

## RELATÓRIO CIENTÍFICO

**1. Título do Projeto:** Instituto Nacional de Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA)

**2. Pesquisador responsável:** Celio Pasquini

**3. Instituição sede do projeto:** Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

**4. Equipe de pesquisa:** A equipe de pesquisadores do INCTAA e suas respectivas instituições está detalhada no **APÊNDICE I** deste relatório. Recentemente, o Comitê Gestor do instituto solicitou aos seus pesquisadores que manifestassem seu desejo de continuar atuando no INCTAA. Vários pesquisadores, aposentaram e mesmo faleceram recentemente, outros assumiram outros compromissos prioritários concordando voluntariamente com seu desligamento do corpo de pesquisadores do INCTAA. Assim, o instituto conta atualmente com 51 pesquisadores nacionais e 10 pesquisadores colaboradores internacionais efetivos.

**5. Processos:** FAPESP - 2014/50951-4 e CNPq - 465768/2014-8

**6. Período de vigência do projeto:** 01/07/2017 a 30/06/2023.

**7. Período:** 01/julho/2021 – 30/junho/2022

Campinas 30 de junho de 2022



Prof. Celio Pasquini

Coordenador do INCTAA

## **8. Resumo do projeto:**

O Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) foi estabelecido em julho de 2009, quando realizou seu primeiro workshop geral e elegeu as linhas e objetivos específicos iniciais que deram início às suas atividades. Sua proposta pressupõe a atuação no sentido de atender as demandas por ciência e tecnologias analíticas emanadas dos mais diversos setores da sociedade tanto público como privado além da sua atuação no desenvolvimento científico fundamental. A composição dos pesquisadores membros do INCTAA reflete a participação de diversos destes setores, o que permite a identificação dos problemas e a elaboração suas soluções, que são transferidas, na maioria das vezes, direta e rapidamente, fornecendo os meios para solucionar problemas analíticos relevantes para o país.

As Ciências e Tecnologias Analíticas constituem uma área multidisciplinar que permeia diversos temas de interesse nacional. O INCTAA apoia a iniciativa de seus membros em atuar em qualquer área multidisciplinar buscando sempre a atuação em grupo. As principais áreas de atuação do INCTAA são:

- **Instrumentação Analítica**
- **Valorização de Produtos Agropecuários**
- **Ambiental**
- **Forense**

### **Missão:**

O Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) visa, dentro de uma abordagem contemporânea inter e multidisciplinar, a desencadear ações sinérgicas que levam ao avanço científico e à inovação da tecnologia, da instrumentação e dos métodos analíticos para enfrentar os desafios atuais que se impõem nas mais diversas áreas do conhecimento e de interesse ao desenvolvimento econômico e social do Brasil.

Informações sobre a atuação do INCTAA podem ser encontradas na homepage do instituto (<https://www.inctaa.org>).

## 9. Realizações no período

Este relatório descreve as principais atividades e resultados alcançados pelos pesquisadores do Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) no decorrer do período de 01 de junho de 2021 a 30 de junho de 2022.

Muitas destas atividades e resultados ainda não originaram publicações, uma vez que, como é de conhecimento de qualquer pesquisador, o processo é lento e deverá gerar artigos apenas no próximo período. No entanto, elas são representativas dos avanços conseguidos pelos pesquisadores do INCTAA no período a que se refere este relatório demonstrando o nível de atividade possível de ser alcançado.

Durante a maior parte do período, as atividades de pesquisa presenciais necessárias à realização dos projetos em andamento foram prejudicadas pelas restrições impostas pela pandemia da Covid-19. Somente a partir do segundo bimestre de 2022 as atividades presenciais puderam ser retomadas, mesmo assim de forma parcial.

Assim, embora os pesquisadores do INCTAA tenham se esforçado para manter o nível mínimo de atividades e de geração de resultados, estas não puderam atingir os patamares anteriores à pandemia.

O relatório adota a **formatação solicitada pela FAPESP** (<https://fapesp.br/14194/formato-para-os-relatorios-cientificos-anuais-e-final-auxilio-a-pesquisa-projeto-tematico>) e foi **redigido de forma a contemplar as críticas e recomendações do assessor externo** exaradas após a análise do relatório anterior.

Desta forma, o detalhamento sobre as atividades desenvolvidas pelos pesquisadores do INCTAA e seus resultados foram incluídos como **APÊNDICES** a este relatório. Nestes apêndices podem ser também encontradas as informações solicitadas pelo assessor externo sobre o desenvolvimento em rede dos temas de pesquisa e sobre as contribuições de cada um dos pesquisadores do INCTAA neles envolvidos.

Em termos numéricos, os pesquisadores do INCTAA produziram no período 69 artigos publicados em revistas indexadas.

Além dos artigos publicados os pesquisadores do INCTAA apresentaram 11 trabalhos em congressos internacionais, 12 e congressos nacionais. Tiveram 01 patente concedida e solicitaram mais uma. Produziram 08 capítulos de livros e publicaram 01 livro.

Na formação de pessoal, os pesquisadores do INCTAA orientaram 15 mestrados e 11 doutorados, defendidos no período a que se refere este relatório.

Os avanços mais relevantes associados à missão do INCTAA no período são apresentados a seguir.

## ***9.1. Atividades desenvolvidas e resultados obtidos no âmbito da temática ambiental, voltadas para os projetos de água de reuso, contaminantes emergentes e microplásticos.***

### ***9.1.1. Água de reuso***

O INCTAA desenvolve pesquisa em colaboração com a SANASA – Campinas sobre tema relevante relacionado à água de reuso, visando verificar a eficiência de estações de tratamento que visam reciclar efluentes e certificar a qualidade deste produto para o consumo humano. Assim, os resultados da atuação dos pesquisadores do INCTAA colaboram com as medidas futuras de enfrentamento da insegurança do abastecimento hídrico, antecipada pela forma irracional com a qual os recursos hídricos têm sido explorados.

A água de reuso pode ser obtida por meio de estações que utilizam sistemas avançados de tratamento de esgoto, como por exemplo, as que empregam os biorreatores à membrana (MBR) em seus processos.

O objetivo do projeto é centrado no desenvolvimento de pesquisas em cooperação com a SANASA para a produção de água de reuso potável da EPAR-Capivari II que opera com a tecnologia de Biorreatores de Membranas de Ultrafiltração (MBR) e tem em sequência uma estação piloto que permite realizar o polimento por diferentes processos, incluindo a osmose reversa, UV/peróxido e carvão ativado.

As principais metas compreendem: (i) Priorização de contaminantes emergentes a serem monitorados em efluentes de ETE baseados em dados de consumo; (ii) Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de contaminantes de preocupação emergente a nível de ng/L usando a cromatografia bidimensional associada a espectrometria de massas sequencial; (iii) Avaliar a presença dos CE selecionados e selecionar possíveis marcadores; (iv) Comparar a ocorrência de CE em outras ETE da cidade de Campinas; (v) Avaliar a concentração dos CE no efluente (calculado x determinado) e realizar uma avaliação de risco; (vi) Avaliar os diferentes processos da estação piloto de forma individual ou em combinação (osmose reversa, peróxido de hidrogênio, UV, e carvão ativado na remoção de compostos recalcitrantes (marcadores) e (vii) Selecionar a melhor combinação e avaliar a qualidade do efluente tratado pelo processo mediante análise da água, incluindo ensaios de atividades antimicrobiana, atividade estrogênica, presença de vírus, bactérias e protozoários e ensaios toxicológicos com microalgas.

O grupo de pesquisadores se organizou no período e focalizou os trabalhos nos seguintes pontos:

- Monitoramento de compostos químicos, definidos anteriormente como moléculas marcadoras, incluindo fármacos e pesticidas;
- Validação dos métodos e desenvolvimento de outros para ampliar os compostos previamente selecionados;
- Caracterização e avaliação do carvão ativado na sorção de compostos modelos;
- Ensaios microbiológicos visando a determinação de protozoários;

- Avaliação de qualidade do efluente tratado pelo processo mediante análise microbiológica da água através da contagem de bactérias heterotróficas indicadores, análise de bactérias resistentes aos antibióticos, genes de resistência aos antibióticos e presença de vírus.
- Ensaio de toxicidade e atividade estrogênica.
- Avaliação da qualidade do efluente tratado segundo a portaria de potabilidade.
- Caracterização físico-química dos efluentes pós MBR e efluente polido (cor aparente, turbidez, condutividade, DBO, DQO, fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitrogênio K total, nitrato, nitrito, sólidos totais, sólidos dissolvidos totais, sólidos suspensos totais e sólidos totais).

Os resultados obtidos até o momento evidenciam que o processo multibarreiras leva a um efluente de melhor qualidade, tanto considerando a remoção de contaminantes de preocupação emergentes recalcitrantes, como remoção de micro-organismos patogênicos. Nas próximas etapas serão realizadas novas coletas com a participação de todos os pesquisadores com a expectativa de até o final do ano se ter dados suficientes para demonstrar que o reuso potável direto seja possível na EPAR usando os processos de polimento da estação piloto.

O **APÊNDICE II** deste relatório detalha os resultados obtidos no período dentro deste tema e permite observar a atuação em rede dos pesquisadores do INCTAA e em conjunto com aqueles externos ao instituto no seu desenvolvimento.

### **9.1.2. Contaminantes emergentes e microplásticos**

Outro tema de pesquisa em desenvolvimento pelos pesquisadores do INCTAA associa-se ao estudo dos compostos emergentes e microplásticos em amostras ambientais.

A proposta consiste na realização de um trabalho de avaliação de contaminantes emergentes (CE) e microplásticos (MP) em águas superficiais e em material particulado na atmosfera. No que diz respeito às águas superficiais, está sendo avaliada a presença destes contaminantes nas localidades onde cada pesquisador atua, caracterizando a necessidade de colaboração em rede, avaliando seu impacto ao ecossistema, devido às pressões antrópicas sofridas por estes ambientes.

Os trabalhos com microplásticos em água doce são bastante escassos, principalmente no Brasil, que possui muitos ambientes aquáticos em regiões muito populosas e utilizam desta água para diferentes destinações, inclusive para captação. Este trabalho, avalia a dimensão do possível impacto dos CE e MP nestes corpos hídricos, assim como as possíveis fontes destes compostos, em diferentes regiões do país, considerando principalmente as características de um ambiente tropical como o Brasil e com ecossistemas tão diversos. Os grupos trabalham com um protocolo único de coleta e tratamento de amostra. No caso de MP na atmosfera, o número de trabalhos é muito menor, inclusive no Brasil. Para esta matriz, também são estudadas metodologias de tratamento da amostra para separação de MP, degradação de matéria orgânica e posterior análise, além de coletas em distintos ambientes para verificar a presença e composição destes materiais, e avaliar sua toxicidade.

No período, foram realizadas diversas atividades visando caracterizar as substâncias categorizadas como contaminantes emergentes, bem como os microplásticos.

Além das atividades voltadas explicitamente para os aspectos relacionados ao meio ambiente, a temática dos microplásticos também foi abordada de forma complementar pelo grupo de pesquisadores do Instituto de Química da UNICAMP visando o desenvolvimento de método analítico para identificação rápida de microplásticos em amostras ambientais empregando imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo (HSI-NIR).

A motivação para o desenvolvimento deste método foi gerada pela necessidade dos grupos que atuam na temática ambiental do INCTAA, constituindo um dos muitos exemplos de como a rede de pesquisadores se complementa no âmbito do instituto. O trabalho mencionado no relatório anterior - Vidal, Cristiane, V.; Pasquini, C. A comprehensive and fast microplastics identification based on near-infrared hyperspectral imaging (HSI-NIR) and chemometrics. *Journal of Environmental Pollution*, 285 (2021), 117251. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117251>, está disponibilizado para os demais pesquisadores para acessar os tipos de microplásticos presentes no meio ambiente, permitindo que eles verifiquem a sua relevância na adsorção e transporte de contaminantes emergentes nos diversos ecossistemas.

O **APÊNDICE III** deste relatório detalha as atividades desenvolvidas pelos pesquisadores do INCTAA dentro da temática do estudo dos compostos emergentes e microplásticos em amostras ambientais.

## **9.2. Atividades desenvolvidas e resultados obtidos no âmbito da temática da estimativa do consumo de drogas ilícitas em cidades brasileiras via análise de esgotos.**

Este tema está sendo desenvolvido pelos pesquisadores do INCTAA com recursos do instituto, complementados com recursos aportados pelo Ministério da Cidadania / CNPq, que demonstrou interesse nos seus resultados em virtude deles servirem para apoiar a elaboração de políticas públicas de combate ao tráfico de drogas e atenção aos seus usuários.

Resíduos de drogas ilícitas usadas pela população surgem no esgoto e servem como biomarcadores para se identificar padrões de consumo. A quantificação da droga inalterada no esgoto, de seus metabólitos e/ou adulterantes permite obter dados de consumo de maneira empírica, não invasiva e em tempo real. Esta estratégia, estabelecida mundialmente como epidemiologia do esgoto (EE) (do inglês, Wastewater-Based Epidemiology), possibilita investigar variações geoespaciais e cenários temporais relacionados às dinâmicas de oferta e uso de drogas. No Brasil, o Distrito Federal tem sido a única região investigada nos últimos 10 anos, período este que serviu para consolidar a estratégia e aprimorá-la para condições regionais. Neste contexto, este projeto busca expandir a EE para outras cidades brasileiras de modo que seja possível: (i) estimar o consumo de cocaína e diferenciar a contribuição das duas principais rotas de administração (Pó e Crack), (ii) estimar o consumo de outras drogas tais como cannabis e anfetaminas, (iii) dimensionar o uso de cocaína em associação a outras

drogas, notadamente o álcool, (iv) mapear o consumo em regiões-alvo e (v) acessar variações temporais no uso de drogas. Para tanto, uma rede de pesquisadores constituída em sua maior parte por membros do INCTAA foi constituída para investigar o consumo de drogas em seis regiões-alvo: Distrito Federal (DF), Porto Alegre (RS), Curitiba (PR), São Carlos (SP), Campinas (SP) e Natal (RN).

Em função das restrições impostas pela pandemia de COVID-19 e pelas recomendações sanitárias vigentes no país, em estados e municípios, o trabalho presencial foi reduzido drasticamente no âmbito das atividades realizadas na Universidade de Brasília e nas demais instituições partícipes deste projeto. Ademais, em virtude disso e de outros episódios envolvendo a disponibilidade de equipamentos, o projeto foi prorrogado por 24 meses junto ao financiador (Ministério da Cidadania / CNPq).

Mesmo assim, algumas atividades puderam ser desenvolvidas para permitir que no próximo período o projeto reassuma seu cronograma original. Segue um resumo das atividades realizadas durante o período a que se refere este relatório.

*Aquisição de equipamentos, reagentes padrões e outros materiais de consumo:* A aquisição de equipamentos e consumíveis foi realizada de forma intermitente, conforme demanda. Tal qual manifestado no período anterior, persistiram problemas relacionados ao mecanismo de pagamento adotado pelo CNPq, por meio de seu cartão BB Pesquisa. Além de equívocos cometidos pelo setor de importações do CNPq.

Apesar do Concentrador de Amostras Multivap 10 (Labtech) ter sido entregue na UnB em janeiro de 2021, ele foi instalado apenas em setembro em função de uma reforma substancial ocorrida na infraestrutura do Laboratório AQQUA da UnB entre março e agosto de 2021. Quanto ao Amostrador Refrigerado Avalanche (Isco), a aquisição foi comprometida por inúmeros erros cometidos pelo Setor de Importações do CNPq em 2020 e 2021. Foi entregue apenas em julho de 2021. Ambos os equipamentos já foram patrimoniados e estão à disposição do grupo.

*Treinamento e validação de métodos analíticos:* Foram otimizados dois métodos de separação cromatográfica, sendo o Método 1 para atender as demandas do exercício de intercalibração laboratorial organizado pelo SCORE (Sewage analysis CORE group — Europe), e o Método 2 contendo os demais analitos de interesse do projeto. A divisão da rotina analítica em dois métodos também contribuiu para reduzir o tempo de cada separação cromatográfica e aumentar a relação sinal/ruído para algumas substâncias importantes, tal como o THC-COOH, metabólito do THC usado para estimar o consumo de cannabis. Considerando que entre 100 e 200 mL de amostra bruta de esgoto são usados para extração dos analitos de interesse, o método analítico apresenta fator de concentração de até 200 vezes, já que produz extratos de 1,0 mL. Acima de 200 vezes, o efeito matriz foi acentuado, ocorrendo perda de sinal analítico.

*Coleta e análise de amostras:* Foi elaborado um protocolo para permitir a coleta de amostras (isoladas em cartuchos de extração em fase sólida) nas diversas localidades e o envio para análise no Distrito Federal.

A extração dos analitos de interesse será realizada por colaboradores do projeto de acordo com protocolo desenvolvido no Grupo AQQUA da Universidade de Brasília, sob supervisão do Prof. Fernando Fabriz Sodré. Todos os materiais necessários serão

fornecidos pelo INCTAA. Após extração, os cartuchos serão enviados ao Prof. Fernando Fabriz Sodré.

O protocolo se baseia na Extração em Fase Sólida (SPE) dos biomarcadores de interesse utilizando cartuchos Strata-X (6cc, 200 mg, Phenomenex). Os cartuchos Strata-X possuem fase polimérica mista contendo propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas. A natureza do modo misto permite máxima seletividade para a extração substâncias ácidas, neutras e básicas, cobrindo assim uma ampla gama de analitos.

Embora as atividades desenvolvidas até o momento não tenham gerado artigos científicos, os pesquisadores envolvidos produziram um capítulo de livro cujo conteúdo difunde a temática da Epidemiologia de Esgoto: Sodré, F. F.; Guedes, A. S. C.; Feitosa, R. S.; Maldaner, A. O. *Epidemiologia baseada no esgoto para estimar o uso de drogas: contribuições da química analítica para a sociedade. In: Paniagua, E. M. S. (Org.). O Ensino e a Pesquisa em Química 3. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021, p. 178-200.*

O **APÊNDICE IV** relata com maior detalhe as atividades desenvolvidas, bem como demonstra o envolvimento e a atuação em rede dos pesquisadores do INCTAA.

### **9.3. Atividades desenvolvidas no âmbito da temática de bioacessibilidade e biodisponibilidade de espécies químicas em alimentos.**

Espécies químicas podem ser essenciais ou tóxicas ao ser humano e ao meio ambiente, mesmo quando presentes em baixas concentrações. Assim, é necessário o desenvolvimento de métodos de análise rápidos, precisos e exatos, com sensibilidade e seletividade necessárias para detectar diretamente os elementos presentes em concentrações muito baixas, em matrizes que podem ser bastante complexas. Entretanto, a determinação do teor total de elementos não pode prever o real benefício dos constituintes essenciais nem o malefício dos constituintes potencialmente tóxicos. Algumas formas químicas podem ser bastante inofensivas ao homem enquanto outras apresentam potencial tóxico extremamente elevado. Por outro lado, são importantes estudos para avaliar a bioacessibilidade do elemento, ou seja, a sua fração solúvel, que efetivamente pode ser absorvida pelo organismo. Outro aspecto é a biodisponibilidade, ou seja, a quantidade do elemento que é efetivamente absorvida pelo organismo para uso das funções fisiológicas ou que será estocada para uso futuro.

O grupo de pesquisadores do INCTAA coordenado pela Profa. Solange Cadore desenvolve pesquisas neste tema, tendo gerado, no período deste relatório, quatro artigos que exemplificam os resultados das atividades neste tema:

Delaqua, D.; Carnier, R.; Cadore, S.; Sanches, V. L.; Berton, R. S.; Corbi, F. C. A.; Coscione, A. R.; In vitro Bioaccessibility and Bioavailability of Selenium in Agronomic Fortified Wheat. *Journal of Food Composition and Analysis*, 105 (2021) 104253-104253. DOI: 10.1016/j.jfca.2021.104253

Gaigher, B.; do Nascimento da Silva, E.; Sanches, V. L.; Milani, R. F.; Galland, F.; Cadore, S.; Grancieri, M.; Pacheco, M. T. B.; Formulations with Microencapsulated Fe-

peptides Improve in vitro Bioaccessibility and Bioavailability. *Current Research in Food Science*, 5 (2022) 687-697. DOI: 10.1016/j.crfs.2022.03.007

Moraes, M. R.; do Nascimento da Silva, E.; Sanches, V. L.; Cadore. S.; Godoy, H. T.; Bioaccessibility of Some Minerals in Infant Formulas. *Journal of Food Science and Technology*, 59 (2022) 2004-2012. DOI: 10.1007/s13197-021-05215-0

Souza, A. O.; Silva, E. N.; Pereira. C. C.; Cadore. S.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A. Characterization of the Bioaccessibility of Minerals from Commercial Breakfast Cereals by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES). *Analytical Letters*, 54 (2021) 2874-2882. DOI: 10.1080/00032719.2021.1899196

Os resultados destes trabalhos apresentam grande relevância ao considerar aspectos nutricionais dos alimentos processados ou naturais, fornecendo subsídios para a elaboração de políticas públicas a serem adotadas ou recomendadas por órgãos oficiais para a elaboração de dietas voltadas, por exemplo, para garantir a qualidade da alimentação infantil.

O **APÊNDICE V** contém mais informações sobre as atividades desenvolvidas pelos pesquisadores do INCTAA neste tema, bem como descreve as responsabilidades de cada um no seu desenvolvimento.

#### **9.4. Atividades desenvolvidas no âmbito da temática de métodos analíticos sensíveis baseados em nanopartículas.**

Esta linha de pesquisa desenvolvida pelos pesquisadores do INCTAA tem como objetivo produzir métodos baseados em QDs (quantum dots) nanoestruturados para detecção amplificada (SEIRA) de biomoléculas; desenvolver fases sólidas acondicionadas com QDs como sensores óticos e estudar modificações de superfície mais sensíveis; sintetizar, caracterizar e aplicar material contendo MOF Ln-MOF@grafeno, produzindo cartuchos, para remediar metais pesados, fármacos e agrotóxicos em águas.

As atividades de pesquisa no período contemplaram o desenvolvimento de método analítico baseado em espectroscopia Raman para a determinação de sulfato por meio de pré-concentração do analito em resina de troca iônica. A determinação de sulfato por Espectroscopia Raman é pouco explorada, devido à baixa sensibilidade (íon pequeno, pouco eficiente no espalhamento de radiação). Entretanto, experimentos preliminares demonstram a viabilidade de se determinar sulfato por Espectroscopia Raman. Adicionalmente, o uso de uma resina de troca aniônica permite a concentração desse analito e resultados preliminares mostram a possibilidade de uma intensificação do sinal em cerca de 20 vezes.

Outros resultados foram obtidos para dentro da linha de estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisadores voltados para o desenvolvimento de métodos analíticos empregando espectroscopia de absorção no infravermelho intensificada por superfície (SEIRA) com uso de *quantum dots* e reflectância total atenuada (ATR) de reflexão única.

Neste estudo foram utilizados pontos quânticos (QDs) de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MSA}$ ) e prata ( $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{MPA}$ ), estabilizados com ácido mercaptosuccínico (MSA) e mercaptopropiônico (MPA), respectivamente, os quais são sintetizados em meio aquoso em síntese one-pot

(diminuindo assim o custo de produção e minimizando danos ambientais), para estudar os efeitos de intensificação de sinal de absorção no infravermelho (IR) de moléculas de corantes orgânicos e o herbicida Atrazina, o qual utilizado para controle de pragas em plantações de milho e cana de açúcar.

Os resultados obtidos mostraram que o QDs de  $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{MPA}$  promove intensificações de sinal relevantes para a atrazina em faixas de concentrações que variaram de 25  $\mu\text{g}/\text{mL}$  até 150  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (Figura 5). Para a Atrazina (ATZ) 150  $\mu\text{g}/\text{mL}$  foram obtidas intensificações de até 15,48 vezes.

Maiores detalhes sobre os resultados obtidos e atuação dos pesquisadores do INCTAA atuando nesta linha de pesquisas podem ser encontrados no **APÊNDICE VI** deste relatório.

### ***9.5. Atividades desenvolvidas no âmbito da temática de valorização de produtos agropecuários***

A linha de Valorização de Produtos Agropecuários permite uma atividade ampla da rede, articulada por um número significativo de pesquisadores do INCTAA pois inclui pesquisadores atuando em unidades da EMBRAPA e em unidades de ensino e pesquisa. A Rede EMBRAPA de Espectroscopia no Infravermelho Próximo, cuja coordenadora é também pesquisadora do INCTAA, é outra frente deste tema de pesquisa que tem propiciado interação entre os pesquisadores da rede, com ações voltadas a formação de técnicos e pesquisadores aptos a operar de forma adequada os equipamentos com conhecimentos quimiométricos para explorar os dados obtidos.

No período foram desenvolvidas atividades pelo grupo de pesquisadores do Instituto de Química da UNICAMP em colaboração com o ITAL-Campinas -SP visando desenvolver um método rápido para a determinação de impurezas em café torrado e moído baseado em imagens hiperespectrais NIR. Os resultados não foram conclusivos e o projeto permanece em desenvolvimento procurado minimizar os efeitos dos pixels de borda na identificação das impurezas em café.

Os grupos de pesquisadores do INCTAA que atuam nas unidades da EMBRAPA de Sete Lagoas-MG e São Carlos-SP, atuaram desenvolvendo modelos multivariados baseados em espectroscopia NIR para a determinação de nove parâmetros de qualidade de rações parra alimentação de peixes. Os nove parâmetros cujos modelos foram criados são importantes para avaliar a qualidade das rações produzidas, permitindo otimizar os custos envolvidos nas atividades de piscicultura. Os modelos serão úteis tanto nas indústrias de fabricação das rações (possibilitando inclusive a avaliação da qualidade da matéria prima utilizada), quanto em laboratórios privados, que executam análises de qualidade para produtores de peixe.

