 1,2,3-triazóis. Diversas fontes são utilizadas para disponibilizar essa espécie catalítica no sistema reacional. Os sais inorgânicos de iodo, bromo, cloro ou acetato de cobre também têm sido frequentemente reportados (FREITAS *et al.*, 2011). Dentre esses sais, o uso de brometo e acetato é mais eficaz, uma vez que os íons iodo e cloro podem atuar como ligante no metal, promovendo a obtenção de complexos polinucleares e influenciando o ciclo catalítico (FREITAS *et al.*, 2011; KALRA *et al.*, 2021). Adicionalmente, outros estudos reportam fontes alternativas de cobre (I) ao meio reacional, como pode ser observado na Tabela 1. O uso de cobre metálico Cu(0), nanoesferas de Cu(I) impregnadas em carvão ativado heterogêneo (Cu(0)/C) e em óxido cuproso (Cu(0)/Cu₂O), cobre depositado sobre nanofolhas de grafeno e vários complexos cuprosos também vem sendo utilizados (APPUKUTTAN *et al.*, 2004; LIPSHUTZ; TAFT, 2006; MOLTENI *et al.*, 2006; NIA *et al.*, 2014; PACHÓN; MAARSEVEEN; ROTHENBERG, 2005; RODRIGUES *et al.*, 2017; WAN *et al.*, 2006).

Os catalisadores de um único átomo (CUAs) surgiram como uma nova classe de catalisadores com atividades extremamente eficientes em inúmeras reações eletroanalíticas (SEBEST *et al.*, 2018). Dessa forma, outros metais puderam ser explorados, surgindo como alternativas interessantes no processo de cicloadição. Zhang *et al.* (2005) apontam para o uso de complexos de rutênio (II) como catalisador nas reações CuAAC, apresentando resultados satisfatórios. Além do Ru(II), o uso de prata (I) como agente catalítico, utilizando sais como carbonato e cloreto de prata como fonte direta desses íons, também é reportado (AYOUCHIA *et al.*, 2020; SULTANA *et al.*, 2019).

Em contrapartida, outros estudos demonstram que o emprego de Zinco (II), na presença de uma base, catalisa a cicloadição envolvida na formação dos 1,2,3-triazóis. Nesse caso, essa base é importante para formação do acetileto de zinco, etapa fundamental na cicloadição mencionada anteriormente, resultando, neste caso, na obtenção exclusiva de 1,2,3-triazóis-1,5-dissubstituídos (KALRA *et al.*, 2021; SMITH; GREANEY, 2013). Adicionalmente, Rasolofonjatovo *et al.* (2013) reportaram o emprego de complexos de irídio (II). Esse catalisador é capaz de promover a cicloadição 1,3-dipolar entre azidas e bromoalquinos formando bromotriazóis-1,5-dissubstituídos. Todas as condições, tempo de reação, rendimento e solventes utilizados nessas reações estão dispostos na Tabela 2.



Tabela 2 – Metais alternativos utilizados como agentes catalíticos em reações de cicloadição entre alquinos terminais e azidas orgânicas.

Metal	Fonte Catalítica	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
Ru(II)	CpRuCl(PPh ₃) ₂	Benzeno/Dioxano	60-80	2	80-94
Ag(I)	AgCl	H ₂ O	t.a.	24	81-94
Ag(I)	Ag ₂ CO ₃	H ₂ O/CPyCl	t.a.	2	98
Zn(II)	ZnEt ₂	THF/Tolueno	t.a.	18	49-75
Ir(II)	[IrOMe] ₂	CH ₂ Cl ₂	25	15	61

H₂O – água; t.a. – temperatura ambiente; CPyCl – cloreto de cetilpirimidíneo; THF – Tetraidrofurano; CH₂-Cl₂ – diclorometano; FONTE: Os autores.

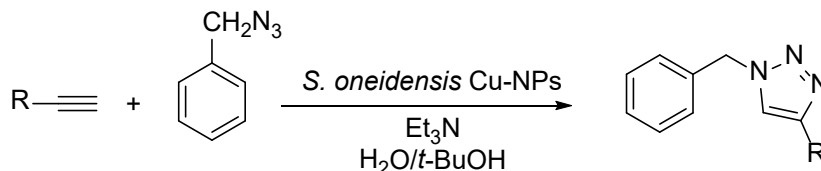
Metais alternativos, como ouro, paládio, níquel, ferro, bem como combinação de núcleos metálicos têm sido também descritas. Destaca-se que, embora cada processo ocorra de maneira distinta, esses metais atuam de forma semelhante ao cobre (I) na formação do acetileno de cobre (I), como descrito no tópico sobre o mecanismo da reação CuAAC (KALRA *et al.*, 2021).

Como último exemplo, mencionam-se metodologias utilizadas nas reações “click” envolvendo a biocatálise. Esse termo compreende o uso de enzimas purificadas, extratos celulares ou microrganismos como catalisadores. Dessa forma, a pesquisa e desenvolvimento de biocatalisadores aplicáveis a química “click” tem avançado suficientemente nas últimas duas décadas, sobretudo em consonância com a “química verde” e o desenvolvimento de metodologias mais sustentáveis (RODRÍGUEZ *et al.*, 2022).

Nesse sentido, Kimber *et al.* (2018) utilizaram a bactéria *Shewanella oneidensis* para reduzir o cobre utilizado no meio reacional. Esse estudo foi conduzido a partir do uso dessa bactéria para obtenção de nanopartículas de cobre. A reação entre azida orgânica e alquino terminal foi conduzida utilizando como solvente H₂O e álcool *tert*-butilico, na presença de trietilamina (Fig. 8).



Figura 8 – Reação CuACC biocatalisada como descrito por Kimber *et al.* (2018).



FONTE: Kimber *et al.*, (2018) adaptado.

6. APLICAÇÕES DA REAÇÃO CuAAC NO CAMPO DA AGROQUÍMICA

A crescente demanda por alimentos decorrente do aumento populacional, tem levado a agricultura moderna a aprimorar as técnicas de manejo e cultivo, a fim de suprir essa necessidade. O uso de defensivos agrícolas, também conhecidos como agroquímicos, é um dos principais métodos empregados atualmente na proteção de culturas, promovendo, desta forma, o aumento da produtividade e qualidade dos alimentos (HUANG *et al.*, 2021). Dentre as classes de agroquímicos mais consumidas mundialmente, estão os fungicidas, inseticidas e herbicidas (BARBOSA, 2004).

Embora exista um vasto número de produtos químicos disponíveis comercialmente para o controle de uma infinidade de pragas agrícolas (fungos patogênicos, insetos, plantas daninhas, entre outros organismos), há uma demanda crescente por novos compostos. Isso está associado ao fato destes organismos desenvolverem, com o passar do tempo, resistência aos produtos devido ao seu uso indiscriminado. Conseqüentemente, estes passam a ser menos efetivos no controle e, muitas vezes, perdem completamente a sua atividade. Assim, devido a maior conscientização da população e pressão exercida pelos órgãos ambientais, as indústrias agroquímicas têm investido cada vez mais em pesquisas visando o desenvolvimento de substâncias mais eficientes no controle de pragas agrícolas, que apresentem maior seletividade e que causem menor impacto ambiental (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012; CHRISTOFFOLETI *et al.*, 2006; SILVA, 2017; SPARKS; LORSBACH, 2017).

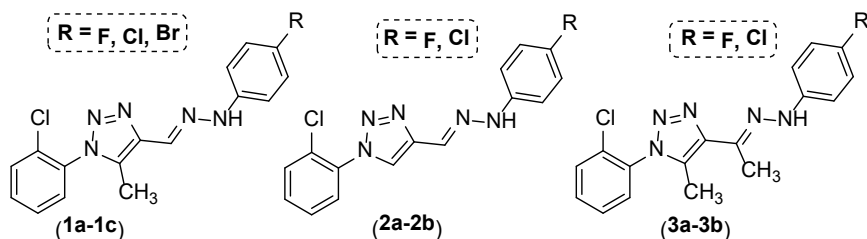
Dentro desse contexto, na pesquisa e desenvolvimento de novos agroquímicos, os compostos contendo fragmentos 1,2,3-triazólicos são de grande relevância, pois apresentam importantes atividades biológicas, incluindo herbicida,