As atividades desenvolvidas sob este tema são detalhadas no **APÊNDICE VII**.

Além das atividades em andamento desenvolvidas descritas no período, o grupo de pesquisadores do INCTA que atuam na Universidade Federal da Paraíba publicou no período quatro trabalhos dentro da linha de valorização de produtos agropecuários resultantes de estudos desenvolvidos em períodos anteriores:

dos Santos Pereira, E. V.; de Sousa Fernandes, D. D.; de Araújo, Mário César Ugulino; Diniz, Paulo Henrique Gonçalves Dias; Maciel, Maria Inês Sucupira. In-situ authentication of goat milk in terms of its adulteration with cow milk using a low-cost portable NIR spectrophotometer. *Microchemical Journal*, v. 163, (2021) p. 105885. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105885.

de Araújo, T. K. L.; Nóbrega, Rossana Oliveira; Fernandes, David Douglas de Sousa; de Araújo, Mário César Ugulino; Diniz, Paulo Henrique Gonçalves Dias; da Silva, Edvan Cirino. Non-destructive authentication of Gourmet ground roasted coffees using NIR spectroscopy and digital images. *Food Chemistry*, v. 364, (2021) p. 130452. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130452.

dos Santos Pereira, E. V.; de Sousa Fernandes, D. D.; de Araújo, Mário César Ugulino; Diniz, Paulo Henrique Gonçalves Dias; Maciel, Maria Inês Sucupira. In-situ authentication of goat milk in terms of its adulteration with cow milk using a low-cost portable NIR spectrophotometer. *Microchemical Journal*, v. 163, (2021) p. 105885. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105885.

Duarte, E. S. de A.; de Almeida, V. E.; da Costa, Gean Bezerra; de Araújo, Mário César Ugulino; Veras, Germano; Diniz, Paulo Henrique Gonçalves Dias; Fernandes, David Douglas de Sousa. Feasibility study on quantification and authentication of the cassava starch content in wheat flour for bread-making using NIR spectroscopy and digital images. *Food Chemistry*, v. 368, (2022) p. 130843. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130843.

Os pesquisadores da Universidade federal de Viçosa e da UNICAMP publicaram em artigo referente ao uso de instrumentos portáteis NIR na determinação de parâmetros de qualidade e sensoriais do café torrado e moído:

Souza, J. C.; Pasquini, C.; Hespanhol M. C. Feasibility of compact near-infrared spectrophotometers and multivariate data analysis to assess roasted ground coffee traits. *Food Control*, 138 (2022) 109041. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.109041

## **9.6. Atividades desenvolvidas no âmbito da temática instrumentação**

O tema instrumentação voltada para a área da Química Analítica constitui um diferencial de atuação do INCTAA tendo gerado artigos e patentes desde a fundação do instituto em 2009. No período deste relatório, o tema foi contemplado com as seguintes realizações possibilitadas por atividades desenvolvidas anteriormente ao período deste relatório e que contaram com a participação dos pesquisadores do INCTAA atuando na UFV e UNICAMP:

Artigos científicos e patente

Pasquini, C.; Hespanhol, M. C. A rotational-linear sample probing device to improve the performance of compact near-infrared spectrophotometers. *Microchemical Journal*, 170 (2021) 106747. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106747

Este artigo descreve um dispositivo microcontrolado que permite obter espectros NIR representativos de amostras de laboratório heterogêneas, empregando os instrumentos NIR modernos e compactos. O conceito, a construção e o desempenho do dispositivo foram demonstrados no artigo mencionado acima e no artigo produzido em colaboração com os pesquisadores do Departamento de Solos da UFV para a determinação de matéria orgânica em solos:

Angeletti da Fonseca, A.; Pasquini, C.; Costa, D. C., Barros, D. M. E. Effect of the sample measurement representativeness on soil carbon determination using near-infrared compact spectrophotometers. *Geoderma*, 409, (2022) 115636. DOI: 10.1016/j.geoderma.2021.115636

Os espectrofotômetros de infravermelho próximo (NIR) compactos ou miniaturizados são instrumentos baratos que podem impulsionar o uso da espectroscopia NIR (NIRS) para determinar o carbono orgânico do solo (SOC). No entanto, esses instrumentos são deficientes quanto à capacidade de sondagem devido à pequena área da amostra avaliada na medição dos espectros. Os protocolos normalmente utilizados durante a aquisição de dados espectrais podem ser insuficientes para obter espectros representativos, o que pode afetar o desempenho dos modelos para estimar o SOC. Este trabalho teve como objetivo compreender como a representatividade dos espectros do solo é afetada pelo aumento da área sondada durante a aquisição dos espectros e determinar seu efeito no desempenho de modelos de regressão multivariada construídos com espectrofotômetros NIR compactos para determinação de SOC.

Um pedido de patente foi protocolado junto ao INPI para proteção intelectual da invenção:

Patente solicitada. Dispositivo programável de movimentação rotacional e linear de amostras em espectrofotômetros. Data do depósito PCT: 27/10/2021. Número do registro: BR10202102153. Pasquini, C.; Hespanhol M. C. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Universidade Federal de Viçosa.

Além destas contribuições, dois artigos associados a linha de instrumentação foram também publicados:

Andrade, S. I. E.; Galvão, R. K. H.; Araújo, Mario C. U.; Hadjiloucas, Sillas. Video-based fractional order identification of diffusion dynamics for the analysis of migration rates of polar and nonpolar liquids: Water and oil studies. *Review of Scientific Instruments*, v. 92 (2021), p. 035106. DOI: 10.1063/5.0010988.

Neste artigo, a dinâmica de difusão de água e óleo é observada em tempo real usando imagens de vídeo. A filtragem derivada Savitzky–Golay garante a localização precisa da frente líquida. A identificação do sistema demonstra que um modelo de ordem fracionária com apenas dois parâmetros pode ser usado para descrever a dinâmica do processo de difusão. O método abre caminho para microfluídica de papel de filtro de celulose baseada em vídeo e ensaios de fluxo lateral, que são de baixo custo e têm amplas aplicações diagnósticas.

Barbosa, M. F.; Santos, J. R. B.; Silva, Alexandre N.; Soares, Sófacles F.C.; Araújo, Mario César Ugulino. A cheap handheld NIR spectrometric system for automatic

determination of methane, ethane, and propane in natural gas and biogas. *Microchemical Journal*, v. 170, (2021) p. 106752. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106752.

Este artigo descreve um novo sistema de detecção NIR usando um espectrômetro NIR portátil barato e uma lâmpada de tungstênio acoplada a uma célula de fluxo NIR feita em laboratório foi desenvolvida para a quantificação automática de metano, etano e propano em amostras de gás natural e biogás. Para preparar misturas gasosas padrão para modelagem de calibração multivariada PLS de espectro completo e para registrar os espectros NIR dessas misturas e amostras, este sistema de detecção NIR foi conectado a um sistema automático de fluxo e a um cromatógrafo gasoso. Os espectros NIR brutos e de segunda derivada do conjunto de calibração foram então empregados para construir modelos PLS usando validação cruzada completa leave-one-out. Todos os modelos apresentaram valores elevados de coeficientes de correlação ( $>0,9$ ) e erro quadrático médio ( $<5\%$ ). Uma vez que o sistema de detecção NIR tenha sido previamente calibrado por meio de um processo automático ou em lote, ele pode ser usado para monitorar hidrocarbonetos leves ou outros gases em linha (como em dutos).

O **APÊNDICE VIII** detalha o grupo de pesquisadores do INCTAA envolvido nesta temática e suas atribuições.

### **9.7. Atividades desenvolvidas no âmbito da temática forense**

Os projetos em andamento de interesse da área forense tiveram seu desenvolvimento afetado pelas restrições impostas pela pandemia da Covid-19. Somente no segundo semestre de 2022 foi possível retomar as atividades experimentais iniciando a coleta de dados de amostras apreendidas pela Polícia Federal armazenadas em Brasília-DF.

As atividades de coleta de dados referente ao projeto de desenvolvimento de métodos de inspeção de drogas com base em espectroscopia NIR foram concluídas e as bases de dados estão disponibilizadas para serem empregadas no desenvolvimento dos modelos de classificação e regressão.

Destaca-se que as atividades desenvolvidas descritas no item 9.3 deste relatório também se associam ao tema forense. No entanto por estarem contidas em uma proposta desenvolvida pelo INCTAA de interesse específico do Ministério da Cidadania, elas foram abordadas em item específico.

O **APÊNDICE IX** deste relatório descreve mais detalhadamente os resultados obtidos no período e permite avaliar o envolvimento dos pesquisadores do INCTAA no desenvolvimento do tema.

Outras realizações no período dentro desta temática incluem também os artigos publicados:

Fonseca, A.C.S; Pereira, J.F.Q; Honorato, R. S.; Rasmus, B.; Pimentel, M.F. Hierarchical classification models and Handheld NIR spectrometer to human blood stains identification on different floor tiles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and*

*Biomolecular Spectroscopy Part. 1*, 267 (2022) 120533. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120533>.

Um dos tipos de provas mais importantes em certas investigações criminais são os vestígios de sangue humano. Para uma investigação detalhada, as amostras de sangue devem ser identificadas e coletadas na cena do crime. O presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial da identificação de sangue humano em manchas depositadas em diferentes tipos de pisos (cinco tipos de cerâmica e quatro tipos de porcelanato) utilizando um instrumento NIR portátil. Modelos hierárquicos foram desenvolvidos combinando técnicas de análise multivariada capazes de identificar traços de sangue humano (HB), sangue animal (AB) e falsos positivos comuns (CFP). Os espectros das manchas secas foram obtidos usando um espectrômetro portátil MicroNIR (Viavi). Os modelos hierárquicos utilizaram duas regras de decisão, a primeira para separar CFP e a segunda para discriminar HB de AB. A primeira regra de decisão, utilizada para separar o CFP, foi baseada no critério Q-Residual considerando um modelo PCA. Para a segunda regra, utilizada para discriminar HB e AB, foi testado o critério Q-Residual obtido a partir de um modelo PCA, um modelo One-Class SIMCA e um modelo PLS-DA. Os melhores resultados de sensibilidade e especificidade, ambos iguais a 100%, foram obtidos quando o modelo PLS-DA foi empregado como segunda regra de decisão. Os modelos de classificação hierárquica construídos para esses mesmos conjuntos de treinamento utilizando um modelo PCA ou SIMCA também obtiveram excelentes resultados de sensibilidade para classificação HB, com valores acima de 94% e 78% de especificidade. Nenhuma amostra de CFP foi classificada incorretamente. Os modelos hierárquicos representam um avanço significativo como metodologia para a identificação de manchas de sangue humano em cenas de crime.

Silva, E. G.C.; Silva, S.S.; Pimentel, M.F. Infrared spectroscopy for document dating - Advantages, challenges and limitations. *Talanta Open*, 5(2022) 100102. DOI: [10.1016/j.talo.2022.100102](https://doi.org/10.1016/j.talo.2022.100102).

A espectroscopia de infravermelho tem sido cada vez mais empregada para datação de documentos na área forense. Neste artigo, foram avaliadas as vantagens e desvantagens de métodos baseados nesta técnica para estudar e comparar o envelhecimento artificial e natural do papel. Técnicas quimiométricas foram usadas para extrair as informações relevantes. A análise de componentes principais (PCA) permitiu observar mudanças nos perfis espectrais do papel ao longo do tempo, indicando a influência de diferentes condições de armazenamento (temperatura e exposição à radiação UV) no processo de envelhecimento. Isso possibilitou observar que diferentes condições de armazenamento resultaram em diferentes processos de degradação. Modelos de regressão baseados em mínimos quadrados parciais (PLS) foram usados para selecionar variáveis como o algoritmo genético (AG) e o filtro de ponderação dos mínimos quadrados generalizados (GLSW). O modelo que melhor descreveu o conjunto de dados foi o que utilizou GLSW para envelhecimento natural e artificial, com  $\alpha$  igual a 0,032 para envelhecimento artificial e  $\alpha$  igual a 0,112 para envelhecimento natural. Neste trabalho avaliamos a complexidade da espectroscopia no infravermelho e das abordagens quimiométricas, mostrando que como a degradação do papel depende de vários fatores, essas metodologias devem ser cuidadosamente avaliadas antes de serem utilizadas para fins forenses.

### **9.8. Atividades desenvolvidas em educação e divulgação da ciência e tecnologia**

O INCTAA se comprometeu a desenvolver ações que contribuem para a educação e divulgação da ciência e tecnologia em diversos níveis.

Procura-se empregar nestas ações uma linguagem mais acessível ao grande público, de forma que elas contribuam com a valorização da ciência e tecnologia pela sociedade em geral.

A página do INCTAA na web apresenta uma coleção de vídeos cujos conteúdos visam a disseminação do conhecimento adquirido pelos seus pesquisadores.

Um destes vídeo foi recentemente produzido pelo coordenador do INCTAA para divulgar os resultados mais recentes e significativos do INCTAA para o grande público:

Pasquini, C. Algumas Atividades do INCTAA 2022; vídeo disponível em <https://www.inctaa.org/videos>.

No período referente a este relatório destacam-se as atividades desenvolvidas o pelo grupo de pesquisadores de Serra Talhada – PE voltadas para a divulgação da Química e Química Analítica:

Brito, A. M. S. S.; Bezerra, G. S.; 5ª Edição da Feira de ciências, Tecnologia e inovação, realizado no dia 22 de dezembro de 2021 na quadra poliesportiva da Escola de referência Daria Gomes de Lima, distrito de Fátima, Flores-Pernambuco.

A Feira de ciências visa o desenvolvimento científico dentro do ambiente escolar. O evento teve como principal objetivo proporcionar a todos estudantes a participação numa feira científica no distrito de Fátima no município de Flores em Pernambuco. A participação do INCTAA, foi apoiar a popularização da ciência, em particular a química analítica. A professora Andréa Monteiro que é faz parte do INCTAA fez parte da comissão organizadora do evento.



Alunos participantes da 5ª Edição da Feira de ciências, Tecnologia e inovação promovida no distrito de Fátima, Flores – PE.

Brito, A. M. S. S. Queiroz, J. F. P.; Bercley, G. V.; Diniz, A. O.; Fonseca, K.; Nascimento, C. K. S. minicurso: I Módulo de formação complementar em química aplicada intitulado Espectroscopia no infravermelho e Quimiometria: visão geral e aplicações, realizado de forma presencial e online, nos dias 21 a 25 de fevereiro de 2022, com carga horária de 20 horas. Link: <https://youtu.be/P81w-HpUHF>s.

O canal do Youtube da Unidade acadêmica de Serra Talhada (UAST – UFRPE), registrou para o evento “I Módulo de formação complementar em química aplicada intitulado Espectroscopia no infravermelho e Quimiometria: visão geral e aplicações”, 772 visualizações e contou com mais de 100 inscritos de forma remota e 25 presenciais (seguindo todos os protocolos de biossegurança da UFRPE).

Outras atividades relevantes referentes à divulgação da ciência e tecnologia foram promovidas pelo grupo de pesquisadores do INCTAA da UFPE:

Pimentel, M.F.; Pereira, C.F.; Honorato, F.H; Paim, A.P.S.; Duarte, M.M.M.B Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco - NUQAAPE, 2021. Projeto de Extensão para Divulgação Científica em Redes Sociais.

Pimentel, M.F. Curadora do Prêmio “Valdinete Lins” de Divulgação Científica para Mulheres, criado em 2022 (LITPEG/UFPE).

Os pesquisadores do INCTAA ministram no período 07 palestras, 12 seminários e 01 minicurso, que contribuíram para a divulgação dos trabalhos desenvolvidos pelo instituto e da ciência e tecnologia de forma geral. Além disso ministraram palestras e seminários, bem como produziram 01 livro e 08 capítulos em livros:

### **Palestras**

Fernandes, A.N. Palestra: First evidence of microplastic contamination in the freshwater of the Lake Guaíba, Porto Alegre, Brazil. In: Palestra em Grupo de Pesquisa LQA da UNICAMP, Campinas-SP, 2021. (virtual).

Fernandes, A.N. Palestra: Microplásticos: fontes, destino e impacto no meio ambiente. In: Abertura de Semestre do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária na UNIPAMPA, 2021, Caçapava-RS. (virtual).

Fernandes, A.N. Palestra: Microplásticos: uma ameaça emergente ao meio ambiente e à saúde humana? In: Disciplina de Seminários do PPGQ da UFSCAR, São Carlos-SP, 2021. (virtual).

Fernandes, A.N. Palestra: Microplásticos: pequenos tamanhos, grandes problemas? In: XI SESTBIO da UNIPAM, Pato de Minas-MG, 2021. (virtual)

Fernandes, A.N.; Waldman, W.R. Palestra: Microplásticos, uma ameaça onipresente: o que sabemos sobre eles? In: III Mês do Meio Ambiente na UNIFESP, 2021, São José dos Campos-SP.

Ribeiro, A.S. Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Análise de Alimentos por Espectrometria Atômica. In: XXVII Encontro de Química da Região Sul, 2021, Itajaí – SC, Brasil. ([https://www.sbqsul21.com.br/\\_files/ugd/df0a66\\_ac04a02d9479429991092a8f7ecde490.pdf](https://www.sbqsul21.com.br/_files/ugd/df0a66_ac04a02d9479429991092a8f7ecde490.pdf)).

Rocha, F.R.P. Palestra: Alternativas rápidas e de baixo custo para a detecção de adulterações em alimentos. In: Seção temática - Química Analítica aplicada às Ciências Forenses, 44<sup>a</sup> Reunião Anual Virtual da SBQ, 2021, online (<http://www.s bq.org.br/44ra/pagina/sessoes-tematicas.php>).

## Seminários

Cadore, S. “Os Desafios para Publicar os Resultados de Pesquisa Científica”. Programa de Pós-Graduação. Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP, 11/08/2021

Cadore, S. “Pesquisa de Qualidade e Ética Precisam Andar Lado a Lado”. Seminários de Pós- Graduação. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 27/08/2021

Hespanhol, M. C. Web-seminário: Métodos amigáveis e de baixo custo para química forense. In: Programa de pós-graduação em química e biotecnologia, 2021, Maceió-AL, Brasil.

Nogueira, A. R. A. Seminário. Título: Química analítica na Agricultura. In Ciclo de Seminários - Programa de Pós-Graduação em Química, UFPR, 2022, João Pessoa, PB, *online*.

Nogueira, A. R. A. Seminário. Título: Química Analítica na Agricultura. In Ciclo de Seminários - Programa de Pós-Graduação em Química, IQ-USP, 2022, São Paulo - SP

Nogueira, A. R. A. Seminário: Título. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) In: Programa de Pós-Graduação em Química, UFPE, 2021, Recife - PE, *online*.

Pimentel, M.F. Seminário: Pesquisa e Extensão no Laboratório de Combustíveis – LAC/ UFPE, In: Seminários do LITPEG, 2021, on-line.

Pimentel, M.F. Seminário: Tecnologias Analíticas de Processos. In: I Workshop do Programa de Formação de Recursos Humanos em Processamento de Petróleo e Biocombustíveis - PRH 52.1, 2021, on-line.

Pimentel, M.F. Uma Breve História da Química Analítica na Pós-Graduação em Química/UFPE. In Colóquios do Departamento de Química Fundamental/ UFPE, 2021, on-line

Raimundo Jr., I.M. LIBS: uma ferramenta analítica versátil, Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife (PE)

Rocha, F.R.P. Seminário: Alternativas analíticas limpas para o controle de qualidade de alimentos e biocombustíveis. In: Tópicos Avançados de Química (I-III), Instituto de Química-USP, 2021, *online* (<https://www.youtube.com/watch?v=nSNDdgs4390>).

Simeone, M.L.F. Webinar: Importância e uso do NIRS na indústria de alimentos para animais, 21/10/2021. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=UYiMbCxKnNE>

### **Minicurso**

Brito, A. M. S. S. Minicurso: Orientações sobre o currículo lattes. In: Ações formativas do PIBID\_Química da Universidade Federal do Vale do São Francisco-Campus Serra da Capivara, 2021, *Online*, carga horária: 4 horas.

### **Livro**

Paz, M. L. M.; Ribeiro, L. P. D. AÇUDE ARACOIABA: impactos e importância para o Maciço de Baturité. 1. ed. Fortaleza: Editora Inesp, v. 1. 106 páginas, 2022.

### **Capítulos de livros**

Campelo, F. A.; Henriques, G. S.; Simeone, M. L. F.; Queiroz, V. A. V.; Ramos, A. L. C. C.; Silva, M. R.; Augusti, R.; Melo, J. O. F.; Lacerda, I. C. A.; Araújo, R. L. M. de. Características químicas e nutricionais de dois genótipos de sorgo, depois da extrusão termoplástica. In: MELO, J. O. F. (org.). Ciências Agrárias: o avanço da ciência no Brasil. Guarujá: Científica Digital, 1 (2021) 234-260. DOI: 10.37885/210504759

Costa, D. J. E.; Cunha, F. A. S.; Sanches, F. A. C.; Araújo, M.C.U.; Ribeiro, W. F. Detecção analítica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos usando técnicas voltamétricas: tendências e possibilidades. *In*: William e Farias Ribeiro; Carla Soraia Soares de Castro; Anderson Alves dos Santos. (Org.). Ecologia e meio ambiente diálogos interdisciplinares. 1ª ed. João Pessoa: Editora UFPB, 2021, v. 01, p. 233-243.

Costa, D. J. E.; Nascimento, R. S. R.; Pereira, L. da S.; Santos, J. C. da S.; de Mesquita, C. L. S.; Sanches-Brandão, F. A. C.; Ribeiro, W. F.; Cunha, F. A. da S.; Araújo, M. C. U. Determinação voltamétrica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos usando um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de zinco. O ensino e a pesquisa em química 2. 1ª ed.: Atena Editora, 2021, p. 13-24.

Costa, D. J. E.; Oliveira, M. E. S.; Albuquerque, F. C.; Araújo, M. C. U.; Ribeiro, W. F. Ftalocianinas de zinco como mediadores de elétrons para análise voltamétrica de benzo(a)pireno e fluoranteno. *In*: Williame Farias Ribeiro; Carla Soraia Soares de Castro; Anderson Alves dos Santos. (Org.). Ecologia e meio ambiente diálogos interdisciplinares. 1ª ed. João Pessoa: Editora UFPB, 2021, v. 01, p. 244-254.

Parrella, R. A. da C.; Simeone, M. L. F.; Parrella, N. N. L. D.; Schaffert, R. E. Cultivares de sorgo para produção de bioenergia. In: MENEZES, C. B. de (ed.). Melhoramento genético de sorgo. Brasília, DF: Embrapa, (2021) 278-292.

Ribeiro, W. F.; Dutra, A. M.; Lourenco, A. S.; Costa, D. J. E.; Araujo, M. C. U. Uso de surfactantes como possibilidade à regeneração superficial do eletrodo de carbono vítreo para análise voltamétrica de d-ricina. *In*: Williame Farias Ribeiro; Carla Soraia Soares

de Castro; Anderson Alves dos Santos. (Org.). Ecologia e meio ambiente diálogos interdisciplinares. 1ª ed. João Pessoa: Editora UFPB, 2021, v. 01, p. 255-267.

Simeone, M. L. F.; Magalhaes, P. C.; Carneiro, N. P.; Gomes Júnior, C. C.; Avila, R. G.; Souza, T. C. de; Oliveira, A. C. de. Ecophysiological characterization of sorghum genotypes submitted to water deficit tolerance. In: GOES, R. J. (org.). Cadeias produtivas e novas tecnologias: aspectos econômicos, ecológicos e sociais. Ponta Grossa: Atena, (2021) 69-83. DOI: 10.22533/at.ed.3552104107

Sodré, F. F.; Guedes, A. S. C.; Feitosa, R. S.; Maldaner, A. O. *Epidemiologia baseada no esgoto para estimar o uso de drogas: contribuições da química analítica para a sociedade*. In: Paniagua, E. M. S. (Org.). O Ensino e a Pesquisa em Química 3. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021, p. 178-200.

## **9.9. Conclusão**

Este relatório demonstra que os pesquisadores do INCTAA atuaram no período no sentido de cumprir a missão do instituto, apesar das restrições às atividades presenciais impostas pela pandemia da Covid-19.

A produção acadêmica do instituto foi reduzida no período devido as restrições, porém muitos projetos conseguiram ter andamento, obtendo-se resultados significativos para a área da Química Analítica em nível nacional e internacional.

A maior parte das realizações descritas neste relatório resultaram do trabalho desenvolvido em rede com a participação de um número significativo de pesquisadores do INCTAA atuando em diversas instituições distribuídas pelo país.

Os **APÊNDICES I – IX**, foram adicionados ao relatório científico visando atender as solicitações feitas pelo assessor externo da FAPESP na ocasião do relatório anterior, as quais se espera tenham sido contempladas em relação ao detalhamento das realizações e comprovação da atuação em rede dos seus pesquisadores objetivando cumprir a missão do INCTAA.

O projeto INCTAA/FAPESP entrará agora em seu último ano de vigência. Seu encerramento formal junto à FAPESP se dará em 30 de junho de 2023. No entanto, as atividades do instituto irão continuar até 30 de novembro de 2024, considerando que o CNPq estendeu a sua vigência e aportou recursos adicionais para a continuidade do INCTAA por mais dois anos.

## **10. Descrição e avaliação do apoio institucional recebido no período**

O único apoio institucional recebido no período deste relatório refere-se à atribuição de um técnico nível superior que atua junto aos pesquisadores que participam do INCTAA no IQ-UNICAMP. Este técnico foi alocado nos laboratórios dos pesquisadores do INCTAA ainda na primeira etapa do projeto, anterior a vigência do atual projeto FAPESP.

## 11. Plano de atividades para o próximo período

No próximo e último ano de vigência do INCTAA junto à FAPESP, as atividades principais programadas são:

- Realização de workshop do INCTAA durante o 20º. Encontro Nacional de Química Analítica em 25 de setembro de 2020. Este workshop marcará o encerramento das atividades do INCTAA em relação ao apoio concedido pela FAPESP e promoverá o realinhamento das atividades de pesquisa e ensino para os dois anos finais de vigência estendida do projeto em relação ao apoio complementar dado pelo CNPq. Neste realinhamento, novas propostas de projetos em rede e de acordo com a missão do INCTAA serão apresentadas pelos pesquisadores coordenadores, discutidas e eventualmente aprovadas para serem desenvolvidas no período.
- Recuperação do espectrofotômetro THz-TD e retomada dos projetos relacionados a esta técnica. O espectrofotômetro THz-TD alocado no IQ-UNICAMP teve sua operação interrompida devido a quebra do laser de potência de Nd:YAG empregado no bombeamento dos lasers de Ti:Safira. Os estudos associados a esta técnica foram paralisados e deverão ser retomados no próximo período.
- A temática de pesquisa associada à espectroscopia de emissão no infravermelho próximo (NIRES) será retomada com a construção de um espectrofotômetro baseado em transformada de Fourier. Este novo equipamento permitirá expandir o uso da NIRES, na qual o grupo de pesquisadores do INCTAA é pioneiro, para outras matrizes e aplicações de interesse da indústria farmacêutica e de alimentos.
- Avanço no desenvolvimento da temática de epidemiologia de esgoto. A redução das restrições devido ao arrefecimento da pandemia da Covid-19, possibilita que as atividades presenciais sejam retomadas e o projeto retorne ao seu cronograma originalmente previsto.
- Continuidade das atividades de pesquisa voltadas para o tema de derramamento de óleo. Estas atividades também foram interrompidas devido as restrições de combate à Covid-19 e serão retomadas no próximo período.
- Continuidade dos trabalhos junto a estação de tratamento de água de reuso da SANASA – Campinas. Embora o projeto tenha tido bom andamento no período passado, as atividades poderão ser intensificadas no próximo período sem ou com a redução das restrições de combate à Covid-19.
- Continuidade do desenvolvimento da pesquisa, formação de pessoal e divulgação da ciência e tecnologia nos temas associados à missão do INCTAA: **Instrumentação Analítica, Valorização de Produtos Agropecuários, Ambiental e Forense.**

## 12. Participação em evento científico.

Não houve participação em eventos científicos financiados pela FAPESP com recursos alocados ao INCTAA.

## 14. Lista das publicações resultantes do Auxílio no período a que se refere o Relatório Científico

### 14.1. Artigos em revistas científicas indexadas

1. Albuquerque, M. V. C.; Ramos, Railson De Oliveira; Leite, Valderi Duarte; De Sousa, José Tavares; de Araújo, Mário César Ugulino; de Ceballos, Beatriz Susana Ovruski; Lopes, Wilton Silva. Studies of the liposolubility and the ecotoxicity of MC-LR degradation by-products using computational molecular modeling and in-vivo tests with *Chlorella vulgaris* and *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, v. 245 (2022), p. 106127. DOI: 10.1016/j.aquatox.2022.106127.
2. Andrade, F.M.; Sales, R.; Neirivaldo C. da Silva, N.C.; Pimentel, M.F. Calibration with virtual standards for monitoring biodiesel production using a miniature NIR spectrometer. *Talanta*, 243 (2022) 123329. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123329>.
3. Andrade, S. I. E.; Galvão, R. K. H.; Araujo, Mario C. U.; Hadjiloucas, Sillas. Video-based fractional order identification of diffusion dynamics for the analysis of migration rates of polar and nonpolar liquids: Water and oil studies. *Review of Scientific Instruments*, v. 92 (2021), p. 035106. DOI: 10.1063/5.0010988.
4. Antunes, T.B.M.; Janini, A.C.P.; Pelepenko, L.E.; Abuna, G.F.; Paiva, E.M.; Sinhoreti, M.A.C.; Raimundo Jr., I.M.; Gomes, B.P.F.A.; de-Jesus-Soares, A.; Marciano, M.A. Heating stability, physical and chemical analysis of calcium silicate-based endodontic sealers. *International Endodontic Journal*, 54 (2021) 1175-1188. DOI: 10.1111/iej.13496
5. Barbosa, M. F.; Santos, J. R. B.; Silva, Alexandre N.; Soares, Sófacles F.C.; Araujo, Mario César Ugulino. A cheap handheld NIR spectrometric system for automatic determination of methane, ethane, and propane in natural gas and biogas. *Microchemical Journal*, v. 170, (2021) p. 106752. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106752.
6. Barcellos, P.; Araújo, T.; Gomes, G.; Bila, D.; Canela, M. C. The Fate of Atrazine in Tropical Environments: Photolysis, Acute Toxicity and Endocrine Disruptor Potential. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 33 (2022): 927-937. DOI: 10.21577/0103-5053.20220030
7. Batista, L. F. A.; de Mira, P. S.; de Presbiteris, R. J. B.; Grassi, M. T.; Salata, R. C.; Melo, V. F.; Abate, G. Vermiculite modified with alkylammonium salts: characterization and sorption of ibuprofen and paracetamol. *Chemical Papers*, 75 (2021) 4199-4216. DOI: 10.1007/s11696-021-01643-6
8. Brack, W.; Barcelo, D.; Boxall, A. B. A.; Budzinski, H.; Castiglioni, S.; Covaci, A.; Dulio, V.; Escher, B. I.; Fantke, P.; Kandie, F.; Fatta-Kassinos, D.; Hernández, F. J.; Hilscherová, K.; Hollender, J.; Hollert, H.; Jahnke, A.; Kasprzyk-Hordern, B.; Khan, S. J.; Kortenkamp, A.; Kümmerer, K.; Lalonde, B.; Lamoree, M. H.; Levi, Y.; Lara Martín, P. A.; Montagner, C. C.; Mougin, C.; Msagati, T.; Oehlmann, J.; Posthuma, L.; Reid, M.; Reinhard, M.; Richardson, S. D.; Rostkowski, P.; Schymanski, E.; Schneider, F.;

- Slobodnik, J.; Shibata, Y.; Snyder, S. A.; Sodr , F. F.; Teodorovic, I.; Thomas, K. V.; Umbuzeiro, G. A.; Viet, P. H.; Yew-Hoong, K. G.; Zhang, X.; Zuccato, E. One planet: one health. A call to support the initiative on a global science–policy body on chemicals and waste. *Environmental Sciences Europe* 34 (2022) Article 21. DOI: 10.1186/s12302-022-00602-6
9. Cavalcanti, C. J.; Queiroz, J. P. S.; Stragevitch, L.; Carvalho, F. R.; Pimentel, M. F. . Multivariate statistical optimization of the ethanol fuel dehydration process using ionic liquids. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 27 (2021) 165–176. DOI: 10.2298/CICEQ200410035C
  10. Cavalcanti, C.J.S.; Ravagnani, M.A.S.S; Stragevitch, L.; Carvalho, F.R.; Pimentel, M.F. Simulation of the soybean oil hydrotreating process for green diesel production. *Cleaner Chemical Engineering*, 1 (2022) 100004. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100004>.
  11. Costa, M. H.; Ferreira, D. T.S.; P dua, Jonathan E.S.; Fernandes, Julys P.A.; Santos, Josu  Carinhonha C.; Cunha, Francisco Ant nio S.; Araujo, Mario Cesar Ugulino. A fast, low-cost, sensitive, selective, and non-laborious method based on functionalized magnetic nanoparticles, magnetic solid-phase extraction, and fluorescent carbon dots for the fluorimetric determination of copper in wines without prior sample treatment. *Food Chemistry*, v. 363 (2021), p. 130248. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130248.
  12. Costa, W. K. O. C.; Gavazza, S.; Duarte, M.M.M.B.; Freitas, S. K. B.; Paula, N.T.G.; Paim, A. P. S. . Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse and Removal of Color and Organic Matter from Real Textile Wastewater. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 232, p. 1-13, 2021.
  13. da Costa, A. R. B.; Rousseau, T. C. C.; Maia, P. D., Amorim, A. M., Sodr , F. F., Teixeira, C. E. P. Anthropogenic gadolinium in estuaries and tropical Atlantic coastal waters from Fortaleza, Northeast Brazil. *Applied Geochemistry*, 127 (2021) Article 104908. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2021.104908
  14. Cunha, F. A. S.; Lemos de Almeida Junior, P.; Pablo Atayde Fernandes, Julys; Farias de Almeida, Luciano; Cesar Ugulino de Araújo, Mario; da Silva Lyra, Wellington. Flow-batch digital image colorimetric system to zinc oxide determination in ointments. *Revista Virtual De Química*, v. 13, (2021) p. 1062-1068. DOI: 10.21577/1984-6835.20210030.
  15. Dantas, M. S. R.; Lourenço, Anabel Santos; da Silva, Amanda Cec lia; Bichinho, K tia Messias; Araujo, Mario César Ugulino. Simultaneous determination of methyl, ethyl, propyl, and butyl parabens in sweetener samples without any previous pretreatment using square wave voltammetry and multiway calibration. *Food Chemistry*, v. 365, (2021) p. 130472. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130472.
  16. de Almeida, V. E.; de Sousa Fernandes, David Douglas; Diniz, Paulo Henrique Gonçalves Dias; de Araújo Gomes, Adriano; V ras, Germano; Galvão, Roberto Kawakami Harrop; Araujo, Mario Cesar Ugulino. Scores selection via Fisher's discriminant power in PCA-LDA to improve the classification of food data. *Food Chemistry*, v. 363 (2021), p. 130296. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130296.
  17. de Araújo, T. K. L.; Nóbrega, Rossana Oliveira; Fernandes, David Douglas de Sousa; de Araújo, Mário César Ugulino; Diniz, Paulo Henrique Gonçalves Dias; da Silva, Edvan Cirino. Non-destructive authentication of Gourmet ground roasted coffees using NIR

- spectroscopy and digital images. *Food Chemistry*, v. 364, (2021) p. 130452. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130452.
18. de Oliveira Ramos, R.; Douglas de Sousa Fernandes, David; Elias de Almeida, Valber; Gonçalves Dias Diniz, Paulo Henrique; Lopes, Wilton Silva; Leite, Valderi Duarte; Ugulino de Araújo, Mário César. A video processing and machine vision-based automatic analyzer to determine sequentially total suspended and settleable solids in wastewater. *Analytica Chimica Acta*, v. 1206 (2022), p. 339411. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339411.
  19. Delaqua, D.; Carnier, R.; Cadore, S.; Sanches, V. L.; Berton, R. S.; Corbi, F. C. A.; Coscione, A. R.; In vitro Bioaccessibility and Bioavailability of Selenium in Agronomic Fortified Wheat. *Journal of Food Composition and Analysis*, 105 (2021) 104253-104253. DOI: [10.1016/j.jfca.2021.104253](https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104253)
  20. Diniz, V., Rath, G.; Rath, S.; Araujo, S.L., Cunha, D.G.F. Competitive kinetics of adsorption onto activated carbon for emerging contaminants with contrasting physicochemical properties. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, (2021), 24034-24045. DOI: 10.1007/s11356-021-16043-2.
  21. dos Santos Pereira, E. V.; de Sousa Fernandes, D. D.; de Araújo, Mário César Ugulino; Diniz, Paulo Henrique Gonçalves Dias; Maciel, Maria Inês Sucupira. In-situ authentication of goat milk in terms of its adulteration with cow milk using a low-cost portable NIR spectrophotometer. *Microchemical Journal*, v. 163, (2021) p. 105885. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105885.
  22. Dourado, C. S.; Domingues, I. F.F.; De Oliveira, M. L.; Casarin, F.; Ribeiro, M. L.; Braga, J. W. B.; Dias, A. C. B. Optimization of a saccharin molecularly imprinted solid-phase extraction procedure and evaluation by MIR hyperspectral imaging for analysis of diet tea by HPLC. *Food Chemistry*, 367 (2022) 130732. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130732
  23. Duarte, E. S. de A; de Almeida, V. E.; da Costa, Gean Bezerra; de Araújo, Mário César Ugulino; Veras, Germano; Diniz, Paulo Henrique Gonçalves Dias; Fernandes, David Douglas de Sousa. Feasibility study on quantification and authentication of the cassava starch content in wheat flour for bread-making using NIR spectroscopy and digital images. *Food Chemistry*, v. 368, (2022) p. 130843. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130843.
  24. Feitosa, M.H.A, Prado, T.M., Santos, A.M., Silva, L.P., Grosseli, G.M., Fadini, P.S., Fatibello-Filho, O., Moraes, F.C. J. Titanium dioxide/cadmium sulfide photoanode applied to photoelectrodegradation of naproxen in wastewater. *Electrochem. Chem.* 897 (2021) 1-11. DOI 10.1016/j.jelechem.2021.115571
  25. Fernandes, A.N.; Bertoldi, C.; Lara, L.; Stival, J.; Alves, N.; Cabrera, P.M.; Grassi, M.T. Microplastics in Latin America Ecosystems: A Critical Review of the Current Stage and Research Needs. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 33 (2022) 303-326. DOI: 10.21577/0103-5053.20220018
  26. Fonseca, A.C.S; Pereira, J. F.Q; Honorato, R. S.; Rasmus, B.; Pimentel, M.F. Hierarchical classification models and Handheld NIR spectrometer to human blood stains identification on different floor tiles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Part. 1*, 267 (2022) 120533. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120533>.

27. Gaião, E. N.; Silva, J. R. R. T. Construção de um modelo de ensino para o conceito de oxirredução com materiais de baixo custo. *Revista Ciências & Ideias*, 12 (3) (2021) 255-264. DOI 10.22047/2176-1477/2021.v12i3.1530
28. Gaigher, B.; do Nascimento da Silva, E.; Sanches, V. L.; Milani, R. F.; Galland, F.; Cadore, S.; Grancieri, M.; Pacheco, M. T. B.; Formulations with Microencapsulated Fe-peptides Improve *in vitro* Bioaccessibility and Bioavailability. *Current Research in Food Science*, 5 (2022) 687-697. DOI: 10.1016/j.crfs.2022.03.007
29. Girardello, F.; Leite, C.C.; Touguinha, L.B.; Roesch-ely, M.; Silva, C.K.H.; Oliveira, R.M.; Borges, D.L.G.; Villela, I.V.; Fernandes, A.N.; Salvador, M.; Henriques, J.A.P. ZnO nanoparticles alter redox metabolism of *Limnoperna fortunei*. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2021) 69416–69425. DOI: 10.1007/s11356-021-15257-8
30. Gomes, R.S.; Thesing, A.; Santos, J.F.L.; Fernandes, A.N. Self-supported 3D reduced graphene oxide for solid-phase extraction: An efficient and low-cost sorbent for environmental contaminants in aqueous solution. *Talanta*, 235 (2021) 122750-122759. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122750
31. Granatto, C.F., Grosseli, G.M., Sakamoto, I.K., Fadini, P.S., Varesche, M.B.A. Influence of cosubstrate and hydraulic retention time on the removal of drugs and hygiene products in sanitary sewage in an anaerobic Expanded Granular Sludge Bed reactor. *J. Environ. Manag.* 299 (2021) 1-15; 113532. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113532
32. Gross, M. A., Moreira, S. G. C., Pereira-da-Silva, M. A., Sodr e, F. F., Paterno, L. G. Multilayered iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposite electrode for voltammetric sensing of bisphenol-A in lake water and thermal paper samples. *Science of the Total Environment*, 763 (2021) Article 142985. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142985
33. Higuera, J. M.; S a, I. P.; Landgraf, R. L. ; Nogueira, A. R. A. Determination of Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Sr, and Ti in Sparkler Candles by MIP OES. *Food Analytical Methods*, 15 (2022) 317-329. DOI: 10.1007/s12161-021-02125-x
34. Higuera, J. M.; Santos, H. M.; Oliveira, A. F.; Nogueira, A. R. A. Animal and Vegetable Protein Burgers: Bromatological Analysis, Mineral Composition, and Bioaccessibility Evaluation. *ACS Food Science & Technology*, 1 (2021), 1821-1829. DOI: 10.1021/acscfoodscitech.1c00215.
35. Higuera, J. M.; Santos, H.; Oliveira, A. F.; Nogueira, A. R. A. Bioaccessibility Assessment of Cu, Fe, K, Mg, P, and Zn in Thermally Treated Lamb Meat. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32 (2021) 2111-2119. DOI 10.21577/0103-5053.20210103.
36. Lara, L.Z.; Bertoldi, C.; Alves, N.M.; Fernandes, A.N. Sorption of endocrine disrupting compounds onto polyamide microplastics under different environmental conditions: Behaviour and mechanism. *Science of the Total Environment*, 796 (2021) 148983-148994. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148983
37. Leão, MB.; Grassi, M.T.; Jauris, C.F.M.; Fernandes, A.N. Recent nanomaterials development and application in diffusive gradients in thin-film devices. *Chemical Papers*, 76 (2022) 1923-1938. DOI: 10.1007/s11696-021-02012-z
38. Lima, E. A.; Cunha, Francisco A. S.; Oliveira, Maria J.; Lyra, Wellington S.; Junior, Mario M. S.; Santos, Josu e C. C.; Ferreira, Sergio L. C.; Araujo, Mario C. U.; Almeida, Luciano

- F. Fast automated method for the direct determination of total antimony in grape juice samples by hydride generation and atomic fluorescence spectrometric detection without external pretreatment. *Food Chemistry*, v. 381, (2022) p. 132194. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132194.
39. Lima, G. A.; Santos, J. M.; Lavorante A. F.; Paim, A. P. S. Bioaccessibility study and simultaneous quantification of endocrine disruptors (bisphenol A and phthalates) in utensils and toys for infants using HPLC-UV. *Chemical Papers*, v. 76, p. 189-202, 2022.
40. Maia, P. D., Vieira-Filho, M., Prado, L. F., Martins da Silva, L. C., Sodr e, F. F., Ribeiro, H. dos S. V., Ventura, R. S. Assessment of atmospheric particulate matter (PM10) in Central Brazil: Chemical and morphological aspects. *Atmospheric Pollution Research*, 13 (2022) Article 101362. DOI: 10.1016/j.apr.2022.101362
41. Manuel, M. N. B.; Silva, A. C.; Lopes, G. S.; Ribeiro, L. P. D. One-Class Classification of Special Agroforestry Brazilian Coffee Using Nir Spectrometry and Chemometric Tools. *Food Chemistry*, 366 (2021) 130480. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130480>
42. Melo, B. H. S. M.; Sales, R.F.; Bastos Filho, L. S.; Silva, J.S.P.; Sousa, A.G.C.A; Peixoto, D.M. C.; Pimentel, M.F. Handheld near infrared spectrometer and machine learning methods applied to the monitoring of multiple process stages in industrial sugar production. *Food Chemistry*, 369 (2022) 130919. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130919.
43. Montagner, C. C. M.; Dias, M. A.; Paiva, E. M.; Vidal, C.; Microplásticos: ocorrência ambiental e os desafios analíticos. *Química Nova*, 44 (10) 2021, DOI: 10.21577/0100-4042.20170791
44. Moraes, M. R.; do Nascimento da Silva, E.; Sanches, V. L.; Cadore. S.; Godoy, H. T.; Bioaccessibility of Some Minerals in Infant Formulas. *Journal of Food Science and Technology*, 59 (2022) 2004-2012. DOI: [10.1007/s13197-021-05215-0](https://doi.org/10.1007/s13197-021-05215-0)
45. Moreira, L.S.; Costa, F.S.; Machado, R.C.; Nogueira, A.R.A.; Gonzalez, M.H.; Silva, E.G.P.; Amaral, C.D.B. Self-organizing map applied to the choice of internal standards for the determination of Cd, Pb, Sn, and platinum group elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 233 (2021) 122534. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122534.
46. Namikuchi, E.A.; Gaspar, R.D.L.; Silva, D.S.; Raimundo Jr., I.M.; Mazali, I.O. PEG size effect and its interaction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by solvothermal method: morphology and effect of pH on the stability, *Nano Express*, 2 (2021) 020022. DOI: 10.1088/2632-959X/ac0596
47. Olivares, I. R. B.; Souza, G. B.; Nogueira, A. R. A.; Paccos, V. H. P.; Grizotto, P. A.; Silva G. L. P. S.; Bontempi, R. M. Trends in the Development of Proficiency Testing for Chemical Analysis: *Focus on Food and Environmental Matrices. Accreditation and Quality Assurance*, 27 (2022) 55-83. DOI: 10.1007/s00769-021-01487-3
48. Oliveira, I. F. de; Simeone, M. L. F.; Guimaraes, C. de C.; Garcia, N. S.; Schaffert, R. E.; Sousa, S. M. De. Sorgoleone concentration influences mycorrhizal colonization in sorghum. *Mycorrhiza*, 31 (2021) 259-264. DOI: 10.1007/s00572-020-01006-1
49. Paiva, E. M.; LI, Q.; Zaczek, A. J.; Pereira, C. F.; Rohwedder, J. J. R.; Zeitler, J. A. Understanding the Metastability of Theophylline FIII by Means of Low-Frequency

- Vibrational Spectroscopy. *Molecular Pharmaceutics*, 18 (2021) 3578-3587. DOI 10.1021/acs.molpharmaceut.1c00476
50. Paschoalino, M. P., Paschoalino, F. C. S., Jardim, W. F., Sodré, F. F. An easy and cheap procedure to immobilize TiO<sub>2</sub> on glass surfaces using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite: Characterization and performance for the degradation of micropollutants of emerging concern in aqueous solutions. *Chemistry of the Total Environment*, 1 (2021) 9–19. DOI: 10.52493/j.cote.2021.1.10
51. Pasquini, C.; Hespanhol, M. C. A rotational-linear sample probing device to improve the performance of compact near-infrared spectrophotometers. *Microchemical Journal*, 170 (2021) 106747. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106747
52. Patricio, P. R.; Quintao, J. C.; da Silva, L. H. M.; Hespanhol, M. C. One-pot separation and preconcentration for the determination of chromium species using an aqueous biphasic system. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 33 (2022) 978-986. DOI: 10.21577/0103-5053.20220059
53. Pinheiro, F. C.; Nóbrega, J. A. An overview of sample preparation procedures for determination of elemental impurities in medicines. *Microchemical Journal*, 175 (2022) 107189. DOI: 10.1016/j.microc.2022.107189
54. Santos, F. G.; Maya F.; Reis B. F.; Zagatto, E. A. G.; Cerdà, V. Flow-based determination of lead exploiting in-syringe dispersive liquid-liquid micro-extraction in xylene and integrated spectrophotometric detection. *Talanta*, 247 (2022) 23528. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123528.
55. Scaramboni, C., Neris, J.B., Nascimento, R. K. S., Rosa, N. L. C., Carvalho, J.S., Grosseli, G. M., Campos, M.L.A.M., Fadini, P.S., Urban, R. C. Extraction Method to Determine Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aerosol Samples *Front. Environ. Sci.*, 9 (2021) 1-11. DOI: 10.3389/fenvs.2021.742251
56. Silva, A. F. S.; Godoy, B. B. R.; Gonçalves, I. C.; Martins, L. C.; Rocha, F. R. P. Novel approach for screening milk based on fast and environmentally friendly determination of protein and fat. *Journal of Food Composition and Analysis*, 104 (2021) 104178. DOI: 10.1016/j.jfca.2021.104178
57. Silva, C.K.H.; Polidoro, A.S.; Cabrera, P.M.; Thue, P.S.; Jacques, R.A.; Lima, É.C.; Bussamara, R.; Fernandes, A.N. Laccase covalently immobilized on avocado seed biochar: A high-performance biocatalyst for acetaminophen sorption and biotransformation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 107731-107739. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107731
58. Silva, J. J.; Dos Santos, W. M.; Fernandes, R. da S.; Fontes, A.; Santos, B. S.; Pereira, C. F.; Krebs, P.; Mizaikoff, B.; Pereira, G.; Pereira, G. A. L. A facile route toward hydrophilic plasmonic copper selenide nanocrystals: new perspectives for SEIRA applications. *New Journal of Chemistry*, 45 (2021) 15753-15760. DOI 10.1039/D1NJ02672K
59. Siqueira, L. A.; Almeida, Luciano F.; Fernandes, Julys Pablo Atayde, Araújo, Mario Cesar U.; Lima, Ricardo Alexandre C. Ultrasonic-assisted extraction and automated determination of catalase and lipase activities in bovine and poultry livers using a digital movie-based flow-batch analyzer. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 79 (2021) p. 105774. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105774.