inseticida, fungicida, entre outras. Outro fato interessante relacionado ao fragmento 1,2,3-triazólico, é que o mesmo pode ser empregado em estratégias de combinação de duas substâncias bioativas (hibridação molecular) a fim de potencializar suas atividades. A reação CuAAC é a metodologia usual empregada em estratégias de hibridação molecular (HUANG *et al.*, 2021; LAMBERTH, 2013; ROSADO-SOLANO, 2019). Considerando esses fatos, diversos grupos de pesquisas vêm utilizando a reação “click” para a síntese de compostos 1,2,3-triazólicos, objetivando desenvolver novos agroquímicos mais eficientes no controle de pragas agrícolas.

Chen *et al.* (2020) sintetizaram uma série de derivados 1,2,3-triazólicos da fenil-hidrazona, utilizando como etapa chave da reação a CuAAC. A avaliação *in vitro* da atividade antifúngica dos compostos (Fig. 9) foi realizada na concentração de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ frente à espécie *Fusarium graminearum*, patógeno causador da fusariose no trigo. Os derivados triazólicos identificados como **1a** e **1b** ($EC_{50} = 0,56$ e $0,82 \mu\text{g mL}^{-1}$), **2a** e **2b** ($EC_{50} = 0,62$ e $1,06 \mu\text{g mL}^{-1}$) e **3a** ($EC_{50} = 0,83 \mu\text{g mL}^{-1}$) foram os mais ativos dentre os compostos avaliados. Todavia, apresentaram menor eficiência quando comparado ao fungicida carbendazim ($EC_{50} = 0,51 \mu\text{g mL}^{-1}$). Já os compostos **1c** ($EC_{50} = 0,29 \mu\text{g mL}^{-1}$) e **3b** ($EC_{50} = 0,28 \mu\text{g mL}^{-1}$) apresentaram atividade superior ao fungicida comercial. Posteriormente, considerando a atividade promissora apresentada para a fenil-hidrazona **3b**, foi realizada a avaliação *in vivo* da sua atividade protetora contra a fusariose no trigo. De acordo com os resultados, na concentração de $200 \mu\text{g mL}^{-1}$, o composto **3b** exibiu percentual de proteção de 80,6% contra a doença fúngica, sendo considerado, deste modo, um possível candidato a ser explorado futuramente na busca por novos fungicidas para o controle da fusariose do trigo.

Figura 9 – Derivados triazólicos da fenil-hidrazona.

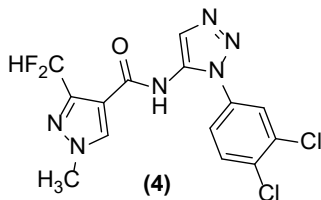


FONTE: Chen *et al.* (2020) adaptado.



Os derivados carboxamida são inibidores da enzima succinato desidrogenase (ISDH), sendo um alvo molecular importante no desenvolvimento de novos agroquímicos. Assim, objetivando desenvolver novos inibidores de SDH, Yan *et al.* (2019) utilizaram a reação “click” para a síntese de quarenta e dois derivados triazólicos carboxamida e avaliaram o seu potencial antifúngico contra diferentes espécies fitopatogênicas. Os ensaios biológicos foram realizados na concentração de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ e como controle positivo foi utilizado a boscalida (fungicida comercial). Entre os derivados avaliados, o composto **4** (Fig. 10) destacou-se por apresentar melhor atividade antifúngica contra as espécies *Sclerotinia sclerotiorum* ($EC_{50} = 1,08 \mu\text{g mL}^{-1}$), *Botrytis cinerea* ($EC_{50} = 8,75 \mu\text{g mL}^{-1}$) e *Rhizoctonia cerealis* ($EC_{50} = 1,67 \mu\text{g mL}^{-1}$). Ainda, quando avaliado frente a espécie *Gaeumannomyces graminis* a eficiência de **4** ($EC_{50} = 5,30 \mu\text{g mL}^{-1}$) foi superior ao fungicida comercial ($EC_{50} = 22,3 \mu\text{g mL}^{-1}$). Em vista dos bons resultados apresentados, foi avaliada também a sua atividade *in vivo* na concentração de $200 \mu\text{g mL}^{-1}$. Segundo os resultados, o composto **4** inibiu consideravelmente as infecções nas folhas de repolho (percentual de inibição de 64%), pepino (percentual de inibição de 62%) e de trigo (percentual de inibição de 83%) causadas pelos fungos *S. sclerotiorum*, *B. cinerea* e *B. graminis*, respectivamente. Além disso, no teste *in vitro* para avaliação da atividade ISDH, o derivado **4** apresentou atividade inibitória ($IC_{50} = 42,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) comparável à boscalida ($IC_{50} = 38 \mu\text{mol L}^{-1}$). Logo, sugere-se que esta substância pode ser utilizada como estrutura modelo para o desenvolvimento de um novo ISDH, podendo ser obtida com sucesso a partir da reação “click”.