60. Soares, S.; Fernandes, G. M.; Moraes, L. M. B., Batista, A. D., Rocha, F. R. P. Single-phase determination of calcium and magnesium in biodiesel using smartphone-based digital images. *Fuel*, 307 (2022) 121837. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121837
61. Soares, S.; Rocha, F. R. P. Spot test for determination of uric acid in saliva by smartphone-based digital images: A new proposal for detecting kidney dysfunctions. *Microchemical Journal*, 162 (2021) 105862. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105862
62. Souza, A. O.; Silva, E. N.; Pereira. C. C.; Cadore. S.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A. Characterization of the Bioaccessibility of Minerals from Commercial Breakfast Cereals by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES). *Analytical Letters*, 54 (2021) 2874-2882. DOI: 10.1080/00032719.2021.1899196
63. Souza, G.B., Nogueira, A.R.A. Predicted standard deviation of proficiency testing performance in animal nutrition methods. *Journal of Physics: Conference Series*, 1826 (2021) 012033. DOI: 10.1088/1742-6596/1826/1/012033
64. Souza, J. C.; Pasquini, C.; Hespanhol M. C. Feasibility of compact near-infrared spectrophotometers and multivariate data analysis to assess roasted ground coffee traits. *Food Control*, 138 (2022) 109041. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.109041
65. Souza, V. F. de; Pereira, G. da S.; Pastina, M. M.; Parrella, R. A. da C.; Simeone, M. L. F.; Barros, B. De A.; Noda, R. W.; Silva, L. Da C. E; Magalhaes, J. V. De; Schaffert, R. E.; Garcia, A. A. F.; Damasceno, C. M. B. QTL mapping for bioenergy traits in sweet sorghum recombinant inbred lines. *G3: Genes, Genomes, Genetics*, 11 (2021) 112021. DOI: 10.1093/g3journal/jkab314
66. Stefano, P. H.P.; Ari Roisenberg, Matheus Rossi Santos, Mariana Amaral Dias, Cassiana Carolina Montagner; Unraveling the occurrence of contaminants of emerging concern in groundwater from urban setting: A combined multidisciplinary approach and self-organizing maps. *Chemosphere*, 299 (2022) 134395. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134395
67. Urbano, V. R. ; Maniero, M. G. ; Guimarães, J. R. ; Del Valle, L. J. ; Pérez-Moya, M. . Sulfaquinoxaline Oxidation and Toxicity Reduction by Photo-Fenton Process. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(2021) 1005. Photo-Fenton Process. *Int. J. Environ.* DOI: 10.3390/ijerph18031005
68. Angeletti da Fonseca, A.; Pasquini, C.; Costa, D. C., Barros, D. M. E. Effect of the sample measurement representativeness on soil carbon determination using near-infrared compact spectrophotometers. *Geoderma*, 409, (2022) 115636. DOI: 10.1016/j.geoderma.2021.115636
69. Valladares V.; Pasquini C.; Thiengo S.C.; Mello-Silva C.C. Feasibility of near-infrared spectroscopy for species identification and parasitological diagnosis of freshwater snails of the genus *Biomphalaria* (Planorbidae). *PLoS ONE* 16 (2021) e0259832. DOI: 10.1371/journal.pone.0259832

## 14.2. Artigos em revistas científicas não indexadas

Nada consta no período.

### 14.3. Trabalhos apresentados em conferências internacionais

1. Andrade, F. M.; Sales, R. F.; Silva, N. C.; Pimentel, M. F. Use of virtual standards and a NIR portable spectrometer to monitor the alkyl-ester content in the transesterification process In: 21a Conference on near infrared spectroscopy - ICNIRS2021, 2021, Beijing-China (oral)
2. Braz, A.; Silva, C. S.; Peixoto, A. C. S.; Pimentel, M. F.; Pereira, G.; Braga, P. C. C. S.; Martini, A. L.; Alcantar, T. L. F. Screening of three street seized synthetic cathinones by Raman spectroscopy and Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares (MCR-ALS) In: Virtual 2021 Pittsburgh Conference & Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCO 2021), 2021, Pittsburgh – USA (poster)
3. Chaves, A. B.; Brito, L. R. E.; Braz, A.; Pimentel, M. F. Studying the distribution profiles of inks in crossings over different drying times by Raman imaging and Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS) In: Virtual 2021 Pittsburgh Conference & Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCO 2021), 2021, Pittsburgh – USA (poster)
4. Gaspar, R.D.L.; Duarte, L.G.T.A.; Padovani, P.C.; Germino, J.C.; Atvars, T.D.Z.; Raimundo Jr., I.M. Optical oxygen sensors based on Pt-salicydene complexes, In: XV European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors, Warsaw (Poland), Abstracts, 112, 2021.
5. Gaspar, R.D.L.; Padovani, P.C.; Pasquini, C.; Raimundo Jr., I.M. Oxygen sensors based on Yb(III)-5,7chloroquinolines, In: XV European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors, Warsaw (Poland), Abstracts, 111, 2021.
6. Namikuchi, E.A.; Gaspar, R.D.L.; Mazali, I.O.; Raimundo Jr., I.M. Development of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@RhBCARB nanosensor for detection of Cu<sup>2+</sup> ions, In: XV European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors, Warsaw (Poland), Abstracts, 116, 2021.
7. Patrício, L. C. L. C. B.; Silva, M. E. F.; Sales, R. F.; Silva, N. C.; Brito, L. R. E.; Pimentel, M. F. Comparison between gasoline samples for forensic purposes using handheld and benchtop instruments In: 21a Conference on near infrared spectroscopy - ICNIRS2021, 2021, Beijing, China (poster)
8. Silva, A. F. S.; Rocha, F. R. P. Innovative prediction of milk fraud associated to digital imaging photometry. In: Dairy Science and Technology Symposium, 2021, evento on-line (Apresentação: oral).
9. Silva, J. J.; Souza Sobrinha, I. G.; Pereira, G. A. L.; Santos, B. S.; Krebs, P.; Mizaikoff, B.; Pereira, C. F., Quantum dots for surface-enhanced infrared spectroscopy: a multivariate approach, ICAVS (11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy - ICAVS 11).
10. Vidal, C.; Paiva, E.M.; Dias, M. A.; Montagner, C. C.; Microplastics in the environment: a perspective from instrumental analysis. In: LatinXChem 2021, Twitter Congress.
11. Vidal, C.; Pasquini, C. Fast microplastics (0.3-5 mm) identification as potential option for monitoring studies. In: Nature Conference on Waste Management and Valorization for a Sustainable Future, Seoul, Korea (Online).

#### 14.4. Trabalhos apresentados em conferências nacionais

1. Alves, N.M.; Lara, L.Z.; Bertoldi, C.; Fernandes, A.N. Microplástico de poliamida como vetor de compostos desreguladores endócrinos. In: III Mês do Meio Ambiente - UNIFESP, 2021, Virtual. (Apresentação: Pôster).
2. Banhos, S.G.; Raimundo Jr., I.M. Use of gold nanoparticles for signal intensification in Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). In: 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2022, Maceió-AL, Brasil. (Apresençação: Pôster)
3. Bonemann, D. H.; Scherdien, S. H.; Gomes, C. G.; Meinhart, A. D.; Ribeiro, A. S. Desenvolvimento de um Método Analítico para Análise da Carne Ovina por MIP OES. In: XXVII Encontro de Química da Região Sul, 2021, Itajaí – SC, Brasil. (Apresentação: Pôster)
4. Cesar, B.G.; Gomes, R.S.; Fernandes, A.N. Os plásticos oxibiodegráveis são realmente biodegradáveis?. In: III Mês do Meio Ambiente - UNIFESP, 2021, Virtual. (Apresentação: Pôster).
5. El-Corab, J. I. N.; Simeone, M. L. F.; Lana, U. G. De P.; Marriel, I. E. Seleção de leveduras endofíticas do sorgo sacarino fermentadoras de xilose com potencial uso na produção de xilitol. In: SIMPÓSIO DE MICROBIOLOGIA DA UFMG, 8. Conecta SIM 2021: caderno de resumos. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2021 Belo Horizonte-MG, Brasil. (Apresençação: Pôster)
6. Ferreira, J.S.; Matos, R.M.; Machado, R.G.; Fadini, P.S. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by photolysis, peroxidation and photoperoxidation. In 45ª RASBQ, 2022, Maceió-AL (pôster)
7. Godoy, B. B. R.; Rocha, F. R. P. Determinação de lactoperoxidase em leite explorando fotometria com imagens digitais. In: 29º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP, 2021, Piracicaba-SP, Brasil. (Apresentação: oral).
8. Gomes, C. G.; Bonemann, D. H.; Scherdien, S. H.; Soares, M. P.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A. Determinação de Ca, K, Mg e Na em amostras de café por MIP OES. In: XXVII Encontro de Química da Região Sul, 2021, Itajaí – SC, Brasil. (Apresentação: Pôster)
9. Machado, R.G.; Grosseli, G.M.; Urban, R.C.; Fadini, P.S. Removal of emerging contaminants in Reuse Water Production Station (RWPS) equipped with membrane bioreactor (MBR) - an alternative for the production of reuse water. In 45ª RASBQ, 2022, Maceió-AL (pôster)
10. Menezes, J.N.C.; Canela, M.C. Method Validation for BTEX analysis in Marine Water and Sediments by Manual Headspace Sampling. In: 44a. Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2021, Evento on-line. (Pôster).
11. Scherdien, S. H.; Bonemann, D. H.; Gomes, C. G.; Ribeiro, A. S. Determinação de Ca, Cu, Fe, Mg e Pb em Cogumelo Paris por MIP OES. In: XXVII Encontro de Química da Região Sul, 2021, Itajaí – SC, Brasil. (Apresentação: Pôster)
12. Silva, W. N.; Korn, M., A.O. Explorando as misturas eutéticas profundas na produção de pontos quânticos. In: XXV Jornada de Iniciação Científica da UNEB, 2021, Salvador-BA, Brasil. (Apresençação: Oral)

## 14.5. Patentes solicitadas ou obtidas

1. Patente concedida. Processo de recuperação de índio usando sistema aquoso bifásico - SAB. Data de Expedição: 17/08/2021. Número do registro: BR 102015011559-8. Hespanhol M. C.; da Silva, L. H. M.; Vargas, S. J. R. Universidade Federal de Viçosa.
2. Patente solicitada. Dispositivo programável de movimentação rotacional e linear de amostras em espectrofotômetros. Data do depósito PCT: 27/10/2021. Número do registro: BR10202102153. Pasquini, C.; Hespanhol M. C. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Universidade Federal de Viçosa.

## 14.6. Capítulos de livros publicados

1. Campelo, F. A.; Henriques, G. S.; Simeone, M. L. F.; Queiroz, V. A. V.; Ramos, A. L. C. C.; Silva, M. R.; Augusti, R.; Melo, J. O. F.; Lacerda, I. C. A.; Araújo, R. L. M. de. Características químicas e nutricionais de dois genótipos de sorgo, depois da extrusão termoplástica. In: MELO, J. O. F. (org.). Ciências Agrárias: o avanço da ciência no Brasil. Guarujá: Científica Digital, 1 (2021) 234-260. DOI: 10.37885/210504759
2. Costa, D. J. E.; Cunha, F. A. S.; Sanches, F. A. C.; Araújo, M.C.U.; Ribeiro, W. F. Detecção analítica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos usando técnicas voltamétricas: tendências e possibilidades. In: William e Farias Ribeiro; Carla Soraia Soares de Castro; Anderson Alves dos Santos. (Org.). Ecologia e meio ambiente diálogos interdisciplinares. 1ª ed. João Pessoa: Editora UFPB, 2021, v. 01, p. 233-243.
3. Costa, D. J. E.; Nascimento, R. S. R.; Pereira, L. da S.; Santos, J. C. da S.; de Mesquita, C. L. S.; Sanches-Brandão, F. A. C.; Ribeiro, W. F.; Cunha, F. A. da S.; Araújo, M. C. U. Determinação voltamétrica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos usando um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de zinco. O ensino e a pesquisa em química 2. 1ª ed.: Atena Editora, 2021, p. 13-24.
4. Costa, D. J. E.; Oliveira, M. E. S.; Albuquerque, F. C.; Araújo, M. C. U.; Ribeiro, W. F. Ftalocianinas de zinco como mediadores de elétrons para análise voltamétrica de benzo(a)pireno e fluoranteno. In: Williame Farias Ribeiro; Carla Soraia Soares de Castro; Anderson Alves dos Santos. (Org.). Ecologia e meio ambiente diálogos interdisciplinares. 1ª ed. João Pessoa: Editora UFPB, 2021, v. 01, p. 244-254.
5. Parrella, R. A. da C.; Simeone, M. L. F.; Parrella, N. N. L. D.; Schaffert, R. E. Cultivares de sorgo para produção de bioenergia. In: MENEZES, C. B. de (ed.). Melhoramento genético de sorgo. Brasília, DF: Embrapa, (2021) 278-292.
6. Ribeiro, W. F.; Dutra, A. M.; Lourenco, A. S.; Costa, D. J. E.; Araujo, M. C. U. Uso de surfactantes como possibilidade à regeneração superficial do eletrodo de carbono vítreo para análise voltamétrica de d-ricina. In: Williame Farias Ribeiro; Carla Soraia Soares de Castro; Anderson Alves dos Santos. (Org.). Ecologia e meio ambiente diálogos interdisciplinares. 1ª ed. João Pessoa: Editora UFPB, 2021, v. 01, p. 255-267.
7. Simeone, M. L. F.; Magalhaes, P. C.; Carneiro, N. P.; Gomes Júnior, C. C.; Avila, R. G.; Souza, T. C. de; Oliveira, A. C. de. Ecophysiological characterization of sorghum genotypes submitted to water deficit tolerance. In: GOES, R. J. (org.). Cadeias produtivas

e novas tecnologias: aspectos econômicos, ecológicos e sociais. Ponta Grossa: Atena, (2021) 69-83. DOI: 10.22533/at.ed.3552104107

8. Sodré, F. F.; Guedes, A. S. C.; Feitosa, R. S.; Maldaner, A. O. *Epidemiologia baseada no esgoto para estimar o uso de drogas: contribuições da química analítica para a sociedade*. In: Paniagua, E. M. S. (Org.). *O Ensino e a Pesquisa em Química* 3. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021, p. 178-200.

## 14.7. Livros publicados com membros da equipe como autor, organizador ou editor

1. Paz, M. L. M.; Ribeiro, L. P. D. *AÇUDE ARACOIABA: impactos e importância para o Maciço de Baturité*. 1. ed. Fortaleza: Editora Inesp, v. 1. 106 páginas, 2022.

## 14.8. Dissertações defendidas

1. Adriane Toledo da Silva. (2022). **Dissertação de mestrado**: Viabilidade do uso de solvente eutético para dissolução seletiva de cobalto e lítio oriundo de baterias íon-lítio descartadas. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. **Orientadora**: Maria C. Hespanhol.
2. Danillo Silva Zacché. (2021). **Dissertação de mestrado**: Sistemas aquosos bifásicos redutores: características e aplicações. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. **Orientadora**: Maria C. Hespanhol.
3. Davyston Carvalho Pedersoli (em andamento). **Dissertação de mestrado**: Determinação de amins biogênicas em leite e vinho utilizando eletroextração e espectrometria de massas com ionização por paper spray (PS-MS). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG. **Orientador**: Ricardo Mathias Orlando.
4. Debora Castro de Souza. (2022). **Dissertação de mestrado**: Dissolução verde de baterias níquel metal-hidreto para recuperação seletiva de metal crítico. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. **Orientadora**: Maria C. Hespanhol.
5. Fernando Sábado Fonseca Júnior. (2021). **Dissertação de Mestrado**: Desenvolvimento de Métodos para Determinação do Teor de Etanol em Álcool em Gel Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio e Próximo. UFPE, Recife – PE. **Orientador**: Maria Fernanda Pimentel
6. Kaique Carvalho da Silva. (2022) **Dissertação de mestrado**: Triagem de Variáveis para Degradação de Herbicidas Selecionados usando Persulfato em Reatores Fotocatalíticos. UENF, Campos dos Goytacazes-RJ. **Orientadora**: Maria Cristina Canela
7. Larissa Zacher Lara (2022). **Dissertação de mestrado**: Comportamento sortivo de compostos desreguladores endócrinos (EDC) em microplásticos virgens e artificialmente degradados. UFRGS, Porto Alegre-RS. **Orientador**: Andreia Neves Fernandes. **Co-Orientador**: Walter Ruggeri Waldman.
8. Luan Cássio Barbosa Patrício. (2021) **Dissertação de Mestrado**: Análise Comparativa de Gasolinas Automotivas para fins forenses utilizando Ensaio Normalizados, Curvas

- de Destilação e Espectroscopia no Infravermelho associadas a Técnicas Quimiométricas. UFPE, Recife – PE. **Orientador:** Maria Fernanda Pimentel
9. Maria Lenir Menezes Paz (2021). **Dissertação de mestrado:** Açude Aracoiaba: Caracterização e importância socioeconômica para o Maciço de Baturité. Unilab, Redenção-CE. **Orientadora** Livia Paulia Dias Ribeiro.
  10. Mykaelli Santos Andrade (2021) **Dissertação de mestrado:** “Análise exploratória de constituintes inorgânicos em tecido, líquido ruminal e fezes de bovinos da raça nelore (Bos Taurus Indicus)”. UFSCar, São Carlos- SP. **Orientador:** Ana Rita de Araujo Nogueira.
  11. Natali da Silva Schio (2022) **Dissertação de mestrado:** Determinação de pesticidas organoclorados e fármacos em matrizes ambientais utilizando QUECHERS, extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE). UFSCar, São Carlos-SP. **Orientador:** Pedro Sérgio Fadini.
  12. Rossana Oliveira da Nóbrega (2021). **Dissertação de mestrado:** Desenvolvimento de novas metodologias analíticas baseadas em imagens digitais e ferramentas quimiométricas para avaliação de parâmetros de qualidade xaropes fitoterápicos contendo guaco. UFPB, João Pessoa-PB. **Orientador:** Mário César Ugulino de Araújo.
  13. Sabrina Harter Scherdien. (2022) **Dissertação de Mestrado:** Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação Elementar e Fração Bioacessível em Cogumelos Comestíveis por MIP OES. UFPel, Pelotas – RS. **Orientador:** Anderson Schwingel Ribeiro
  14. Samara Gomes Banhos (2022). **Dissertação de Mestrado:** Avaliação de nanopartículas de ouro na intensificação de sinais de emissão em LIBS. Unicamp, Campinas-SP. **Orientador:** Ivo M. Raimundo Jr.
  15. Ueslei Giori Favero. (2022). **Dissertação de mestrado:** Avaliação do potencial de solventes eutéticos hidrofóbicos para separação de lantanídeos. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. **Orientadora:** Maria C. Hespanhol.

## 14.9. Teses defendidas

1. Ana Renata da Rosa Louzada (2022) **Tese de Doutorado:** Avaliação da concentração total e da fração bioacessível de minerais em pêssegos e relação do conteúdo de polifenóis totais com a bioacessibilidade. UFPel, Pelotas – RS. **Orientadora:** Mariana Antunes Vieira
2. Anna Flavia de Souza Silva (2021). **Tese de doutorado:** Metodologias analíticas alternativas para a análise de alimentos e bebidas, doutorado. USP, Piracicaba-SP. **Orientador:** Fábio R. P. Rocha.
3. Cibeli Lira Costa (2021). **Tese de Doutorado:** “Desempenho de técnicas de difusão e de métodos convencionais na avaliação da disponibilidade de P em fertilizantes de liberação lenta em solos tropicais”. UFSCar, São Carlos, SP. **Orientador:** Ana Rita de Araujo Nogueira.

4. Crislaine Fabiana Bertoldi (2022). **Tese de doutorado:** Distribuição espaço-temporal, abundância e caracterização de microplásticos em águas superficiais do Lago Guaíba. UFRGS, Porto Alegre-RS. **Orientador:** Andreia Neves Fernandes.
5. Eliane Ayumi Namikuchi (2022). **Tese de Doutorado:** Desenvolvimento de um Nanosensor Fluorescente baseado em Nanopartículas Magnéticas com Estrutura Caroço-Casca. Unicamp, Campinas-SP. **Orientador:** Ivo M. Raimundo Jr.
6. Hadassa de Souza Ramos Pontes Moura (2022). **Tese de doutorado:** Determinação de micropoluentes de preocupação emergente em amostras de origem biológica e ambiental. UnB, Brasília-DF. **Orientador:** Fernando Fabriz Sodré.
7. Ivero Pita de Sa (2021). **Tese de doutorado:** Título da Tese: “Desenvolvimento de métodos de pré-concentração para a determinação de elementos traço e especiação de cromo e arsênio em amostras agrícolas”. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP. **Orientador:** Ana Rita de Araujo Nogueira.
8. Josilei Ferreira da Silva (2022) **Tese de doutorado:** Tratamento Avançado para Produção de Água de Reuso a partir de Efluente de Biorreator com Membranas: Remoção de Contaminantes Emergentes. UFSCar, São Carlos-SP. **Orientador:** Pedro Sérgio Fadini.
9. Maria do Socorro Ribeiro Dantas (2021). **Tese de doutorado:** Determinação voltamétrica de parabeno em leite humano usando eletrodo de carbono vítreo. UFPB, João Pessoa-PB. **Orientador:** Mário César Ugulino de Araújo.
10. Rafaela Gonçalves Machado (2022) **Tese de doutorado:** Estudo da Remoção de Contaminantes Emergentes em Estação de Tratamento de Esgoto Equipada com Biorreator Acoplado a Filtração por Membrana: Uma Alternativa para a Produção de Água de Reuso. UFSCar, São Carlos-SP. **Orientador:** Pedro Sérgio Fadini.
11. Railson de Oliveira Ramos (2021). **Tese de doutorado:** Analisador automático baseado em imagens digitais e redes neurais artificiais para simulações de tratamento convencional de água. UFPB, João Pessoa-PB. **Orientador:** Mário César Ugulino de Araújo.

**APÊNDICE I**

Lista atualizada em 01/06/2022 dos pesquisadores do INCTAA

<b>PESQUISADORES INCTAA</b>	<b>SIGLA DA INSTITUIÇÃO</b>
Adriane Medeiros Nunes	UFPEl
Adriano Otávio Maldaner	PF-DF
Alexandre Fonseca	UnB
Aline Camarão Telles Biasoto	EMBRAPA Semi árido - Petrolina-PE
Ana Cristi Brasile Dias	UnB
Ana Paula Silveira Paim	UFPE
Ana Rita de Araújo Nogueira	EMBRAPA Pecuária Sudeste-SP
Anderson Schwingel Ribeiro	UFPEl
Anderson Silva Soares	UFG
Andréa Monteiro Santana Silva	UFRPE - ST
Andreia Neves Fernandes	UFRGS
Boaventura Freire dos Reis	USP - CENA
Cassiana Carolina Montagner Raimundo	UNICAMP
Celio Pasquini	UNICAMP
Clarimar José Coelho	UCG
Claudete Fernandes Pereira	UFPE
Cláudia de Oliveira Cunha	UFPB
Cristiane Vidal	UNICAMP
Daniela Domingues	Braskem
Everaldo Paulo de Medeiros	EMBRAPA ALGODÃO-PE
Fabiano Barbieri Gonzaga	INMETRO
Fábio Rodrigo Piovezani Rocha	USP - CENA
Fernanda Araújo Honorato	UFPE
Fernanda Vasconcelos de Almeida	UnB
Fernando Fabríz Sodré	UnB
Gilberto Abate	UFPR
Gilberto Batista de Souza	EMBRAPA Pecuária Sudeste-SP
Gisele Simone Lopes	UFC
Ivo Milton Raimundo Junior	UNICAMP
Jarbas Jose Rodrigues Rohwedder	UNICAMP
João Paulo Saraiva Morais	EMBRAPA ALGODÃO-PE
José Roberto Guimarães	UNICAMP
Katia Messias Bichinho	UFPB
Lívia Paulia Dias Ribeiro	UNILAB
Márcio das Virgens Rebouças	Braskem

<b>PESQUISADORES INCTAA</b>	<b>SIGLA DA INSTITUIÇÃO</b>
Marco Tadeu Grassi	UFPR
Maria Cristina Canela	UENF
Maria do Carmo Hespanhol da Silva	UFV
Maria Fernanda Pimentel	UFPE
Maria Lucia Ferreira Simeone	EMBRAPA Sorgo e Milho-MG
Mariana Antunes Vieira	UFPeI
Mario Cesar Ugulino de Araujo	UFPB
Mauro Korn	UNEB
Pedro Sergio Fadini	UFSCar
Ricardo Mathias Orlando	UFMG
Ricardo Saldanha Honorato	PF-PE
Roberto Kawakami Harrop Galvão	ITA
Sérgio Tonetto de Freitas	EMBRAPA Semi árido - Petrolina-PE
Solange Cadore	UNICAMP
Susanne Rath	UNICAMP
Wladiana Oliveira Matos	UFC

<b>PESQUISADORES INTERNACIONAIS</b>	<b>INSTITUIÇÃO</b>
Alberto Ferrer-Riquelme	Universidade do Porto, Portugal
Boris Mizaikoff	Universidade de Ulm, Alemanha
Guillermo Orellana	Universidade Complutense, Espanha
José Cardoso de Menezes	Universidade Técnica de Lisboa, Portugal
José Manuel Amigo	Universidade do País Basco, Espanha
José Manuel Prats-Montalbán	Universidade Politécnica de Valência, Espanha
Maria Cruz Moreno-Bondi	Universidade Complutense Espanha
Maria Conceição Branco Montenegro	Universidade do Porto, Portugal
Pierre Dardene	Walloon Agricultural Research Centre, Bélgica
Vincent Baeten	Walloon Agricultural Research Centre, Bélgica

## APÊNDICE II

**Descrição detalhada das atividades e resultados no tema ambiental: água de reuso.**

**Período:** 01/julho/2021 – 30/junho/2022

**TEMA DE PESQUISA:** Estação Produtora de Água de Reuso Capivari II (EPAR)

### **RESUMO:**

O rápido e desordenado crescimento da população juntamente com a intensa industrialização, vem causando a degradação dos corpos hídricos, o que tem gerado um quadro de insegurança em relação ao abastecimento de água. É nesse contexto, que a produção de água de reuso a partir do tratamento de esgoto vem sendo uma prática cada vez mais incentivada. A água de reuso pode ser obtida por meio de estações que utilizam sistemas avançados de tratamento de esgoto, como por exemplo, as que empregam os biorreatores à membrana (MBR) em seus processos. O sistema MBR é eficiente na remoção de matéria carbonácea, nitrogênio e fósforo, além de microrganismos patogênicos, produzindo água com alto grau de qualidade. No entanto, sua eficiência na remoção de micropoluentes específicos, como os contaminantes de preocupação emergentes (CE), ainda precisa ser entendida e estudada. Desse modo, o entendimento da dinâmica e ocorrência dos contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto podem ajudar a revelar compostos que poderão ser utilizados como marcadores químicos da eficiência do tratamento, garantindo a qualidade da água que poderá ser utilizada seguramente para o reuso, minimizando dessa forma, os efeitos da escassez hídrica.

A Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento (SANASA), empresa de economia mista e atuante no município de Campinas-SP, tem buscado alternativas para aprimorar o tratamento de esgoto visando a produção de um efluente de alta qualidade que possa ser utilizado para fins de reuso potável, auxiliando dessa forma, no gerenciamento da crise hídrica. Nesse contexto, ao Sistemas de Esgotamento da SANASA foi integrada a Estação Produtora de Água de Reuso (EPAR) Capivari II, que opera utilizando biorreatores a membranas de ultrafiltração (MBR), que possibilita a produção de água de reuso a partir de esgotos domésticos. Atualmente, a planta atende uma população de 182.000 habitantes e trabalha com uma vazão média de  $286 \text{ L s}^{-1}$ , possuindo, no entanto, a capacidade de operar com  $360 \text{ L s}^{-1}$  de esgoto. A estação piloto é equipada com módulos envolvendo as operações unitárias de osmose reversa, sistema de aplicação de peróxido de hidrogênio, sistema gerador e de aplicação de ozônio, UV e carvão inerte e biológico. O sistema piloto está diretamente conectado a um tanque de armazenamento do efluente tratado por MBR.

O objetivo do projeto é centrado no desenvolvimento de pesquisas em cooperação com a SANASA para a produção de água de reuso potável da EPAR-Capivari II que opera com a tecnologia de Biorreatores de Membranas de Ultrafiltração (MBR) e tem em sequência uma estação piloto que permite realizar o polimento por diferentes processos, incluindo a osmose reversa, UV/peróxido e carvão ativado.

As principais metas compreendem: (i) Priorização de contaminantes emergentes a serem monitorados em efluentes de ETE baseados em dados de consumo; (ii) Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de contaminantes de preocupação emergente a nível de ng/L usando a cromatografia

<p>bidimensional associada a espectrometria de massas sequencial; (iii) Avaliar a presença dos CE selecionados e selecionar possíveis marcadores; (iv) Comparar a ocorrência de CE em outras ETE da cidade de Campinas; (v) Avaliar a concentração dos CE no efluente (calculado x determinado) e realizar uma avaliação de risco; (vi) Avaliar os diferentes processos da estação piloto de forma individual ou em combinação (osmose reversa, peróxido de hidrogênio, UV, e carvão ativado na remoção de compostos recalcitrantes (marcadores) e (vii) Selecionar a melhor combinação e avaliar a qualidade do efluente tratado pelo processo mediante análise da água, incluindo ensaios de atividades antimicrobiana, atividade estrogênica, presença de vírus, bactérias e protozoários e ensaios toxicológicos com microalgas.</p>	
<p>Susanne Rath</p>	<p><b>Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química</b></p>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b> coordenação do projeto, elaboração de relatórios, organização de workshop, orientação de alunos de pós-graduação, priorização de contaminantes de preocupação emergente (fármacos de uso humano e aditivos alimentares) em base a dados de consumo, desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de CE a nível de ng/L usando a cromatografia bidimensional associada a espectrometria de massas sequencial, avaliação da ocorrência e remoção de CE em diferentes estações de tratamento de efluentes de Campinas, avaliação de risco e estudos de sorção de CE em carvão ativado.</p>	
<p><b>Equipe - Participantes INCTAA:</b></p>	
<p>Pedro S. Fadini</p>	<p><b>Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)</b></p>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b> desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de CE (fármacos de uso humano) a nível de ng/L usando a cromatografia líquida e gasosa associadas a espectrometria de massas sequencial, avaliação da ocorrência e remoção de CE em diferentes estações de tratamento de efluentes. Estudo do emprego de co-substratos metabólicos na remoção de CE em efluentes. Orientação de alunos de pós-graduação.</p>	
<p>Cassiana C. Montagner Raimundo</p>	<p><b>Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química</b></p>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b> desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de CE (pesticidas) a nível de ng/L usando a cromatografia líquida associada a espectrometria de massas sequencial, avaliação da ocorrência e remoção de CE em diferentes estações de tratamento de efluentes de Campinas. Avaliação da formação de sub-produtos de desinfecção em água. Orientação de alunos de pós-graduação.</p>	
<p>José Roberto Guimarães</p>	<p><b>Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo</b></p>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b> estudos de degradação de compostos com potencial de toxicidade e organismos patogênicos presentes na água de reuso e pertencentes a várias classes de compostos microrganismos de preocupação emergente. São utilizados processos oxidativos como peroxidação (<math>H_2O_2</math>), ozonização em meio ácido (<math>O_3/H^+</math>), fotólise (UVC); processos oxidativos avançados como a peroxidação assistida por luz ultravioleta (<math>H_2O_2/UVC</math>) e ozonização em meio básico (<math>O_3/OH^-</math>) aplicados à degradação dos compostos de várias classes como os antidepressivos (fluoxetina, o escitalopram e bupropiona), antiparasitário (albendazol, tiabendazol, mebendazol e eprinomectina, imunomodulador (hidroxicloroquina), além disso, são utilizados para inativação de bactérias (<i>Escherichia coli</i>) e protozoários</p>	

(Giardia spp.). A principal matriz aquosa utilizada nos ensaios é proveniente da EPAR-Sanasa.	
<b>Equipe: Participantes externos ao INCTAA</b>	
Maria Tereza Pepe Razzolini	Universidade de São Paulo
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> quantificação dos cistos e oocistos dos protozoários parasitas – <i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i> – em amostras antes e após do processo de tratamento para produção de água de reuso para fins potáveis. Os protozoários parasitas <i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i> merecem atenção pela resistência a processos de desinfecção, especialmente ao processo de cloração.	
Silvia Figueiredo Costa/Nazareno Scaccia	Universidade de São Paulo – Faculdade de Medicina
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> avaliação da qualidade do efluente tratado pelo processo mediante análise microbiológica da água através da contagem de bactérias heterotróficas e indicadores de contaminação fecal (coliformes fecais e/ou <i>Escherichia coli</i> ), análises de bactérias resistentes aos antibióticos, genes de resistência aos antibióticos e presença de vírus.	
José Carlos Mierzwa	CIRRA, Escola Politécnica USP
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> consultor técnico sobre o funcionamento e processos instalados na estação piloto uma vez que a instalação desta estação foi conduzida pelo Centro Internacional de Referência em Reuso de Água (CIRRA).	
Ligia Maria Salvo	Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química e CIRRA POLI/Universidade de São Paulo
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> Avaliação da atividade estrogênica de contaminantes emergentes no sistema de reuso potável direto da Estação de Tratamento de Esgoto Capivari II, usando embriões de zebrafish ( <i>Danio rerio</i> ) e ensaios in vitro com células de linhagem BeWo.	
Renato Rossetto	SANASA
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> proponente do projeto por parte da empresa SANASA, consultor dos processos instalados na estação piloto da Estação Produtora de Água de Reuso (EPAR-Capivari II), facilitador das análises físico-químicas do efluente e água, participação na organização de workshop e reuniões.	
Silvia dias	SANASA
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> engenheira que atua na EPAR e auxilia na execução dos experimentos a serem realizados na estação piloto.	
<b>Ações realizadas dentro da temática do projeto:</b>	
<p>A EPAR Capivari II é uma estação pioneira na utilização de uma das tecnologias mais modernas do mundo para tratamento de esgoto, empregando no processo final um sistema de MBR para remoção de matéria carbonácea, nitrogênio e fósforo, garantindo a desinfecção dentro dos limites legais sem a utilização de produtos químicos, deixando o efluente com alto grau de qualidade. Antes de passar pelas membranas, o esgoto passa por um sistema de gradeamento mecanizado com espaçamento de 15 mm; peneira rotativa com malha circular e 2 mm de abertura; desarenador mecanizado; biorreator com subdivisões: anaeróbia, anóxica, aerada e desoxigenação. Este sistema proporciona já um efluente final atendendo a exigentes padrões de qualidade para vários parâmetros, restando protozoários, bactérias, vírus e sólidos em suspensão. No entanto, o efluente tratado ainda não é adequado para</p>	

reuso potável direto e necessita de etapa de polimento, que é foco central deste projeto.

Durante o período a que se refere o presente relatório foram realizadas diversas ações na própria estação piloto na EPAR-Capivari II, como manutenção do sistema, determinação dos volumes mortos em cada processo, otimização dos postos para coleta das amostras, trocas das membranas de osmose reversa e troca do carvão ativado granular. Um esquema da estação piloto com os pontos de coleta (P2 e P3) está apresentado na Figura 1.

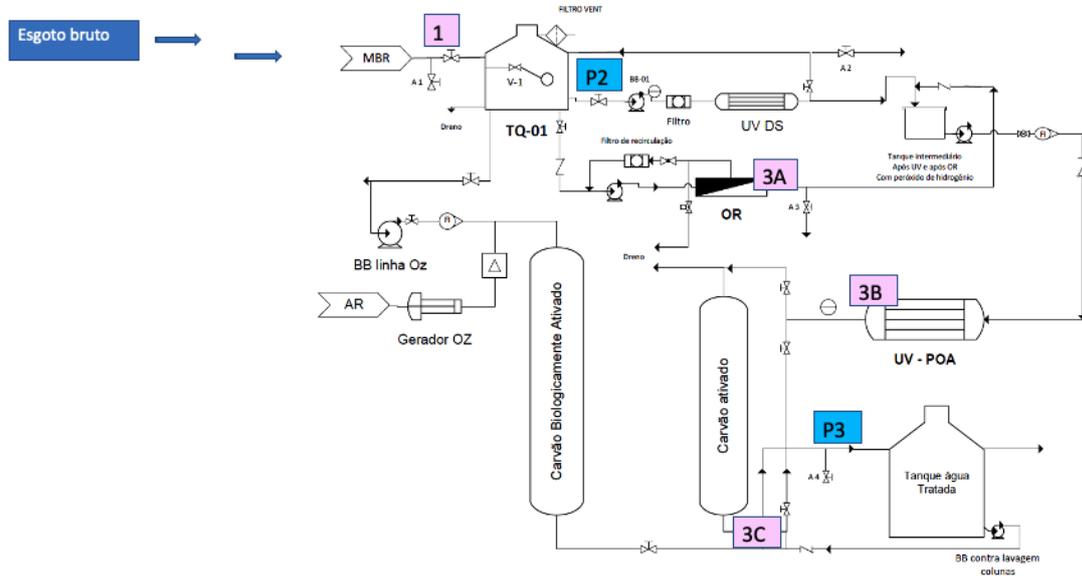


Figura 1 – Esquema da estação piloto (OR: osmose reversa; UV-POA: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; OZ: ozônio).

O reator UV (17,5 L) contém 12 lâmpadas UV-C (HNS 55W G13 HO), potência de 1590 mJ/cm<sup>2</sup> e um tempo de contato de 180 s. O peróxido de hidrogênio é bombeado para um tanque equalizador de 80 L situado antes do reator de UV. A dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usada nos estudos é de 6 mg/L. A coluna de carvão ativado granular tem 2,2 m e opera com uma carga hidráulica de 10 m h<sup>-1</sup>. A membrana de OR (LE-40400) é da Dow Filmtec.

Após vários ensaios preliminares e mediante o monitoramento de contaminantes de preocupação emergente (CE) nos processos de barreiras independentes e/ou combinados (OR, UV peróxido, CA) por um período de seis meses, ficou evidente que a combinação OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + carvão ativado seria a melhor combinação para o polimento do efluente pós-MBR. Para avaliar a qualidade do efluente tratado estão sendo realizadas coletas mensais, desde o ano de 2021, nos pontos P2 e P3 (Figura 1). O Ponto P2 representa o efluente tratado na EPAR Capivari II e o Ponto P3 efluente pós polimento. Para avaliar a qualidade do efluente polido estão sendo realizadas análises: físico-químicas (responsabilidade SANASA), químicas – contaminantes de preocupação emergentes (responsabilidade LBP, LQA da Unicamp e LBGqA da UFSCar), microbiológicas e avaliações toxicológicas (responsabilidade USP-São Paulo e CIRRA), assim como análises para avaliar se o efluente polido atende os parâmetros de potabilidade segunda a legislação vigente (responsabilidade SANASA). O grupo de pesquisadores se organizou no período e focou os trabalhos nos seguintes objetivos:

- Monitoramento de compostos químicos, definidos anteriormente como moléculas marcadoras, incluindo fármacos e pesticidas;

- Validação dos métodos e desenvolvimento de outros para ampliar os compostos previamente selecionados;
- Caracterização e avaliação do carvão ativado na sorção de compostos modelos;
- Ensaio microbiológicos visando a determinação de protozoários;
- Avaliação de qualidade do efluente tratado pelo processo mediante análise microbiológica da água através da contagem de bactérias heterotróficas indicadores, análise de bactérias resistentes aos antibióticos, genes de resistência aos antibióticos e presença de vírus.
- Ensaio de toxicidade e atividade estrogênica.
- Avaliação da qualidade do efluente tratado segundo a portaria de potabilidade.
- Caracterização físico-química do efluentes pós MBR e efluente polido (cor aparente, turbidez, condutividade, DBO, DQO, fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitrogênio K total, nitrato, nitrito, sólidos totais, sólidos dissolvidos totais, sólidos suspensos totais e sólidos totais).

Nos primeiros meses do ano de 2022 a estação piloto apenas era operada no dia da coleta de amostras e foi verificado que esse procedimento não era adequado, porque causava um biofilme no carvão ativado. Sendo assim, no mês de março de 2022 houve a necessidade da troca do carvão da coluna e em abril foram trocadas as membranas do sistema de osmose reversa. Apenas no mês de maio foi possível deixar a estação piloto operante de forma contínua.

A seguir são apresentados alguns resultados obtidos no período.

### **Monitoramento dos contaminantes emergentes selecionados nos pontos de coleta P2 e P3**

Três grupos de pesquisa atuaram no monitoramento dos contaminantes emergentes: Grupo da Profa. Cassiana (LQA): 2,4 D, fipronil e atrazina. (Ainda está em fase de desenvolvimento de método para os analitos acetaminofeno, cafeína, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, prednisona e sulfatiazol.

Grupo do Prof. Pedro (LBGqA): carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, propranolol, atenolol, acetaminofeno, naproxeno, 17-alfa-etinilestradiol, triclosan.

Grupo da Profa. Susanne (LBP): sucralose, cafeína, carbamazepina, hidroclorotiazida, sulfametoxazol, albendazol, ricobendazol, propranolol, N-nitrosodimetilamina (NDMA), N-nitrosodietilamina (NDELA), N-nitrosomorfolina (NMOR), N-nitrosodietilamina (NDEA).

Estudos preliminares no LBP foram realizados usando algumas moléculas marcadoras (ACE: acessulfame, ACF: acetaminofeno, ABZ: albendazol, CAF: cafeína, DCF: diclofenaco, HTZ: hidroclortiazida, PRP: propranolol, SAC: sacarina, SMX: suflametoxazol e SUC: sucralose), as quais foram monitoradas no efluente bruto e tratado da EPAR Capivari II dentre os meses de setembro e novembro de 2021. Os resultados preliminares estão apresentados na Figura 2. Como pode ser observado, com exceção da cafeína que tem apresentado remoções próximas a 90%, as demais moléculas apresentaram, nas amostras analisadas, remoções inferiores a 50%. Sendo assim, estas moléculas têm potencial para serem empregadas como marcadoras para avaliar os processos instalados na unidade piloto (osmose reversa, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CA).

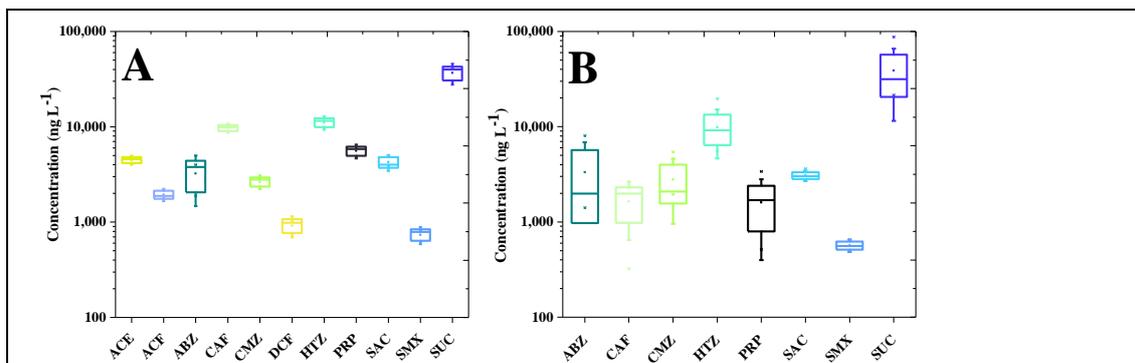


Figura 2 - Monitoramento das moléculas marcadoras no esgoto bruto (A) e no efluente do biorreator de membranas (MBR) da Estação Produtora de Água de Reuso Capivari II. ACE, acetaminofeno, ACF, acessulfame, ABZ, albendazol, CAF, cafeína, CMZ, carbamazepina, DCF, diclofenaco, HTZ, hidroclorotiazida, PRP, propranolol, SAC, sacarina, SMX, sulfametoxazol, e SUC, sucralose.

No período de setembro de 2021 a maio de 2022, foram realizadas sete campanhas de coletas na estação piloto. Foram monitorados os compostos marcadores nos pontos P2 e P3. As determinações foram realizadas por extração em fase sólida off-line e quantificação por LC-MS/MS ou por cromatografia bidimensional associada a espectrometria de massas sequencial (LC-UHPLC-MS/MS).

Os compostos monitorados no ponto P2, antes do polimento, e suas faixas de concentração abrangendo as 7 campanhas estão apresentados na Figura 3.

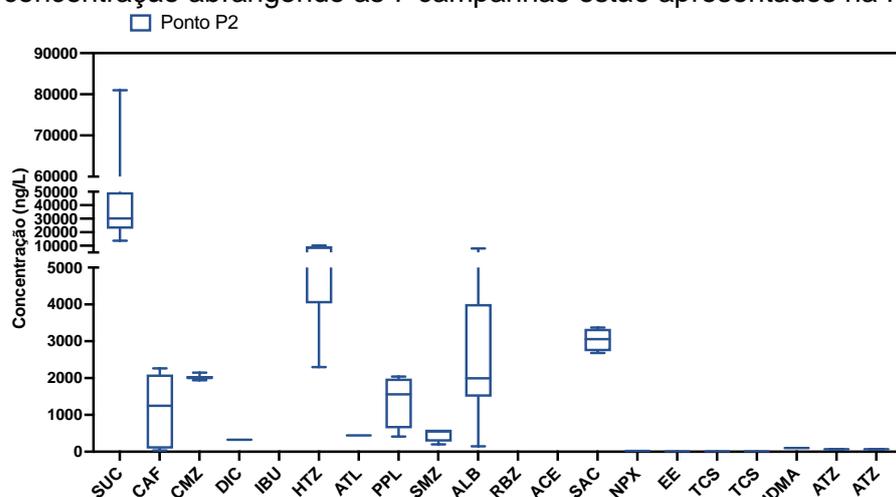


Figura 3 – Concentrações dos CE monitorados no ponto P2 (LBP, LBGqA e LQA).

No ponto P3, a maioria dos compostos não foi quantificada, uma vez que as concentrações estavam abaixo do limite de quantificação dos métodos empregados, ou seja, o polimento do efluente pelo processo multibarreira OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + carvão ativado foi eficiente na remoção destes compostos. Compostos que ainda foram detectados na campanha realizada no dia 16/05/2022: CMZ: 100 ng/L, estrona: 8 ng/L, 17- alfa etinilestradiol (EE): 6 ng/L, triclosan (TCS): 10 ng/L.

A N-nitrosodimetilamina (NDMA) foi detectada, mas com uma concentração menor do que 100 ng/L. De modo geral, foi possível verificar que a remoção dos compostos foi, no mínimo, de uma ordem de magnitude. A sucralose e a carbamazepina foram identificados como compostos modelo em potencial para monitorar a remoção dos CE durante o polimento do efluente. Os métodos permitem a determinação na ordem de menos do que 10 g/L e a sucralose está presente em concentrações na ordem de µg/L. Nesta campanha também foram avaliados os parâmetros físico-químicos nos pontos P2 e P3 e os resultados permitem evidenciar que houve redução dos valores

em praticamente todos os parâmetros de qualidade. Em especial cabe destacar a condutividade, que já tem sido relacionada como possível indicador da presença de CE.

Tabela 1- Resultados das análises físico-químicas das amostras coletadas no dia 16/05/2022 nos pontos P2 e P3.

Parâmetro	Unidade	P2	P3
<b>Cor</b>	mg Pt-Co/L	32	<15
<b>Turbidez</b>	NTU	0,18	0,05
<b>Condutividade</b>	mS/cm	0,592	0,013
<b>DBO</b>	mg/L	<1	<1
<b>DQO</b>	mg/L-O <sub>2</sub>	30	12
<b>Fósforo total</b>	mg/L	1,36	<0,05
<b>Nitrogenio amoniacal</b>	mg/L	<0.01	<0.01
<b>Nitrogenio K total</b>	mg/L	0,95	0,75
<b>Nitrogenio nitrato</b>	mg/L	6,81	0,32
<b>Nitrogenio nitrito</b>	mg/L	<0,015	<0,015
<b>SST (sólidos solúveis totais)</b>	mg/L	7	<2,5
<b>SDT (sólidos dissolvidos totais)</b>	mg/L	359	<2,5
<b>ST (sólidos totais)</b>	mg/L	366	<2,5

Também foi realizado um estudo pelos pesquisadores do LQA visando avaliar a remoção de pesticidas no efluente, mas fortificando o tanque TQ 01 da estação piloto (Figura 1) com as moléculas alvo (atrazina, simazina, ametrina, 2,4 D e fipronil) a uma concentração de 57 µg/L. A remoção dos pesticidas foi avaliada, em triplicata, com os processos isolados ou combinados, sendo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (POA), CA, OR, POA/CA, OR/POA, OR/CA, OR/POA/CA. Nos processos de oxidação fotoquímica, na ausência da osmose reversa a dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 64 mg/L e na presença da osmose reversa a dose foi de 8 mg/L. Alguns resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2 (concentrações sem fortificação do tanque) e Tabela 3 (concentrações com fortificação do tanque).

Tabela 2 – Concentrações médias (ng/L) dos pesticidas após cada processo, sem fortificação

Analito	OR	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CA	OR+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/ OR+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +CA
<b>Atrazina</b>	198	10	2	<LOQ	6	<LOQ
<b>Simazina</b>	135	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13	<LOD
<b>Ametrina</b>	25	<LOQ	<LOQ	64	4	<LOQ
<b>2,4 D</b>	<LOD	<LOD	<LOD	3	3	<LOQ
<b>Fipronil</b>	160	4	4	474	5	1

Tabela 3 – Concentrações médias (ng/L) dos pesticidas após cada processo, com fortificação.

Analito	OR	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CA	OR+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/ OR+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +CA
<b>Atrazina</b>	48	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Simazina</b>	87	30	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ametrina</b>	38	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

<b>2,4 D</b>	200	34	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Fipronil</b>	55	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Cabe destacar que após o processo multibarreiras de OR +UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA nenhum dos analitos foi detectado no efluente tratado (amostra coletada no ponto P3). Em adição foram realizadas análises de água potável distribuída na região de Campinas em nove pontos de coleta, nas quais foram encontradas atrazina em concentrações na faixa de 3 a 51 ng/L. Os demais pesticidas estavam todos abaixo do LOD do método. A presença de atrazina corrobora estudos que o mesmo tem sido veiculado pelo Rio Atibaia no qual ocorre a captação de água pela ETA.

Os pesquisadores do LBGqA realizaram estudos na estação piloto fortificando o Tanque 01 com carbamazepina (500 µg/L), diclofenaco (300 µg/L), propranolol e atenolol (250 µg/L) e cafeína e ibuprofeno (100 µg/L) e avaliaram a remoção dos compostos usando diferentes combinações dos processos. Os resultados de remoção percentual dos analitos avaliados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Remoções médias (%) dos analitos após cada processo, com fortificação.

<b>Analito</b>	<b>UV</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ CA</b>	<b>UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA</b>
<b>Carbamzepina</b>	0	60	99	60	99
<b>Propanolol</b>	4	71	99	77	99
<b>Atenolol</b>	0	71	99	71	99
<b>Cafeína</b>	4,7	70	97	63	98
<b>Diclofenaco</b>	99	84	99	100	100
<b>Ibuprofeno</b>	9,6	68	99	73	100

Os resultados indicam que a combinação do processo de fotólise /peroxidação seguida da passagem em leito de carvão ativado é eficiente na remoção dos analitos alvos e corrobora os estudos anteriores.