Figura 10 – Derivado triazólico carboxamida **4**.



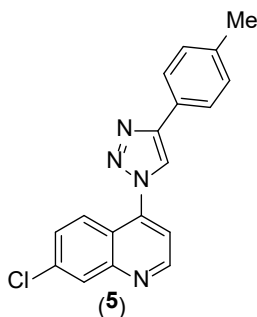
FONTE: Yan *et al.* (2019) adaptado.

Investigações conduzidas por Rosado-Solano *et al.* (2019) resultaram na síntese de novos derivados da quinolina contendo o fragmento 1,2,3-triazólico. Neste trabalho, a combinação dos fragmentos triazólico e quinolina foi planejada



com o intuito de potencializar a atividade dos derivados híbridos, uma vez que ambos fragmentos apresentam propriedades inseticida. Essas substâncias tiveram a atividade inseticida avaliada contra a *Spodoptera frugiperda* (lagarta do milho ou lagarta do cartucho), uma das principais pragas que acometem a cultura do milho, causando perdas significativas de sua produção. De acordo com os resultados do ensaio biológico, o derivado mais ativo, composto **5** (Fig. 11), apresentou $LD_{50} = 0,65 \text{ mg g}^{-1}$ do inseto. Entretanto, sua atividade foi inferior quando comparado ao inseticida comercial metomil ($LD_{50} = 0,34 \text{ mg g}^{-1}$ do inseto). Este composto, apesar de ter apresentado atividade inferior ao produto comercial, não deixa de ser interessante do ponto de vista científico, uma vez que pode ser alvo de estudos que visam realizar modificações estruturais a fim de melhorar sua atividade.

Figura 11 – Derivado da quinolina **5** contendo o fragmento 1,2,3-triazólico.



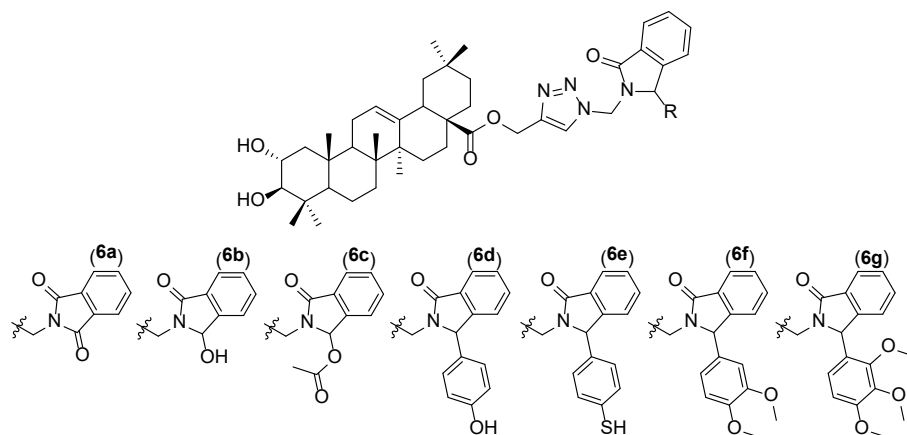
FONTE: Rosado-Solano *et al.* (2019) adaptado.

Como último exemplo de aplicação da química “click” na agroquímica, cita-se a pesquisa desenvolvida por Nejma *et al.* (2018). Neste trabalho, o ácido maslínico (AM), isolado dos extratos da *Olea europaea*, foi utilizado como material de partida na semi-síntese de derivados 1,2,3-triazólicos **6a-6g** (Fig. 12). A reação de CuAAC entre o alquino-AM e diferentes azidas ftalimidadas resultou na obtenção de sete derivados. A atividade fitotóxica de **6a-6g** foi avaliada na concentração de $500 \mu\text{g mL}^{-1}$, utilizando como parâmetro o percentual de inibição da germinação de sementes da planta *Lactuca sativa* L. Todos os derivados avaliados apresentaram significativa atividade herbicida, inibindo em 92% a 100% a germinação de sementes de *L. sativa*. Segundo os autores, essa elevada atividade fitotóxica pode



estar relacionada à presença do fragmento 1,2,3-triazólico na estrutura de seus compostos.

Figura 12 – Estrutura dos derivados do ácido maslínico contendo o fragmento 1,2,3-triazólico.



FONTE: Nejma *et al.* (2018) adaptado.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese orgânica explora constantemente compostos heterocíclicos bioativos, em especial aqueles contendo o anel 1,2,3-triazólico. Esses compostos nitrogenados apresentam grande aplicabilidade e podem ser facilmente obtidos por diversas metodologias. Dentre estas, destaca-se principalmente a cicloadição 1,3-dipolar entre um alcino terminal e uma azida orgânica catalisada por Cu(I), inserida no conceito de *Click Chemistry*, altamente eficiente e levando a obtenção de produtos com rendimentos satisfatórios, como demonstrado no presente trabalho. A reação CuAAC encontrou aplicações em diversas áreas, incluindo na busca por novos materiais, química de polímeros, agroquímica e, ainda, nas ciências farmacêuticas.

As reações “click” podem ser otimizadas de diversas maneiras. Estudos acerca de alterações na temperatura, na escolha do catalisador, na escolha de solventes, na adição de bases ao meio reacional são algumas possibilidades que



potencializam o emprego dessa reação. As reações CuAAC apresentam bons rendimentos em meio aquoso, com solventes orgânicos e até mesmo com uma mistura de solventes, sendo a junção de etanol e água uma das mais relatadas, especialmente na presença de CuSO_4 e ascorbato de sódio.

A reação CuAAC possui importantes características, tais como sua praticidade, curtos tempos de reação, rendimentos elevados e elevada seletividade do processo, tornando seu uso atrativo. Com isso, esta importante transformação pode ser empregada para síntese de compostos com diferentes finalidades, como os derivados 1,2,3-triazólicos bioativos descritos no presente trabalho.

8. AGRADECIMENTOS

O presente capítulo foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, APQ-02957-17) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

AGUT, W.; TATON, D.; LECOMMANDOUX, S. A versatile synthetic approach to polypeptide-based rod-coil block copolymers by click chemistry. **Macromolecules**, v. 40, n. 16, p. 5653-5661, 2007.

APPUKKUTTAN, P. *et al.* A microwave-assisted click chemistry synthesis of 1, 4-disubstituted-1,2,3-triazoles via a copper (I)-catalyzed three-component reaction. **Organic letters**, v. 6, n. 23, p. 4223-4225, 2004.

AYOUCHIA, H. B. *et al.* Deciphering the Mechanism of Silver Catalysis of “Click” Chemistry in Water by Combining Experimental and MEDT Studies. **Catalysts**, v. 10, n. 9, p. 956-978, 2020.

BARBOSA, L. C. A. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente**. Viçosa: Editora UFV, 2004. 215p.

BORGATI, T. F. *et al.* Synthesis and phytotoxic activity of 1,2,3-triazole derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 6, p. 953-961, 2013.



BRAIBANTE, M. E.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.

CHANUSSOT, L. *et al.* Open catalyst 2020 (OC20) dataset and community challenges. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 10, p. 6059-6072, 2021.