#### **Caracterização do carvão ativado da coluna da Estação Piloto**

Esse estudo foi realizado por pesquisadores do LBP. O carvão ativo granular da estação piloto foi caracterizado utilizando isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77 K em um porosímetro de mercúrio PoreMaster (Quantachrome) e analisador de área de superfície NOVA 4200e (Quantachrome). A área de superfície específica (A<sub>SEBET</sub>) e a distribuição do tamanho dos poros foram calculadas usando a teoria BET e o método BJH, respectivamente. A composição estrutural, morfológica e química dos CA foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) utilizando microscópio de varredura por emissão de campo (Jeol J6360 LV). As análises termogravimétricas foram realizadas em TGA-2950 (instrumentos TA) com uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O pH<sub>PCZ</sub> foi determinado de acordo com o procedimento descrito por Larous and Meniai (2016). Os espectros de difração de raios X (XRD) do CA foi obtido com o difratômetro XRD-7000 (SHIMADZU) usando um ânodo de Cu (radiação K $\alpha$ ). Os estudos de espectroscopia Raman confocal foram realizados com espectrômetro T64000 (Horiba) equipado com laser 532 nm com grade de 1800 ranhuras por mm<sup>2</sup> e abertura de 100 mm, resultando em resolução espectral de 2,9 cm<sup>-1</sup>. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida em um espectrofotômetro CARY 630 (Agilent). Além do método FTIR, os grupos químicos na superfície das amostras de CA foram determinadas pelo método de titulação de Boehm.

A análise elementar do CA determinou 48,9% de carbono, 19,8% de oxigênio, 12,7% de silício, 7,5% de nitrogênio, 5,8% de alumínio e 5,2% de ferro no adsorvente. Os

espectros Raman revelam estruturas de grafite desordenadas, como esperado para materiais a base de carbono e uma estrutura amorfa. A estrutura amorfa pode ser confirmada pela presença de picos largos e de baixa intensidade no espectro DRX. Os espectros de infravermelho indicam a presença de grupos carboxílicos e fenólicos e lactonas. Essa últimas foram confirmadas nas titulações de Boehm. Alguns parâmetros estão compilados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Parâmetros da caracterização do carvão ativado da estação piloto.

Parâmetros	Carvão ativado granular
Área Superficial Específica BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	536,5
Volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,349
Volume total de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,265
Volume total de mesoporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,084
Tamanho médio dos poros (nm)	2,6
Tamanho modal dos poros (nm)	1,67
Isoterma	Tipo IV
Histerese	Tipo H4
Grupos carboxílicos ( $\text{mEq g}^{-1}$ )	0,52
Grupos lactônicos ( $\text{mEq g}^{-1}$ )	0,52
Grupos fenólicos ( $\text{mEq g}^{-1}$ )	0,25
Grupos básicos ( $\text{mEq g}^{-1}$ )	1,49
pH-PCZ	9,0

As fotomicrografias (A e B) do CA e os resultados de EDX estão apresentados na Figura 4.

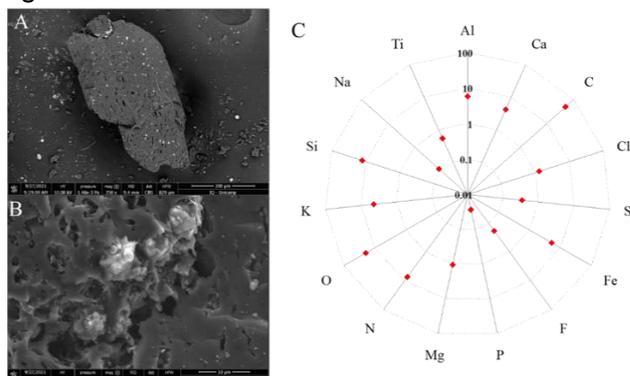


Figura 4 – Micrografias do CA com 250 (A) e 4000 (B) vezes de magnificação. C: resultados de EDX.

Após a caracterização do CA foram realizados estudos de sorção em batelada. Inicialmente verificou-se que as moléculas marcadoras (cafeína, hidroclorotiazida, sacarina, sulfametoxazol e sucralose) são estáveis nas condições de ensaios em bateladas ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 150 rpm, concentração inicial:  $500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  e 24 h). Posteriormente, foi avaliada a cinética de adsorção no carvão utilizando  $75\text{ mg L}^{-1}$  do carvão ativado (massa de adsorvente definidas em ensaios preliminares). O tempo de equilíbrio aparente foi definido como 270 min. A cinética do processo de adsorção foi avaliada pelo ajuste dos modelos de pseudo- primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Weber e Morris. A maior remoção foi observada para o sulfametoxazol, enquanto a

menor foi observada para a sucralose. A remoção dos compostos por processo de adsorção no CA em função do tempo de contato pode ser visualizado na Figura 5.

Esses ensaios foram conduzidos em batelada (pH 8,4). A capacidade de adsorção está inserida na Figura 5.

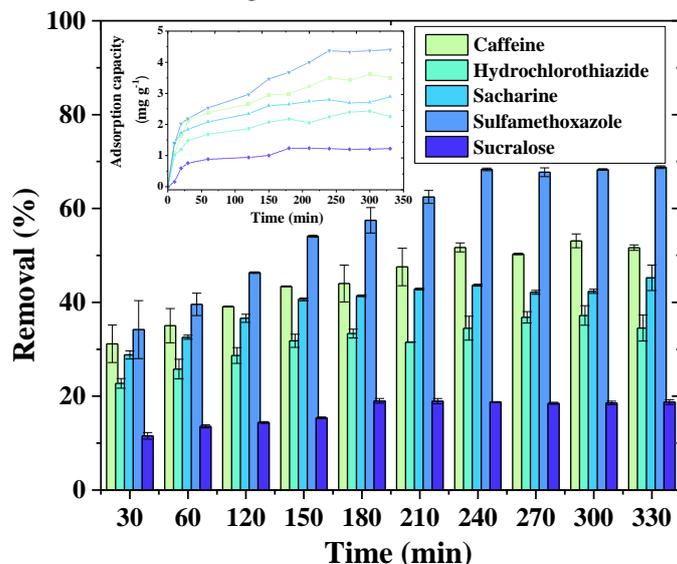
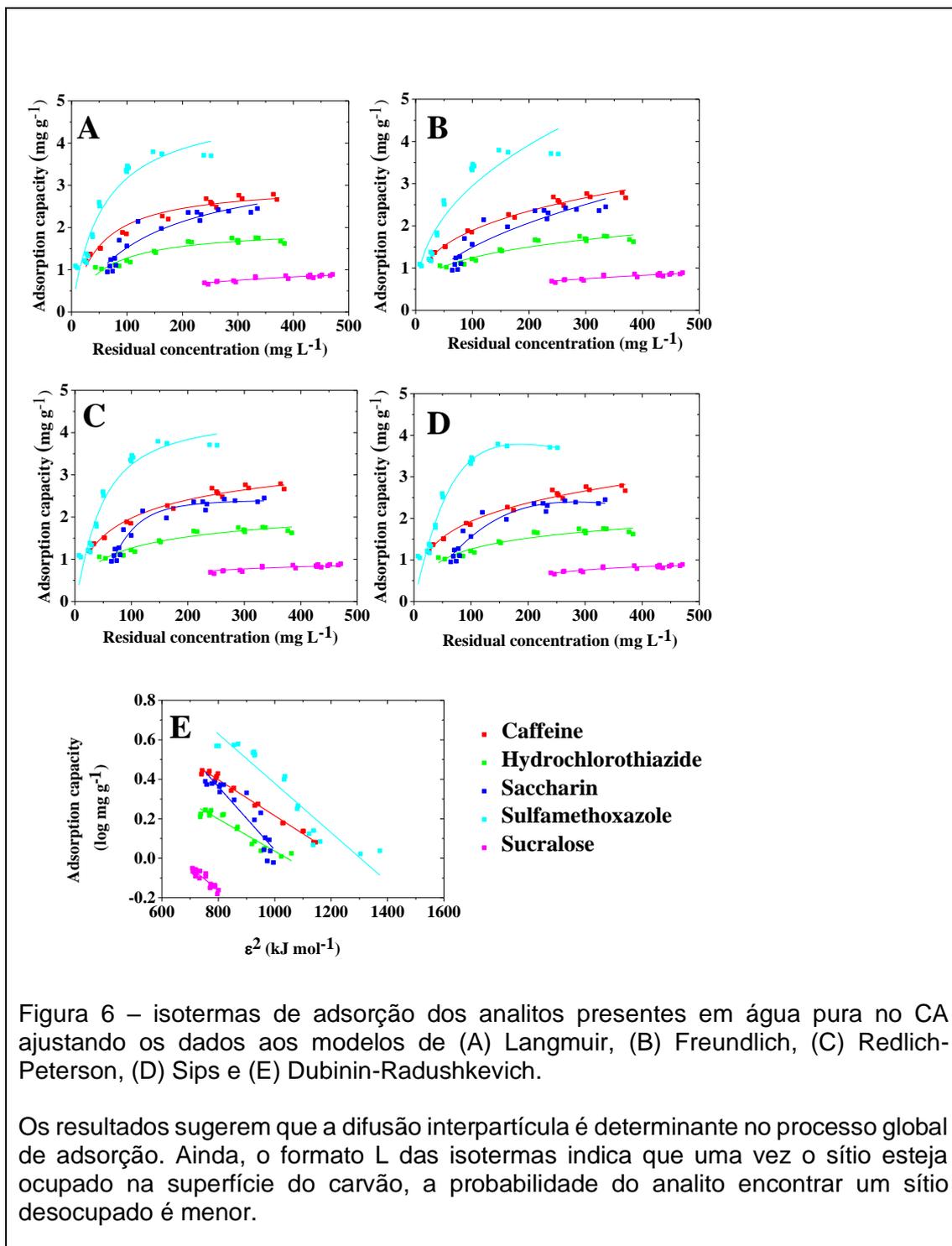


Figura 5 - Remoção dos CE em função do tempo e capacidade adsortiva. ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_0 = 500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ; 150 rpm; Quantidade de CA 30 mg; Volume da solução aquosa 400 mL; pH = 8,4.

Em seguida foi avaliado o processo de adsorção dos analitos no CA em meio de água pura e efluente coletado no ponto P2. As massas de CA adicionadas foram de 20, 40, 60, 90, 120, 150, 200, e 250 mg em um volume de 400 mL. A concentração dos analitos foi de  $500\text{ }\mu\text{g/L}$ . Os estudos foram realizados em batelada, a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e sob proteção de luz e no tempo de equilíbrio aparente de 270 min. A quantificação dos analitos foi realizada por UHPLC-MS/MS. Os dados experimentais foram ajustados a diferentes modelos de isotermas, incluindo as de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich e Redlich-Peterson. Em relação aos ajustes aos modelos de isotermas, os melhores ajustes foram observados para o modelo de Sips (Figura 6). Cabe destacar que o modelo Sips combina os modelos de Langmuir e Freundlich.

As isotermas também foram construídas usando o efluente da EPAR coletado no ponto P2 (Figura 7). Os resultados indicam uma menor adsorção dos analitos quando é usado o efluente da EPAR em comparação com água pura, o que deve ser da competição de outros compostos presentes no efluente pelos sítios disponíveis do CA. No efluente, a capacidade de adsorção diminuiu 28.7% (SMX), 31.3% (SUC), 45.2% (HTZ), 47.3% (SAC), e 49.1% (CAF) em comparação à água pura.



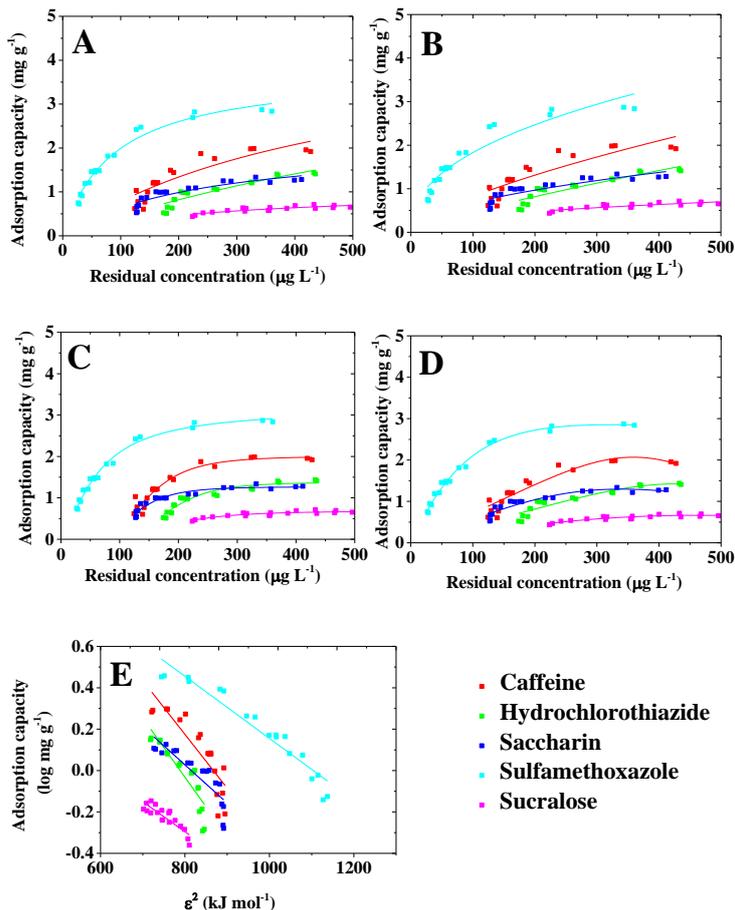


Figura 7 – isotermas de adsorção dos analitos presentes no efluente da EPAR (Ponto P2) no CA ajustando os dados aos modelos de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Redlich-Peterson, (D) Sips e (E) Dubinin-Radushkevich.

Ainda foi realizado um estudo do efeito do pH na adsorção dos compostos no CA (Figura 8) uma vez que este parâmetro influencia a adsorção no carvão. O processo de adsorção depende da carga da espécie do analito em solução e da carga na superfície do CA. A remoção é favorecida para o SMX, SAC e HTZ no pH<sub>PZC</sub> (linha tracejada vermelha). Para a cafeína e sucralose a remoção é favorecida em pH ácido. A distribuição das espécies aniônica, catiônica e zwitteriônica estão inseridas em cada gráfico.

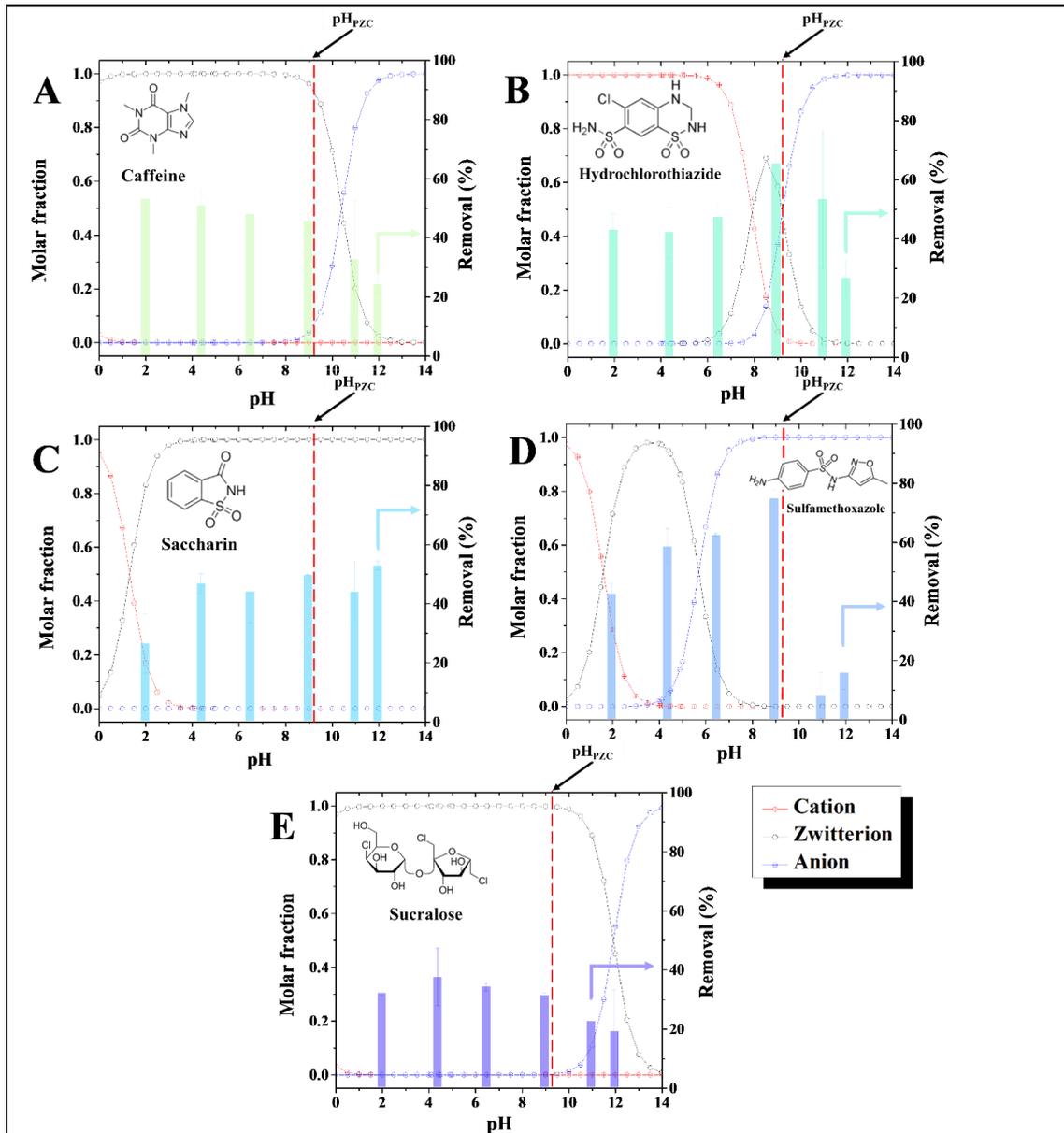


Figura 8 – Efeito do pH na remoção dos CE, em tampão Britton-Robinson. ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_0 = 500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ; 150 rpm; Quantidade de AC = 30 mg; volume da solução: 400 mL; força iônica =  $0.5\text{ mol L}^{-1}$ ; tempo de contato: 270 min.

Por fim foi avaliada a remoção das moléculas marcadoras usando os processos UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , em coluna de leito fixo de CA, OR, OR + UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , RO + CA e OR + UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  + CA (Figura 9).

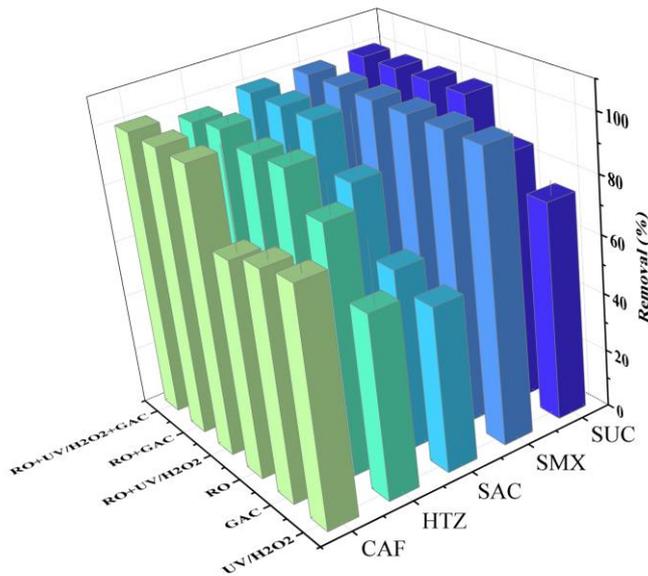


Figura 9 – Remoção dos compostos marcadores usando a combinação dos diferentes processos.

Os resultados permitem evidenciar que o processo multibarreiras OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA é eficiente para remover todas as moléculas marcadoras no efluente da EPAR (remoção próxima a 100%).

No entanto, o fato de a remoção das moléculas marcadoras ser um parâmetro importante não é conclusivo sobre a qualidade final do efluente. É fundamental que ensaios microbiológicos e toxicológicos sejam realizados. O objetivo principal é compilar todos os resultados e avaliar se os marcadores químicos possam fornecer, de forma indireta, informações sobre a potabilidade do efluente. As amostras coletadas em maio de 2022 estão sendo analisadas também para verificar se estas estão em conformidade com a portaria n. 888 de maio de 2021 de potabilidade de água para consumo humano (análises ainda não finalizadas. Os resultados devem nortear os próximos estudos.

#### Ensaio microbiológicos – avaliação microbiológica

Os ensaios microbiológicos estão sendo conduzidos na USP-São Paulo e os pesquisadores se associaram ao INCTAA no início de 2022. Sendo assim, a primeira coleta conjunta incluindo os novos grupos foi realizada em maio de 2022 e deve prosseguir por todo o ano.

O objetivo deste estudo é avaliar a qualidade do efluente tratado pelo processo MBR e após polimento mediante análise microbiológica da água pela contagem de bactérias heterotróficas e indicadores de contaminação fecal (coliformes fecais e/ou *Escherichia coli*), análises de bactérias resistentes aos antibióticos, genes de resistência aos antibióticos e presença de vírus.

Após coleta de amostras nos pontos P2 e P3, as amostras (2 L de cada amostra) foram transportadas para o laboratório sob refrigeração ( $\pm 4$  °C) e analisadas em um período menor do que 12 horas.

A metodologia usada baseia-se em uma abordagem dependente de cultivo e métodos independentes de cultivo. O método dependente de cultivo é usado para contagem de bactérias heterotróficas total, coliformes fecais, *Escherichia coli* e bactérias

resistentes aos antibióticos e, realiza-se através da semeadura de amostra diretamente em meio de cultura. O método independente de cultivo é usado para determinar a presença de genes de resistência aos antibióticos e de vírus e, realiza-se por meio da filtração de amostra de água através de uma membrana filtrante com tamanho de poro de 0,20 µm. Posteriormente, a membrana será utilizada para extração de ácidos nucleicos. Nesta coleta foram avaliadas a presença de organismos por meio de método de cultivo, usando meio de cultivo específico para cada organismo. Na amostra de efluente no ponto P2, observou-se a presença de bactérias heterotróficas ( $152 \pm 11,3$  UFC/mL), coliformes fecais ( $1,5 \pm 0,7$  UFC/mL) e, bactérias resistentes aos antibióticos (crescimento bacteriano em meio seletivo) (bactérias produtoras de carbapenemase, bactérias produtoras de  $\beta$ -lactamase de espectro estendido e *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina;  $51 \pm 1,41$ ,  $60 \pm 7,07$  e  $46,5 \pm 5,54$  UFC/mL, respectivamente).

A presença de bactérias heterotróficas foi reduzida na amostra coletada no ponto P3 ( $40,5 \pm 0,71$  UFC/mL) e, observou-se ausência de coliformes fecais e bactérias resistentes aos antibióticos, com exceção de bactérias produtoras de  $\beta$ -lactamase de espectro estendido com sua carga bacteriana reduzida ( $17 \pm 4,24$  UFC/mL). Esses dados são preliminares e merecem uma investigação mais aprofundada com identificação (por Maldi-Tof) de espécies bacterianas isoladas e avaliação de perfil de resistência bacteriana através de antibiogramas. O próximo passo, além de confirmar esses resultados observados, será a extração de ácidos nucleicos e triagem de genes de resistência aos antibióticos por meio de técnicas moleculares. A presença de vírus será realizada por meio do *Painel Gastrointestinal (GI)* para uso em FilmArray®.

#### **Ensaio microbiológico - Protozoários**

Doenças de veiculação hídrica causadas por parasitas mostrou que dos 199 surtos ocorridos no período de 2004 a 2010 publicados na literatura ou relatados pelas vigilâncias epidemiológicas ao redor do mundo eram decorrentes da presença do *Cryptosporidium* (60,3%) seguido por *Giardia lamblia* (35,1%).

A quantificação de cistos *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* nas amostras da EPAR foi realizada de acordo com método 1623/2012 da US Environmental Protection Agency (USEPA – Método 1623, 2012). O limite de detecção teórico é de 0,1 (oo) cistos/L.

Na coleta realizada em maio de 2022 nos dois pontos (P2 e P3) foi verificada uma concentração de *Cryptosporidium* de 0,6 oocisto/L e de *Giardia* de <0,1 cisto/L no ponto de coleta P2 e após polimento do efluente por OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ponto P3) concentrações de <0,1 oocisto/L e 0,3 cisto/L foram observadas para *Cryptosporidium* e *Giardia*, respectivamente.

#### **Ensaio de atividade estrogênica**

Esses ensaios estão em fase de implementação e objetivam avaliar por meio de biomarcadores de contaminação ambiental morfológicos e de atividade estrogênica, a eficácia da remoção da atividade biológica dos CE com potencial de desregulação endócrina e toxicidade. Para essa finalidade, estão sendo realizados estudos *in vivo* com embriões de zebrafish e *in vitro* com células de linhagem BeWo, utilizando as águas da ETE, antes e após a utilização de tecnologias avançadas de tratamentos: (OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA).

Como trata-se de um projeto onde estão sendo utilizados modelos animais, no caso, embriões de zebrafish (*Danio rerio*), foi necessário, primeiramente, a liberação e aprovação da Comissão de Ética no Uso de Animais da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (registro de nº 1744/2022 na CEUA/USP). Após a liberação da CEUA/FMUSP, foi realizada a montagem e adequação do laboratório no

CIRRA para os testes com embriões de zebrafish concomitante aos experimentos piloto com a linhagem celular BeWo, no laboratório da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Estela Maris Bevilacqua (ICB/USP).

A primeira coleta de amostras nos dois pontos de tratamento (P2 e P3) foi realizada em 16 de maio do corrente ano. Após a coleta, as águas foram transportadas em frascos de vidro âmbar, previamente esterilizados e identificados, na temperatura aproximada de 10 °C até o laboratório no CIRRA (POLI/USP). No CIRRA, as águas foram imediatamente preparadas para os experimentos *in vitro* com a linhagem celular BeWo e *in vivo* para a realização do FET TEST com embriões de zebrafish. Os resultados ainda estão em fase de compilação.