CHATURVEDI, P. *et al.* Click Chemistry: A new approach for drug discovery. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v. 10, n. 2, p. 111-117, 2011.

CHEN, Y. *et al.* Bioactive-guided structural optimization of 1,2,3-triazole phenylhydrazones as potential fungicides against *Fusarium graminearum*. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 164, p. 26-32, 2020.

CHRISTOFFOLETI, P. J. *et al.* Carfentrazone-ethyl aplicado em pós-emergência para o controle de *Ipomea* spp. e *Commelina benghalensis* na cultura da cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 24, n. 1, p. 83-90, 2006.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. United Kingdom: Oxford University Press, 2001, 1133p.

COSTA, A. V. *et al.* Synthesis of glycerol-derived 4-alkyl-substituted 1,2,3-triazoles and evaluation of their fungicidal, phytotoxic, and antiproliferative activities. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 4, p. 821-832, 2020.

DHEER, D.; SINGH, V.; SHANKAR, R. Medicinal attributes of 1,2,3-triazoles: Current developments. **Bioorganic Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 30-54, 2017.

DUA, R. *et al.* Pharmacological significance of synthetic heterocycles scaffold: a review. **Advances in Biological Research**, v. 5, n. 3, p. 120-144, 2011.

FREITAS, R. P. *et al.* A reação “click” na síntese de 1,2,3-triazóis: aspectos químicos e aplicações. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1791-1804, 2011.

FICHTALI, I. *et al.* Synthesis, characterization and antimicrobial activity of novel benzophenone derived 1, 2, 3-triazoles. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1633-1641, 2016.

GAZOLLA, P. A. R. *et al.* Síntese e avaliação da atividade citotóxica de derivados do eugenol contendo núcleos 1,2,3-triazólicos. **Química Nova**, v. 41, n. 5, p. 497-506, 2018.



GONZALEZ, S. D. Well-defined copper(I) complexes for Click azide–alkyne cycloaddition reactions: one Click beyond. **Catalysis Science and Technology**, v.1, n. 2, p. 166-178, 2011.

GUANTAI, E. M. *et al.* Design, synthesis and in vitro antimalarial evaluation of triazole-linked chalcone and dienone hybrid compounds. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 18, n. 23, p. 8243-8256, 2010.

HÉRON, J.; BALCELLS, D. Concerted cycloaddition mechanism in the CuAAC reaction catalyzed by 1,8-naphthyridine dicopper complexes. **ACS Catalysis**, v. 12, n. 8, p. 4744-4753, 2022.

HIMO, F. *et al.* Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 1, p. 210-216, 2005.

HOU, J. *et al.* The impact of click chemistry in medicinal chemistry. **Expert Opinion on Drug Discovery**, v. 7, n. 6, p. 489-501, 2012.

HUANG, X. *et al.* Rational optimization of 1,2,3-triazole-tailored carbazoles as prospective antibacterial alternatives with significant in vivo control efficiency and unique mode of action. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 69, n. 16, p. 4615-4627, 2021.

KALRA, P. *et al.* Metals as “Click” catalysts for alkyne-azide cycloaddition reactions: An overview. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 944, p. 121846-121874, 2021.

KIMBER, R. *et al.* Biosynthesis and characterization of copper nanoparticles using *Shewanella oneidensis*: application for click chemistry. **Small**, v. 14, n. 10, p. 1703145, 2018.

KOLB, H. C.; SHARPLESS, K. B. The growing impact of click chemistry on drug discovery. **Drug Discovery Today**, v. 8, n. 24, p. 1128-1137, 2003.

KOLB, H. C.; SHARPLESS, K. B.; FINN, M. G. Click Chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2004-2021, 2001.

LAMBERTH, C. Heterocyclic chemistry in crop protection. **Pest Management Science**, v. 69, n. 10, p. 1106-1114, 2013.



LEE, B. *et al.* A new solvent system for efficient synthesis of 1,2,3-triazoles. **Tetrahedron Letters**, v. 47, n. 29, p. 5105-5109, 2006.

LIANG, L.; ASTRUC, D. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) “click” reaction and its applications: An overview. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 23-24, p. 2933-2945, 2011.

LIMA, A. M. A. *et al.* Synthesis of eugenol-fluorinated triazole derivatives and evaluation of their fungicidal activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 10, 1200-1210, p. 1-11, 2022.

LIPSHUTZ, B. H.; TAFT, B. R. Heterogeneous copper-in-charcoal-catalyzed click chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 48, p. 8235-8238, 2006.

MATHEW, P.; SASIDHARAN, D.; RAKESH, N. P. Copper(I) stabilized on *N,N'*-methylene bis-acrylamide cross linked polyvinylpyrrolidone: An efficient reusable catalyst for click synthesis of 1,2,3-triazoles in water. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 34, n. 7, p. e5642, 2020.

MELDAL, M.; TORNØE, C. W. Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. **Chemical Review**, v. 108, n. 8, p. 2952-3015, 2008.

MELO, J. O. F. *et al.* Heterociclos 1,2,3-triazólicos: Histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 569-579, 2006.

MOGHADDAM, F. M. *et al.* Immobilization of copper ions onto α -amidotriazole-functionalized magnetic nanoparticles and their application in the synthesis of triazole derivatives in water. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 488-493, 2016.

MOLTENI, G. *et al.* Cu/Cu-oxide nanoparticles as catalyst in the “click” azide-alkyne cycloaddition. **New Journal of Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1137-1139, 2006.

MOSES, J. E.; MOORHOUSE, A. D. The growing applications of click chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 8, p. 1249-1262, 2007.

NEJMA, A. B. *et al.* Design and semisynthesis of new herbicide as 1,2,3-triazole derivatives of the natural maslinic acid. **Steroids**, v. 138, p. 102-107, 2018.



NIA, A. S. *et al.* Click chemistry promoted by graphene supported copper nanomaterials. **Chemical Communications**, v. 50, n. 97, p. 15374-15377, 2014.

PACHÓN, L. D.; MAARSEVEEN, J. H. V.; ROTHENBERG, G. Click chemistry: copper clusters catalyse the cycloaddition of azides with terminal alkynes. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 347, n. 6, p. 811-815, 2005.

PATRUSHEV, S. S.; RYBALOVA, T. V.; SHULTS, E. E. Synthetic transformations of sesquiterpene lactones. Controllable synthesis of 11,13-dihydroisoolantolactone azides and 13-(1,2,3-triazolyl) eudesmanolides based on sesquiterpene lactones. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 57, n. 11, p. 1116-1129, 2021.

PELLISSIER, H. Asymmetric 1,3-dipolar cycloadditions. **Tetrahedron**, v.63, n.16, p. 3235-3285, 2007.

PENIDO, R. G.; NUNES, R. C.; SANTOS, E. N. dos. Solventes sustentáveis para processos químicos. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 3, p. 537-551, 2022.

RAO, N. R. *et al.* Green synthesis of biologically active heterocycles of medicinal importance: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 4, p. 3315-3358, 2021.

RASOLOFONJATOVO, E. *et al.* Iridium-catalyzed cycloaddition of azides and 1-bromoalkynes at room temperature. **Organic Letters**, v. 15, n. 18, p. 4698-4701, 2013.

REIS, R. C. N. dos *et al.* Potenciais aplicações medicinais de compostos 1,2,3-triazólicos: Uma revisão. **HU Revista**, v. 48, p. 1-15, 2022.

RODRIGUES, T. S. *et al.* Cu₂O spheres as an efficient source of catalytic Cu(I) species for performing azide-alkyne click reactions. **Tetrahedron Letters**, v. 58, n. 6, p. 590-595, 2017.

RODRÍGUEZ, D. F. *et al.* Bio-click chemistry: a bridge between biocatalysis and click chemistry. **RSC Advances**, v. 12, n. 4, p. 1932-1949, 2022.

ROSADO-SOLANO, D. N. *et al.* Synthesis, biological evaluation and *in silico* computational studies of 7-chloro-4-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)quinoline derivatives. Search for new controlling agents against *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) larvae. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 33, p. 9210-9219, 2019.



ROSTOVTSEV, V. V. *et al.* A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-Catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2596-2599, 2002.