#### *Experimentos in vitro com células de linhagem BeWo*

Para as avaliações *in vitro* utilizando a célula de linhagem BeWo, o meio de cultura DEMEM/F12 foi preparado, diluindo-se seu conteúdo diretamente nas águas coletadas da ETE e submetidas aos diferentes tratamentos P2 e P3 (OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA). O grupo controle teve o meio preparado convencionalmente com água obtida em um sistema Milli-Q. Diluídos, os meios de cultura celular passaram pelo sistema de filtração à vácuo PES 0,22 µm (1000 mL), tiveram seu pH ajustados para 7.4, sendo na sequência suplementados com 10% de soro fetal bovino, 2 mM de L-glutamina e antibióticos.

#### *Plaqueamento das Células*

As células (BeWo) foram plaqueadas de acordo com os grupos a serem avaliados, em placas de 24 poços na proporção de 5x10<sup>4</sup> de células/mL (200 µL de meio de cultura por poço) e mantidas em estufa com atmosfera modificada de 5% de CO<sub>2</sub> e temperatura de 37 °C.

Foram feitas triplicatas de cada tratamento avaliado, compreendendo: 1. Branco: Meio de cultura (B) 2. Controle positivo bisfenol A (C+); 3. Controle positivo do solvente - etanol (E); 4. Tratamento 1: P-MBR: (P2) e 5. Tratamento 2: OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA (P3)

O crescimento e proliferação celular foram avaliados a cada 24 horas durante um período total de 48 horas, por meio dos seguintes ensaios: proliferação celular e curva de crescimento; lactato desidrogenase (LDH); teste do MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2yl)-2,5-di-fenil brometo de tetrazólio) e a marcação das células utilizando anticorpos (primário e secundário) com bromodeoxiuridina (BrdU).

As observações diretas das células em cultura foram realizadas em microscópio Invertido com sistema de análise de imagem ZEISS e o microscópio de fluorescência NIKON- Image Pro Plus foi utilizado para observação e obtenção de imagens das células marcadas com BrdU.

#### *Avaliação in vivo Zebrafish (Fish Embryo Acute Toxicity (FET Test))*

Os estudos *in vivo* estão sendo realizados de acordo com *Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test*, utilizando embriões de zebrafish (*Danio rerio*) (OECD, 2013; von Hellfeld et al., 2020) no laboratório do CIRRA em parceria com a Faculdade de Medicina da USP. Estão sendo avaliadas a ocorrência das seguintes alterações: a) alterações letais: coagulação do embrião, cauda não isolada, não formação dos somitos; b) alterações não letais: taxa de eclosão, movimento espontâneo, batimento cardíaco, pigmentação do embrião; c) efeitos teratogênicos: presença de escoliose, raquitismo, deformação do vitelo, retardo do crescimento.

Para as observações e avaliações dos embriões de zebrafish foi utilizado o Estereomicroscópio Stereo Star Reichert 580 e para as medições e obtenção de imagens o Stereo Discovery V.8 Zeiss.

Os dados estatísticos serão analisados utilizando o programa Graphpad Prism versão 5. Diferenças com  $P \leq 0,05$  serão considerados estatisticamente significativas.

O desenvolvimento e a padronização de métodos e tecnologias mais eficazes a fim de se detectar e avaliar os possíveis efeitos adversos dos CE presentes nos corpos d'água, incluindo as águas interiores e de consumo humano, são instrumentos de extrema importância na gestão segura dos recursos hídricos, principalmente no que concerne à preservação dos ecossistemas aquáticos e saúde pública, incluindo as atividades de regulação. Os resultados obtidos com as amostras da primeira coleta ainda estão em fase de análise.

### **Considerações finais**

No primeiro semestre de 2022 foi possível delinear um planejamento com todos os grupos participantes e a primeira coleta com a participação de todos foi realizada em maio de 2022. Foram coletadas duas amostras: uma no ponto P2 (efluente MBR) e outra no ponto P3 (após OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +CA). As amostras foram analisadas quanto a presença dos contaminantes emergentes, micro-organismos e se atenderia os valores máximos preconizados na Portaria GM/MS 888 de 4 de maio de 2021 (padrões de potabilidade de água para consumo humano). Os resultados obtidos e os preconizados na Portaria 888 estão apresentados na Tabela 6. Os valores em azul evidenciam a melhor do parâmetro de avaliação após o processo de polimento e os em vermelho o que não atendem os valores máximos permitidos pela Portaria. Pode-se verificar que apenas o pH após polimento está fora dos padrões, mas o que de fato não é importante no presente estágio, uma vez que para a água de reuso ser própria para consumo humano ainda requer o ajuste do pH e uma etapa de cloração.

	Analito	Unidade	P2	P3	VMP Portaria 888
Portaria 888 - Potabilidade de água para consumo humano	Antimônio	mg/L	NA	NA	0.006
	Arsênio	mg/L	0.005	< 0.003	0.01
	Bário	mg/L	< 0.030	< 0.030	0.7
	Cálcio	mg/L	22.42	< 1.5	-
	Cádmio	mg/L	< 0.001	< 0.001	0.003
	Chumbo	mg/L	0.01	< 0.003	0.01
	Cobre	mg/L	< 0.030	< 0.030	2
	Cromo	mg/L	< 0.020	< 0.020	0.05
	1,2 Dicloroetano	µg/L	NA	< 1	5
	Benzeno	µg/L	< 2	< 2	5
	Diclorometano	µg/L	NA	< 2	20
	Alacloro	µg/L	< 3.0	< 3	20
	Aldrin	µg/L	< 0.03	< 0.03	0.03
	DDT	µg/L	< 0.05	< 0.05	1
	Ácidos Haloacéticos Total	mg/L	NA	< 0.001	0.08
	Cloro Livre	mg/L	< 0.05	< 0.05	5
	Cloraminas Total <sup>(2)</sup>	mg/L	< 0.05	< 0.05	2.0 - 4.0
	pH	--	7.25	5.88	6.0 a 9.0
	Acidez	mg/LCaCO <sub>3</sub>	21	7	-
	Alcalinidade Bicarbonatos	mg/LCaCO <sub>3</sub>	78	13	-
	Alcalinidade Carbonatos	mg/LCaCO <sub>3</sub>	< 1	< 1	-
	Alcalinidade Hidróxidos	mg/LCaCO <sub>3</sub>	< 1	< 1	-
	Alumínio	mg/L	< 0.030	< 0.030	0.2
	Amônia (como NH <sub>3</sub> )	mg/L	0.22	0.09	1.2
	Fluoreto	mg/L	0.65	< 0.05	1.5
	Mercúrio	mg/L	NA	NA	0.001
	Níquel	mg/L	< 0.020	< 0.020	0.07
	Dieldrin	µg/L	< 0.03	< 0.03	0.03
	Nitrato (como N)	mg/L	3.22	0.11	10
	Nitrito (como N)	mg/L	< 0.005	< 0.005	1
	Selênio	mg/L	< 0.012	< 0.012	0.04
	Urânio	mg/L	< 0.010	< 0.010	0.03
	Etilbenzeno	µg/L	< 0.003	< 0.003	300
	Tetracloro de Carbono	µg/L	NA	< 1	4
	Tetracloroetano	µg/L	NA	< 1	40
	Tolueno	µg/L	< 0.002	< 0.002	30
	Tricloroetano	µg/L	NA	< 1	4
	Xilenos	µg/L	< 0.003	< 0.003	500
	Lindano (g-HCH)	µg/L	< 0.03	< 0.03	2
	Metolacoloro	µg/L	< 4.0	< 4.0	10
	Trifluralina	µg/L	< 4.0	< 4.0	20
	Trihalometanos Total	µg/L	NA	< 1	100
	Ferro	mg/L	0.03	< 0.030	0.3
	Manganês	mg/L	< 0.020	< 0.020	0.1
	Monoclorobenzeno	mg/L	< 0.003	< 0.003	0.02
Sódio	mg/L	83.95	< 3	200	
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	390	21	500	
Sulfato	mg/L	22.38	< 0.4	250	
Cloreto	mg/L	11	11	11	
Cor Aparente	mg Pt-Co/L	< 1	< 1	< 1	
1,2 diclorobenzeno	µg/L	< 0.5	< 0.5	< 0.5	
1,4 diclorobenzeno	µg/L	< 0.3	< 0.3	< 0.3	
Dureza	mg/LCaCO <sub>3</sub>	65.59	< 5	< 5	
Enxofre	mg/L	7.46	< 0.12	< 0.12	
Sulfeto de Hidrogênio	mg/L	NA	NA	0.05	
Surfactantes	mg/L	0.403	0.172	-	
Turbidez	NTU	0.2	0.2	0.5	
Zinco	mg/L	< 0.300	< 0.300	5	
Magnésio	mg/L	2.77	< 0.300	-	
Contagem Bactérias Heterotróficas	UFC/mL	943	190	não estabelece	
Coliformes Totais	SD - P/A	P	A	Ausência	
<i>Escherichia coli</i>	SD - P/A	P	A	Ausência	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	NMP / 100 mL	P	A	não estabelece	

Os resultados obtidos até o presente já evidenciam que o processo multibarreiras leva a um efluente de melhor qualidade, tanto considerando a remoção de contaminantes de preocupação emergentes recalcitrantes, como remoção de micro-organismos patogênicos. Nos próximos meses serão realizadas novas coletas com a participação de todos os pesquisadores com a expectativa de até o final do ano se ter dados suficientes para demonstrar que o reuso potável direto seja possível na EPAR usando os processos de polimento da estação piloto.

**Atividades que contemplaram a colaboração entre pesquisadores ou grupos do INCTAA (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

O grupo de pesquisadores deste projeto integrante do INCTAA e pesquisadores associados tem trabalhado em diferentes frentes de pesquisa que se complementam na temática da produção de água de reuso potável na EPAR-Capivari II: identificação de marcadores em efluentes, desenvolvimento de métodos, avaliação da presença de CE, remoção de compostos recalcitrantes por processos oxidativos avançados, sorção de CE em carvão, ensaios de toxicidade, atividade antimicrobiana e outros. Todos esses estudos são essenciais para avaliar os processos instalados na estação piloto da EPAR (osmose reversa, peróxido de hidrogênio, UV, ozônio e carvão ativado) e para avaliar a qualidade do efluente tratado por estes processos visando a produção de água de reuso potável.

Foi realizado um workshop no segundo semestre de 2021 com a participação de todos os grupos visando discutir a temática e delinear as atividades na estação piloto.

# WORKSHOP REÚSO DAS ÁGUAS

01 DE OUTUBRO

08:00 – 16:00 h

<https://meet.google.com/obz-nauy-anh>



## PROGRAMAÇÃO

8:00 – 8:15	Abertura do Evento	Prof. Susanne Rath, Instituto de Química da UNICAMP
8:15 – 8:45	Panorama geral das estações de tratamento de esgoto de Campinas e particularidades da EPAR CAPIVARI II	Renato Rossetto, SANASA
8:55 – 9:10	Carvão ativado como técnica de polimento de efluentes	MSc. Vinicius Diniz, Instituto de Química da UNICAMP
9:15 – 9:30	Degradação de benzimidazóis em diferentes matrizes aquosas	MSc. Wilson Venâncio, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP
9:35 – 9:50	Avaliação da remoção de pesticidas em efluente pós-MBR: Estudo em escala piloto	MSc. Jéssyca Medeiros, Instituto de Química da UNICAMP
9:55 – 10:25	Disseminação de resistência a antibióticos no meio ambiente através dos efluentes de estações de tratamento de esgotos	Dr. Nazareno Scaccia, Instituto de Medicina Tropical da USP
10:35 – 11:05	Combinação de ozônio, carvão ativado e membranas em uma estratégia multibarreira visando o reuso de efluentes urbanos	Prof. Renato Falcão Dantas, Faculdade de Tecnologia da UNICAMP
11:15 – 11:45	Reuso Potável, Desafios e Oportunidades	Prof. José Carlos Mierzwa, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da USP
12:00 – 14:00	Pausa para almoço	
14:00 – 16:00	Mesa redonda - Próximas ações coordenadas na estação piloto - EPAR CAPIVARI II	

**Atividades e resultados que contemplaram colaborações entre INCTs (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

Nada a declarar no período.

## APÊNDICE III

**Período:** 01/julho/2021 – 30/junho/2022

**TEMA DE PESQUISA:** Compostos emergentes e microplásticos em amostras ambientais.

**RESUMO:** A proposta consiste na realização de um trabalho de avaliação de contaminantes emergentes (CE) e microplásticos (MP) em águas superficiais e em material particulado na atmosfera. No que diz respeito às águas superficiais, será avaliada a presença destes contaminantes nas localidades onde cada pesquisador se encontra, avaliando o impacto causado ao ecossistema, devido às pressões antrópicas sofridas nestes ambientes. Os trabalhos com microplásticos em água doce são bastante escassos, principalmente no Brasil, que possui muitos ambientes aquáticos em regiões muito populosas e utilizam desta água para diferentes atividades, inclusive para captação. Este trabalho, daria uma dimensão do possível impacto dos CE e MP nestes corpos hídricos, assim como as possíveis fontes destes compostos, em diferentes regiões do país, considerando principalmente as características de um ambiente tropical como o Brasil e com ecossistemas tão diversos. Os grupos deverão trabalhar com um protocolo único de coleta e tratamento de amostra. No caso de MP na atmosfera, o número de trabalhos é muito menor, inclusive no Brasil. Para esta matriz, também serão estudadas metodologias de tratamento da amostra para separação de MP, degradação de matéria orgânica e posterior análise, além de coletas em distintos ambientes para verificar a presença e composição destes materiais, e avaliar sua toxicidade.

**Coordenador:**

Maria Cristina Canela

**Universidade Estadual Fluminense**

**Atividades associadas ao projeto:**

-Amostragem de material particulado na atmosfera em ambientes externos e internos para determinação de microplásticos e HPA. Estabelecimento de protocolo para análise de MP em filtros usando GC-MS com pirólise e também com dessorção térmica. Atividade em conjunto com a profa. Roberta Urban (UFSCAR);

-Ensaio do efeito dos oxidantes de matéria orgânica sobre diferentes polímeros em vários estágios de degradação. Atividade em conjunto com a profa. Cassiana Montagner (UNICAMP) e prof Walter Ruggeri Waldman (UFSCAR) Sorocaba;

-Coleta de MP e CE no Rio Paraíba do Sul, etapa de validação e otimização do uso de redes de plâncton e filtração usando coleta manual com baldes;

-Aplicação de processos oxidativos para remoção de agrotóxicos de águas residuais.

**Publicações no período:**

Barcellos, P.; Araújo, T.; Gomes, G.; Bila, D.; Canela, M. C. The Fate of Atrazine in Tropical Environments: Photolysis, Acute Toxicity and Endocrine Disruptor Potential.

Journal of the Brazilian Chemical Society, 33 (2022): 927-937. DOI: 10.21577/0103-5053.20220030

### **Orientações finalizadas**

Kaique Carvalho da Silva. (2022) Dissertação de mestrado: Triagem de Variáveis para Degradação de Herbicidas Selecionados usando Persulfato em Reatores Fotocatalíticos. UENF, Campos dos Goytacazes-RJ. Orientadora: Maria Cristina Canela

### **Orientações em andamento**

Kaique Carvalho da Silva. Tese de Doutorado: Análise de microplásticos em águas superficiais no Norte do Estado do Rio de Janeiro. UENF, Campos dos Goytacazes-RJ. Orientadora: Maria Cristina Canela

Jennifer do Nascimento Chaves. Dissertação de mestrado: Avaliação de HPA e BTEX em amostras de água do mar e sedimento em praias afetadas por manchas de petróleo. UENF, Campos dos Goytacazes-RJ. Orientadora: Maria Cristina Canela

### **Participantes INCTAA:**

Marco Tadeu Grassi

**Universidade Federal do Paraná**

**Atividades associadas ao projeto:** Nada consta no período.

Cassiana C. Montagner

**Universidade Estadual de Campinas**

### **Atividades associadas ao projeto:**

- Amostragem de microplásticos e contaminantes emergentes nas Bacias dos rios Atibaia (Campinas) e Turvo (São José do Rio Preto) no âmbito do projeto de mestrado do bolsista Vinicius Sarracini Santos (bolsa Fapesp vinculada ao INCTAA) em parceria com a Profa. Marcia Bisinotti e Altair Benedito Moreira do IBILCE/UNESP;
- Amostragem e caracterização dos microplásticos no Ribeirão das Pedras;
- Ensaios de sorção de contaminantes em diferentes microplásticos e em diferentes condições ambientalmente relevantes em colaboração com o Prof. Theodore Burdick Henry;
- Ensaio do efeito dos oxidantes de matéria orgânica sobre diferentes polímeros em vários estágios de degradação, realizado em colaboração com a Profa. Maria Cristina Canela (UENF) e o Prof. Walter Waldman (UFSCar);
- Determinação e caracterização de microplásticos e contaminantes emergentes em ETE.
- Determinação de contaminantes emergentes em água de chuva.

**Orientações finalizadas**

Beatriz Saccaro Ferreira, projeto “Determinação de contaminantes emergentes em água da chuva nas cidades de São Paulo, Campinas e Brotas (SP)”. PIBIC: 2020/2021

**Orientações em andamento**

Ramon Domingues dos Santos, projeto “Ocorrência de microplásticos em Estações de Tratamento de Esgoto”. PIBIC: 2021/2022. Orientadora: Cassiana C. Montagner.

Daniel Carvalho Neto, projeto “Microplásticos em sistemas aquáticos: um estudo de caso no Ribeirão das Pedras, Campinas (SP)”. PIBIC: 2021/2022. Orientadora: Cassiana C. Montagner.

Victor Zeferino e Resende. Dissertação de mestrado: Avaliação da degradação de termoplásticos e formação de microplásticos em condições ambientais. UNICAMP, Campinas-SP. Orientadora: Cassiana C. Montagner.

Vinicius Sarracini Santos. Dissertação de mestrado: Microplásticos e contaminantes emergentes em águas superficiais: usos das bacias hidrográficas e os impactos no ambiente. UNICAMP, Campinas-SP. Orientadora: Cassiana C. Montagner.

Karen Noda Morishita. Dissertação de mestrado: Sorção de pesticidas em microplástico de poliestireno em diferentes matrizes ambientais. Orientadora: Cassiana C. Montagner.

Beatriz De Caroli Vizioli. Tese de doutorado: Avaliação de contaminantes orgânicos emergentes associados a microplásticos em ambientes aquáticos após o processo de desinfecção. UNICAMP, Campinas-SP. Orientador: Cassiana C. Montagner.

Mariana Amaral Dias. Tese de doutorado: Desenvolvimento e validação de método para a determinação de contaminantes emergentes associados a microplásticos em ambientes aquáticos. UNICAMP, Campinas-SP. Orientador: Cassiana C. Montagner.

**Publicações no período:**

Montagner, C. M.; Dias, M. A.; Paiva, E. M.; Vidal, V.; Microplásticos: ocorrência ambiental e os desafios analíticos. Química Nova, DOI: /10.21577/0100-4042.20170791

Paulo Henrique Prado Stefano, Ari Roisenberg, Matheus Rossi Santos, Mariana Amaral Dias, Cassiana Carolina Montagner; Unraveling the occurrence of contaminants of emerging concern in groundwater from urban setting: A combined multidisciplinary approach and self-organizing maps; Chemosphere, 299 (2022) 134395.

Fernando Fabríz Sodré

**Universidade de Brasília**

**Atividades associadas ao projeto:**

- Coleta e caracterização de microplásticos em amostras de esgoto bruto do DF;

- Caracterização de microplásticos nas águas do Lago Paranoá;
- Estudos de adsorção de micropoluentes de interesse emergentes por microplásticos de PE, PS, PP e PVC.

#### **Orientações finalizadas**

- Iniciação Científica de Mariana Moura Moutinho. Microplásticos em águas superficiais brasileiras: monitoramento em rede e identificação de fontes, comportamento e destino ambiental. 2021. Graduanda em Química, Universidade de Brasília, Bolsista Capes.
- Trabalho de Conclusão de Curso de Isabella de Oliveira Alves. Primeiras evidências sobre a presença de microplásticos nas águas do Lago Paranoá. 2021. Graduação em Química Tecnológica, Universidade de Brasília.
- Trabalho de Conclusão de Curso de Amanda Espíndola Freire. Microplásticos no ambiente: definições, origem, efeitos e quantificação em amostras de águas naturais e residuais. 2019. Graduação em Química Tecnológica, Universidade de Brasília.

#### **Orientações em andamento**

- Doutorado em andamento de Imisi Michael Arowojolu. Investigando a adsorção e a dessorção de micropoluentes de interesse emergente em microplásticos. 2019. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília. Bolsista CNPq.
- Mestrado em andamento de Isabella de Oliveira Alves. Análise de águas superficiais do Distrito Federal quanto à presença de microplásticos: monitoramento e caracterização. 2022. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília.

**Andreia Neves Fernandes**

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

#### **Atividades associadas ao projeto:**

- Microplásticos em ambientes aquáticos: influência da fotodegradação na interação com contaminantes ambientais e efeitos ecotoxicológicos. Atividade em conjunto com o Prof. Marco Tadeu Grassi (UFPR), Prof. Gilberto Abate (UFPR) e Prof. Walter Ruggeri Waldman (UFSCAR) Sorocaba;
- Microplásticos em águas de abastecimento de Porto Alegre e Região Metropolitana;
- Microplásticos em água superficial do Lago Guaíba;
- Microplásticos e contaminantes emergentes em água superficial do Rio, Lagoa e Estuário Tramandaí. Atividade em conjunto com a Prof<sup>a</sup>. Cassiana Montagner (UNICAMP);
- Avaliação dos processos de degradação de sacolas de polietileno oxidegradáveis sob condições naturais e radiação UVA. Atividade em conjunto com o Prof. Walter Ruggeri Waldman (UFSCAR) Sorocaba.

- Interação de microplástico de poliamida pristino e degradado com compostos desreguladores endócrinos. Atividade em conjunto com o Prof. Walter Ruggeri Waldman (UFSCAR) Sorocaba.
- Avaliação de ecotoxicidade de microplástico de PVC e mexilhões de água doce;
- Avaliação da ecotoxicidade de microplásticos de polietileno e carpas. Atividade em conjunto com o Prof. Walter Ruggeri Waldman (UFSCAR) Sorocaba.
- Óxido de grafeno tridimensional como fase ligante de dispositivos de difusão por gradiente em filmes finos (DGT) na remoção de contaminantes emergentes. Atividade em conjunto com o Prof. Marco Tadeu Grassi (UFPR).
- Estratégias de imobilização de lacase em resíduos agroindustriais para remoção e degradação de fármacos.

### **Orientações finalizadas**

Francine Girardello (2022). Projeto de pós-doc: Avaliação de toxicidade e bioacumulação no mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) em fármacos sorvidos com microplásticos. UFRGS, Porto Alegre-RS. Supervisor: João Antonio Pêgas Henriques e Andreia Neves Fernandes.

Crislaine Fabiana Bertoldi (2022). Tese de doutorado: Distribuição espaçotemporal, abundância e caracterização de microplásticos em águas superficiais do Lago Guaíba. UFRGS, Porto Alegre-RS. Orientador: Andreia Neves Fernandes.

Larissa Zacher Lara (2022). Dissertação de mestrado: Comportamento sortivo de compostos desreguladores endócrinos (EDC) em microplásticos virgens e artificialmente degradados. UFRGS, Porto Alegre-RS. Orientador: Andreia Neves Fernandes. Co-Orientador: Walter Ruggeri Waldman.

Bárbara da Rosa Machado. Microplásticos em águas de abastecimento de Porto Alegre e Região Metropolitana. 2021. Bolsista de Iniciação Científica, PIBIC/CNPq.

Matheus Oliveira Dionisio. Ciência, para quê? 2021. Bolsista de Extensão, UFRGS.

Bárbara Victoria Perini Machado. Ocorrência, distribuição e fontes de microplásticos de águas superficiais da região metropolitana de Porto Alegre. 2021. Bolsista de Iniciação Científica, UFRGS.

Gabriella Barcellos César. Microplásticos em águas de abastecimento de Porto Alegre e Região Metropolitana. 2021. Bolsista de Iniciação Tecnológica, PIBIT/CNPq.

### **Orientações em andamento**

Chrys Katielli Hoinacki da Silva. Tese de doutorado: Resíduos agroindustriais como suportes para imobilização de lacase para aplicação na remoção e degradação de fármacos. UFRGS, Porto Alegre-RS. Orientador: Andreia Neves Fernandes. Co-Orientadora: Roberta Bussamara.

Raimara de Souza Gomes. Tese de doutorado: Microplásticos oxibiodegradáveis: interação com fármacos e efeitos toxicológicos. UFRGS, Porto Alegre-RS. Orientador: Andreia Neves Fernandes. Co-Orientador: Walter Ruggeri Waldman.

Mayara Bitencourt Leão. Tese de doutorado: Nanomateriais tridimensionais baseados em grafeno e decorados com nanopartículas para aplicação na detecção de contaminantes emergentes em água. UFRGS, Porto Alegre-RS. Orientador: Andreia Neves Fernandes. Co-Orientadora: Carolina Ferreira De Matos Jauris.

Ellen de Souza Almeida Duarte. Tese de doutorado: Microplásticos em águas urbanas: avaliação do perfil de degradação e contaminantes associados. UFRGS, Porto Alegre-RS. Orientador: Andreia Neves Fernandes.

Larissa Zacher Lara. Tese de doutorado: Microplásticos prístinos e degradados: efeito das condições ambientais e interação com contaminantes. UFRGS, Porto Alegre-RS. Orientador: Andreia Neves Fernandes. Co-Orientador: Walter Ruggeri Waldman.

André José da Rosa. Ocorrência, distribuição e fontes de microplásticos de águas superficiais da região metropolitana de Porto Alegre. 2022. Bolsista de Iniciação Tecnológica, PIBIT/CNPq.