SCHULZE, B.; SCHUBERT, U. S. Beyond click chemistry-supramolecular interactions of 1,2,3-triazoles. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 8, p. 2522-2571, 2014.

SEBEST, F. *et al.* Thermal azide–alkene cycloaddition reactions: straightforward multi-gram access to 2-1, 2, 3-triazolines in deep eutectic solvents. **Green Chemistry**, v. 20, n. 17, p. 4023-4035, 2018.

SILVA, F. C. da *et al.* Synthesis, HIV-RT inhibitory activity and SAR of 1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazole derivatives of carbohydrates. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 44, n.1, p. 373-383, 2009.

SILVA, W. B. da. Os riscos no uso indiscriminado de agrotóxicos: uma contaminação invisível. **INTESA – Informativo Técnico do Semiárido (Pombal-PB)**, v. 11, n. 1, p.52-66, 2017.

SILVA JR, E. N. da *et al.* Naphthoquinoidal [1,2,3]-triazole, a new structural moiety active against *Trypanosoma cruzi*. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 1774-1780, 2008.

SINGH, M. S.; CHOWDHURY, S.; KOLEY, S. Advances of azide-alkyne cycloaddition-click chemistry over the recent decade. **Tetrahedron Letters**, v. 72, n. 35, p. 5257-5283, 2016.

SMITH, C. D.; GREANEY, M. F. Zinc mediated azide–alkyne ligation to 1,5- and 1,4,5-substituted 1,2,3-triazoles. **Organic letters**, v. 15, n. 18, p. 4826-4829, 2013.

SPARKS, T. C.; LORSBACH, B. A. Perspectives on the agrochemical industry and agrochemical discovery. **Pest Management Science**, v. 74, n. 4, p. 672-677, 2017.

SULTANA, J. *et al.* Ag₂CO₃-catalyzed cycloaddition of organic azides onto terminal alkynes: A green and sustainable protocol accelerated by aqueous micelles of CPyCl. **Tetrahedron Letters**, v. 60, n. 16, p. 1117-1121, 2019.

TAJBAKSH, M.; NAIMI-JAMAL, M. R. Copperdoped functionalized β -cyclodextrin as an efficient green nanocatalyst for synthesis of 1,2,3-triazoles in water. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1-13, 2022.



TEIXEIRA, R. R. *et al.* Synthesis and leishmanicidal activity of eugenol derivatives bearing 1,2,3-triazole functionalities. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 146, p. 274-286, 2018.

VILÉ, G. *et al.* Azide-alkyne click chemistry over a heterogeneous copper-based single-atom catalyst. **ACS Catalysis**, v. 12, n. 5, p. 2947-2958, 2022.

WAN, Q. *et al.* A potentially valuable advance in the synthesis of carbohydrate-based anticancer vaccines through extended cycloaddition chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 71, n. 21, p. 8244-8249, 2006.

WANG, C. *et al.* Metal-catalyzed azide-alkyne “click” reactions: Mechanistic overview and recent trends. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 316, n. 20, p. 1-20, 2016.

WORRELL, B.T.; MALIK, J.A.; FOKIN, V. V. Direct evidence of a dinuclear copper intermediate in Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloadditions. **Science**, v. 340, n. 6131, p. 457-460, 2013.

YAN, W. *et al.* Design, synthesis, and antifungal activity of carboxamide derivatives possessing 1,2,3-triazole as potential succinate dehydrogenase inhibitors. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 156, p. 160-169, 2019.

YANG, W. *et al.* Effects of introducing theanine or glutamic acid core to tralopyril on systemicity and insecticidal activity. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 141, p. 29-40, 2017.

YOSHIDA, Y.; TAKIZAWA, S.; SASAI, H. Design and synthesis of spiro bis(1,2,3-triazolium) salts as chiral ionic liquids. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 23, n. 11-12, p. 843-851, 2012.

ZHANG, L. *et al.* Ruthenium-catalyzed cycloaddition of alkynes and organic azides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 46, p. 15998-15999, 2005.



PPGAQ-CCENS-UFES

**Programa de Pós-Graduação em Agroquímica
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde
Universidade Federal do Espírito Santo**