Laura Rodrigues Reischak de Oliveira. Microplásticos em águas de abastecimento de Porto Alegre e Região Metropolitana. Bolsista de Iniciação Científica, PIBIC/CNPq.

Jaqueline Rosa da Silva. Microplásticos em Matrizes Aquosas: Efeito dos Principais Parâmetros Envolvidos no Processo de Extração. 2022. Bolsista de Iniciação Científica, UFRGS.

**-Publicações no período:**

Fernandes, A.N.; Bertoldi, C.; Lara, L.; Stival, J.; Alves, N.; Cabrera, P.M.; Grassi, M.T. Microplastics in Latin America Ecosystems: A Critical Review of the Current Stage and Research Needs. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 33 (2022) 303-326. DOI: 10.21577/0103-5053.20220018

Silva, C.K.H.; Polidoro, A.S.; Cabrera, P.M.; Thue, P.S.; Jacques, R.A.; Lima, É.C.; Bussamara, R.; Fernandes, A.N. Laccase covalently immobilized on avocado seed biochar: A high-performance biocatalyst for acetaminophen sorption and biotransformation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 107731-107739. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107731

Leão, MB.; Grassi, M.T.; Jauris, C.F.M.; Fernandes, A.N. Recent nanomaterials development and application in diffusive gradients in thin-film devices. *Chemical Papers*, 76 (2022) 1923-1938. DOI: 10.1007/s11696-021-02012-z

Lara, L.Z.; Bertoldi, C.; Alves, N.M.; Fernandes, A.N. Sorption of endocrine disrupting compounds onto polyamide microplastics under different environmental conditions: Behaviour and mechanism. *Science of the Total Environment*, 796 (2021) 148983-148994. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148983

Gomes, R.S.; Thesing, A.; Santos, J.F.L.; Fernandes, A.N. Self-supported 3D reduced graphene oxide for solid-phase extraction: An efficient and low-cost sorbent for environmental contaminants in aqueous solution. *Talanta*, 235 (2021) 122750-122759. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122750

Girardello, F.; Leite, C.C.; Touguinha, L.B.; Roesch-ely, M.; Silva, C.K.H.; Oliveira, R.M.; Borges, D.L.G.; Villela, I.V.; Fernandes, A.N.; Salvador, M.; Henriques, J.A.P.

ZnO nanoparticles alter redox metabolism of *Limnoperna fortunei*. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2021) 69416–69425. DOI: 10.1007/s11356-021-15257-8

**Trabalhos apresentados em congressos nacionais:**

Alves, N.M.; Lara, L.Z.; Bertoldi, C.; Fernandes, A.N. Microplástico de poliamida como vetor de compostos desreguladores endócrinos. In: III Mês do Meio Ambiente - UNIFESP, 2021, Virtual. (Apresentação: Pôster).

Cesar, B.G.; Gomes, R.S.; Fernandes, A.N. Os plásticos oxibiodegráveis são realmente biodegradáveis?. In: III Mês do Meio Ambiente - UNIFESP, 2021, Virtual. (Apresentação: Pôster).

**Gilberto Abate**

**Universidade Federal do Paraná**

**Atividades associadas ao projeto:**

- Síntese e caracterização de poliuretanos modificados visando a extração e concentração de herbicidas da classe das triazinas;
- Síntese e caracterização de montmorilonita magnetizada para a extração e concentração de herbicidas da classe das triazinas;
- Síntese e caracterização de vermiculita silanizada para a extração e concentração de HPAs;
- Avaliação da emissão de microfibras de algodão e poliéster originárias da lavagem de roupas em residências e caracterização das microfibras.

**Publicação no período:**

Batista, L. F. A.; de Mira, P. S.; de Presbiteris, R. J. B.; Grassi, M. T.; Salata, R. C.; Melo, V. F.; Abate, G. Vermiculite modified with alkylammonium salts: characterization and sorption of ibuprofen and paracetamol. *Chemical Papers*, 75 (2021) 4199-4216. DOI: 10.1007/s11696-021-01643-6.

**Orientações de doutorado em andamento:**

- Luis Fernando Amorim Batista. Desenvolvimento de estratégias analíticas empregando extração em fase sólida para a quantificação de pesticidas da classe das triazinas em matrizes aquosas. (Início: 2018).
- Priscila Karachinski dos Reis. Avaliação de procedimentos de extração em fase sólida baseados em carvões ativados modificados magneticamente para a determinação de contaminantes de preocupação emergente. (Início: 2021).

**Orientações de mestrado em andamento:**

- Michele Christine Woo. Argilominerais silanizados como sorventes para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. (Início: 2020).
- Danieli Sayuri Hakoyama. Avaliação da potencialidade de partículas magnéticas modificadas organicamente para a extração de herbicidas de meio aquoso. (Início: 2020).
- Leticia Cristina da Silva. Caracterização de microfibras têxteis e interação com contaminantes de preocupação emergente. (Início: 2020).
- Fabiane Ferraz Wisniewski. Estudos de sorção de contaminantes de relevância ambiental em microplásticos (MPs) e avaliação da presença de MPs em águas superficiais. (Início: 2022).

**Kátia Messias Bichinho**

**Universidade Federal da Paraíba**

**Atividades associadas ao projeto:** Nada consta no período.

**Altair Benedito Moreira**

**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”**

**Márcia Cristina Bisinoti**

**Atividades associadas ao projeto:**

- Amostragem de microplásticos e contaminantes emergentes nas Bacias dos rios Atibaia (Campinas) e Turvo (São José do Rio Preto) no âmbito do projeto de mestrado do bolsista Vinicius Sarracini Santos (bolsa Fapesp vinculada ao INCTAA) em parceria com a Profa. Cassiana Montagner (UNICAMP).

- Os docentes Altair e Márcia têm atuado em pesquisas sobre carvão magnético (CM) com finalidade de remoção de contaminantes emergentes e pesticidas orgânicos tais como fipronil. Os compósitos magnéticos são materiais multifuncionais, em que nanopartículas de ferro são combinadas com uma fase de silício ou carbono, de modo que as propriedades magnéticas dessas partículas, juntamente com as características de estabilidade química, porosidade e presença de grupos funcionalizados em superfície da matriz carbonácea, podem atuar de forma sinérgica. Muitos compósitos magnéticos são preparados a partir da incorporação de uma fase magnética (óxidos de ferro) em materiais adsorventes, que se tornam adsorventes magnéticos. Assim, a capacidade de adsorção da matriz (material sem modificação) é melhorada, além de possuir fácil recuperação, já que adsorventes magnéticos podem ser separados do meio aquoso por decantação magnética, com o auxílio de um ímã. As propriedades magnéticas dos óxidos de ferro, nas fases maguemita e magnetita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente), aliadas às propriedades texturais

(porosidade e área de superfície) e aos grupos funcionais existentes na superfície externa e nos poros do carvão hidrotérmico, contribuem para a formação de um material multifuncional, que tem sido estudado como adsorventes magnéticos para a remoção de poluentes como corantes, óleo, metais tóxicos e hormônios, dentre outros

**Orientação em andamento:**

Márcio Justi Laranja. Carvão Magnético a partir da Carbonização Hidrotérmica de resíduos da indústria sucroenergética como material adsorvente. Início: 2019. Tese (Doutorado em Química) - UNESP/IBILCE/SJRP. (Orientador).

**Pedro Fadini**

**Universidade Federal de São Carlos**

**Atividades associadas ao projeto:**

- Coleta de amostras de águas superficiais nos rios Monjolinho e Jundiáí; Desenvolvimento de estratégias de preparação das amostras e caracterização de microplásticos em águas superficiais e sedimentos.

**Orientações em andamento**

Schio, N. S. Microplásticos: avanços analíticos, caracterização/identificação e avaliação do transporte em corpos hídricos do interior do Estado de São Paulo. Tese em desenvolvimento no PPGQ/DQ/UFSCar.

**Roberta Cerasi Urban**

**Universidade Federal de São Carlos**

**Atividades associadas ao projeto:**

- Coleta de amostras de águas superficiais nos rios Monjolinho e Jundiáí; Coleta de amostras de material atmosférico em ambientes internos e externos na cidade de São Carlos; -Desenvolvimento de estratégias de preparação das amostras e caracterização de microplásticos em matrizes atmosféricas (deposição úmida e seca, e amostragem ativa), águas superficiais e sedimentos; Desenvolvimento de uma biblioteca para caracterização de MP por microscopia Raman.

**Orientações em andamento:**

Ferraz, G.M. Microplásticos atmosféricos: desenvolvimento de método analítico e análise em amostras coletadas em São Carlos. Dissertação em desenvolvimento no PPGQ/DQ/UFSCar.

da Silva, G.S.P. Determinação de microplásticos nos rios Monjolinho, Jundiáí e Tietê. Bolsista de Iniciação Científica, FAPESP.

de Miranda, I.T. Análises das emissões de microplásticos para a atmosfera por meio da degradação de máscaras. Bolsista de Iniciação Científica, CNPq.

Participantes externos ao INCTAA

Walter Ruggeri Waldman	Universidade Federal de São Carlos
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Desenvolvimento de métodos de determinação de flutuância de microplásticos com o objetivo de determinar influência de intemperismo nas propriedades físicas dos fragmentos, com a Profa. Dra. Andreia Neves da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.</li> <li>- Estudo da influência de lixiviação e blooming de aditivos nos estudos de sorção de microplásticos, com o Prof. Dr. Marcos Grassi da Universidade Federal do Paraná.</li> <li>- Estudo da influência dos processos oxidativos avançados nas características de microplásticos, com a Profa. Dra. Maria Cristina Canela, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, e a Profa. Dra. Cassiana Montagner, da Universidade Estadual de Campinas.</li> <li>- Estudo de contaminação de ambientes por tintas produzidas em ambiente industrial por spray painting.</li> </ul> <p><b>Co-orientações em andamento:</b></p> <p>Raimara de Souza Gomes. Tese de doutorado: Microplásticos oxibiodegradáveis: interação com fármacos e efeitos toxicológicos. UFRGS, Porto Alegre-RS. Orientador: Andreia Neves Fernandes. Co-Orientador: Walter Ruggeri Waldman.</p> <p>Larissa Zacher Lara. Tese de doutorado: Microplásticos prístinos e degradados: efeito das condições ambientais e interação com contaminantes. UFRGS, Porto Alegre-RS. Orientador: Andreia Neves Fernandes. Co-Orientador: Walter Ruggeri Waldman.</p> <p><b>Publicações no período:</b></p> <p>Rillig, Matthias C.; Lehmann, Anika; Orr, James A.; Waldman, Walter R. Mechanisms underpinning nonadditivity of global change factor effects in the plant-soil system.</p>	
Theodore Burdick Henry	Heriot Watt University, UK
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Avaliação estatística e ecotoxicológica dos dados relacionados a presença de microplásticos e outros contaminantes ambientais em matrizes aquáticas.</li> </ul>	
<p><b>Ações realizadas dentro da temática do projeto:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- A equipe do projeto se reuniu virtualmente em várias oportunidades neste último ano;</li> <li>- Também foram criadas algumas equipes de trabalhos menores para tentar solucionar algumas etapas do protocolo de tratamento de amostra. Por exemplo, o grupo criado entre os pesquisadores Walter Waldman, Cassiana Montagner e Maria</li> </ul>	

Cristina Canela para realizar testes para verificar se a degradação da matéria orgânica pudesse afetar a característica dos plásticos;

- Coletas de microplásticos e contaminantes emergentes em vários corpos hídricos no país, pelos distintos grupos, verificando a melhor forma de coletar, tratamento de amostras e identificação de microplásticos. Foi criada uma planilha compartilhada para incluir estes dados e trocar experiências;

- Projeto universal aprovado sob coordenação do pesquisador Marco Tadeu Grassi (406391/2021-1). Microplásticos em ambientes aquáticos: influência da fotodegradação na interação com contaminantes ambientais e efeitos ecotoxicológicos. Atividade em conjunto com o Prof. Andreia Neves Fernandes (UFRGS), Prof. Gilberto Abate (UFPR) e Prof. Walter Ruggeri Waldman (UFSCAR) Sorocaba;

- Estão sendo feitos testes de degradação de sacolas de polietileno oxidegradáveis sob condições naturais e radiação UVA. Atividade realizada pelos pesquisadores Andreia N. Fernandes e Walter Ruggeri Waldman;

- Estudos de interação de microplástico de poliamida pristino e degradado com compostos desreguladores endócrinos. Atividade realizada pelos pesquisadores Andreia N. Fernandes e Walter Ruggeri Waldman;

- Estudos de avaliação da ecotoxicidade de microplásticos de polietileno e carpas. Atividade realizada pelos pesquisadores Andreia N. Fernandes e Walter Ruggeri Waldman;

- Uso de óxido de grafeno tridimensional como fase ligante de dispositivos de difusão por gradiente em filmes finos (DGT) para remoção de contaminantes emergentes. Atividade realizada pelos pesquisadores Andreia N. Fernandes e Marco Tadeu Grassi (UFPR).

**Atividades que contemplaram a colaboração entre pesquisadores ou grupos do INCTAA (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

**Publicações:**

Leão, MB.; Grassi, M.T.; Jauris, C.F.M.; Fernandes, A.N. Recent nanomaterials development and application in diffusive gradients in thin-film devices. *Chemical Papers*, 76 (2022) 1923-1938. DOI: 10.1007/s11696-021-02012-z

Fernandes, A.N.; Bertoldi, C.; Lara, L.; Stival, J.; Alves, N.; Cabrera, P.M.; Grassi, M.T. Microplastics in Latin America Ecosystems: A Critical Review of the Current Stage and Research Needs. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 33 (2022) 303-326. DOI: 10.21577/0103-5053.20220018

**Atividades e resultados que contemplaram colaborações entre INCTs (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

Leão, MB.; Grassi, M.T.; Jauris, C.F.M.\*; Fernandes, A.N. Recent nanomaterials development and application in diffusive gradients in thin-film devices. *Chemical Papers*, 76 (2022) 1923-1938. DOI: 10.1007/s11696-021-02012-z

\*INCT de Nanomateriais de Carbono.

## APÊNDICE IV

**Período:** 01/julho/2021 – 30/junho/2022

**TEMA DE PESQUISA:** Estimativa do Consumo de Drogas Ilícitas em Cidades Brasileiras via Análise de Esgotos

**RESUMO:**

Resíduos de drogas ilícitas usadas pela população surgem no esgoto e servem como biomarcadores para se identificar padrões de consumo. A quantificação da droga inalterada no esgoto, de seus metabólitos e/ou adulterantes permite obter dados de consumo de maneira empírica, não invasiva e em tempo real. Esta estratégia, estabelecida mundialmente como epidemiologia do esgoto (EE) (do inglês, *Wastewater-Based Epidemiology*), possibilita investigar variações geoespaciais e cenários temporais relacionados às dinâmicas de oferta e uso de drogas. No Brasil, o Distrito Federal tem sido a única região investigada nos últimos 10 anos, período este que serviu para consolidar a estratégia e aprimorá-la para condições regionais. Neste contexto, este projeto busca expandir a EE para outras cidades brasileiras de modo que seja possível: (i) estimar o consumo de cocaína e diferenciar a contribuição das duas principais rotas de administração (Pó e Crack), (ii) estimar o consumo de outras drogas tais como cannabis e anfetaminas, (iii) dimensionar o uso de cocaína em associação a outras drogas, notadamente o álcool, (iv) mapear o consumo em regiões-alvo e (v) acessar variações temporais no uso de drogas. Para tanto, será formada uma rede de pesquisadores para investigar o consumo de drogas em seis regiões-alvo: Distrito Federal (DF), Porto Alegre (RS), Curitiba (PR), São Carlos (SP), Campinas (SP) e Natal (RN). Durante 24 meses, serão realizadas campanhas amostrais semestrais que consistirão na obtenção de amostras representativas de esgoto ao longo de, no mínimo, sete dias consecutivos e em diferentes estações de tratamento de esgotos (ETE) das regiões-alvo. As amostras serão processadas em cada região e enviadas para análise no DF conforme métodos previamente estabelecidos e validados para preservação de amostras. As substâncias de interesse da EE serão investigadas por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS) e as estimativas de consumo serão calculadas e divulgadas na forma de boletins e publicações científicas.

**Coordenador:**

**Fernando Fabríz Sodré**

**Universidade de Brasília**

**Atividades associadas ao projeto:**

- Amostragem de águas residuárias em estações de tratamento de esgoto do Distrito Federal
- Extração dos analitos de interesse em cartuchos SPE
- Eluição dos analitos e análise dos extratos obtidos por LC-MS/MS
- Orientação de bolsistas vinculados ao projeto
- Tratamento dos resultados e elaboração de boletins e relatórios

<b>Equipe - Participantes INCTAA:</b>	
<b>Adriano Otávio Maldaner</b>	<b>Departamento de Polícia Federal</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Orientação de bolsistas vinculados ao projeto</li><li>• Tratamento dos resultados e elaboração de boletins e relatórios</li></ul>	
<b>Marco Tadeu Grassi</b>	<b>Universidade Federal do Paraná</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Amostragem de águas residuárias em estações de tratamento de esgoto de Curitiba</li><li>• Extração dos analitos de interesse em cartuchos SPE</li><li>• Eluição dos analitos e análise dos extratos obtidos por LC-MS/MS</li><li>• Envio dos cartuchos SPE para o Distrito Federal</li><li>• Elaboração de boletins e relatórios</li></ul>	
<b>Pedro Sérgio Fadini</b>	<b>Universidade Federal de São Carlos</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Amostragem de águas residuárias em estações de tratamento de esgoto de São Carlos</li><li>• Extração dos analitos de interesse em cartuchos SPE</li><li>• Eluição dos analitos e análise dos extratos obtidos por LC-MS/MS</li><li>• Envio dos cartuchos SPE para o Distrito Federal</li><li>• Elaboração de boletins e relatórios</li></ul>	
<b>Andreia Neves Fernandes</b>	<b>Universidade Federal do Rio Grande do Sul</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Amostragem de águas residuárias em estações de tratamento de esgoto de Porto Alegre</li><li>• Extração dos analitos de interesse em cartuchos SPE</li><li>• Eluição dos analitos e análise dos extratos obtidos por LC-MS/MS</li><li>• Envio dos cartuchos SPE para o Distrito Federal</li></ul>	

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elaboração de boletins e relatórios</li> </ul>	
<b>Cassiana Carolina Montagner</b>	<b>Universidade Estadual de Campinas</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Amostragem de águas residuárias em estações de tratamento de esgoto de Campinas</li> <li>• Extração dos analitos de interesse em cartuchos SPE</li> <li>• Eluição dos analitos e análise dos extratos obtidos por LC-MS/MS</li> <li>• Envio dos cartuchos SPE para o Distrito Federal</li> <li>• Elaboração de boletins e relatórios</li> </ul>	
<b>Equipe: Participantes externos ao INCTAA</b>	
<b>Cezar Silvino Gomes</b>	<b>Departamento de Polícia Federal</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Amostragem de águas residuárias em estações de tratamento de esgoto de Natal</li> <li>• Extração dos analitos de interesse em cartuchos SPE</li> <li>• Eluição dos analitos e análise dos extratos obtidos por LC-MS/MS</li> <li>• Envio dos cartuchos SPE para o Distrito Federal</li> <li>• Elaboração de boletins e relatórios</li> </ul>	
<b>Ações realizadas dentro da temática do projeto:</b> <p>Em função das restrições impostas pela pandemia de COVID-19 e pelas recomendações sanitárias vigentes no país, em estados e municípios, o trabalho presencial foi reduzido drasticamente no âmbito das atividades realizadas na Universidade de Brasília e nas demais instituições partícipes. Ademais, em virtude disso e de outros episódios envolvendo a disponibilidade de equipamentos, o projeto foi prorrogado por 24 meses junto ao financiador (Ministério da Cidadania / CNPq).</p> <p>Segue um resumo das atividades realizadas durante o período a que se refere este relatório:</p> <p><b>1. AQUISIÇÃO DE EQUIPAMENTOS, REAGENTES, PADRÕES E OUTROS MATERIAIS DE CONSUMO</b></p> <p>A aquisição de equipamentos e consumíveis foi realizada de forma intermitente, conforme demanda. Tal qual manifestado no período anterior, persistiram problemas relacionados ao mecanismo de pagamento adotado pelo CNPq, por meio de seu</p>	

cartão BB Pesquisa. Além de equívocos cometidos pelo setor de importações do CNPq.

Apesar do Concentrador de Amostras Multivap 10 (Labtech) ter sido entregue na UnB em janeiro de 2021, ele foi instalado apenas em setembro em função de uma reforma substancial ocorrida na infraestrutura do Laboratório AQQUA da UnB entre março e agosto de 2021. Quanto ao Amostrador Refrigerado Avalanche (Isco), a aquisição foi comprometida por inúmeros erros cometidos pelo Setor de Importações do CNPq em 2020 e 2021. Foi entregue apenas em julho de 2021. Ambos os equipamentos já foram patrimoniados e estão à disposição do grupo.

## 2. TREINAMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Foram otimizados dois métodos de separação cromatográfica, sendo o Método 1 para atender as demandas do exercício de intercalibração laboratorial organizado pelo SCORE (*Sewage analysis CORe group — Europe*), e o Método 2 contendo os demais analitos de interesse do projeto. A divisão da rotina analítica em dois métodos também contribuiu para reduzir o tempo de cada separação cromatográfica e aumentar a relação sinal/ruído para algumas substâncias importantes, tal como o THC-COOH, metabólito do THC usado para estimar o consumo de cannabis.

Considerando que entre 100 e 200 mL de amostra bruta de esgoto são usados para extração dos analitos de interesse, o método analítico apresenta fator de concentração de até 200 vezes, já que produz extratos de 1,0 mL. Acima de 200 vezes, o efeito matriz foi acentuado, ocorrendo perda de sinal analítico.

## 3. COLETA E ANÁLISE DE AMOSTRAS

Foi elaborado um protocolo para permitir a coleta e o envio de amostras (isoladas em cartuchos de extração em fase sólida) para análise no Distrito Federal. Segue texto do protocolo:

*Este documento descreve o protocolo de extração aplicado a amostras de águas residuais no âmbito do projeto CLOACINA, financiado pela SENAD/MJSP e do projeto “Estimativa do Consumo de Drogas Ilícitas em Cidades Brasileiras via Análise de Esgotos”, financiado pelo Ministério da Cidadania, com apoio do CNPq, e executado como parte das atividades do Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA).*

*A extração dos analitos de interesse será realizada por colaboradores do projeto de acordo com protocolo desenvolvido no Grupo AQQUA da Universidade de Brasília, sob supervisão do Prof. Fernando Fabríz Sodré. Todos os materiais necessários serão fornecidos pelo INCTAA. Após extração, os cartuchos serão enviados ao Prof. Fernando Fabríz Sodré.*

*O protocolo se baseia na Extração em Fase Sólida (SPE) dos biomarcadores de interesse utilizando cartuchos Strata-X (6cc, 200 mg, Phenomenex). Os cartuchos Strata-X possuem fase polimérica mista contendo propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas. A natureza do modo misto permite máxima seletividade para a extração substâncias ácidas, neutras e básicas, cobrindo assim uma ampla gama de analitos.*

### **RECOMENDAÇÕES PARA AMOSTRAGEM**

- *Águas residuais, afluentes às estações de tratamento de esgotos, devem ser amostradas de modo composto durante o período de 24 h (idealmente entre 0h e 23h59) com auxílio de amostrador automático refrigerado com alíquotas coletadas em função da vazão. Excepcionalmente, caso não exista amostrador automático disponível, alíquotas (aprox. 100 mL) podem ser coletadas em função do tempo, por exemplo, a cada hora.*
- *As alíquotas e/ou as amostras compostas devem ser mantidas sob refrigeração durante o período da coleta.*
- *Ao final da coleta, entre 500 mL e 1 litro da amostra composta deve ser levada ao laboratório em frasco de vidro âmbar.*
- *A vazão média durante o período de amostragem deve ser fornecida para permitir o cálculo das estimativas em função da carga.*
- *O número de pessoas atendidas pela bacia de esgotamento sanitário a que se refere a ETE também deve ser fornecido.*
- *Estão previstas duas campanhas amostrais, de sete dias consecutivos cada, por ano.*

### **PROTOCOLO PARA EXTRAÇÃO**

1. *Para fins de preservação, uma alíquota de cerca de 200 mL da amostra deve ser imediatamente acidificada à pH 2 após a coleta (com solução de HCl) e congelada;*

**IMPORTANTE:** *A etapa 1 é recomendada quando a extração não puder ser realizada no mesmo dia da coleta. Se a extração for realizada no mesmo dia, acidifique e mantenha a amostra sob refrigeração até o momento da extração.*

2. *Filtrar a amostra sob vácuo em membrana de microfibras de vidro de (1,6 a 1,2 µm de porosidade);*
3. *Ajustar o pH da amostra para 6,0 com solução de hidróxido de amônio 28%*
4. *Adicionar 50 µL (microlitros) do mix de padrões deuterados (disponibilizado pela coordenação) em 100 mL da amostra filtrada e homogeneizar gentilmente. Usar balão volumétrico e seringa gas-tight, se disponíveis, para melhor exatidão.*
5. *Condicionar os cartuchos SPE com 10 mL de metanol (grau HPLC ou superior) seguido de 10 mL de água ultrapura (Milli-Q ou similar) sob baixa vazão (por gravidade ou sob vácuo,*

entre 3 a 4 mL/min). Realizar este procedimento em manifold, se disponível;

**CUIDADO:** Em nenhuma hipótese a fase sólida deve secar durante o condicionamento.

6. Identificar os cartuchos como o nome e a data da coleta das amostras;
7. Carregar 100 mL da amostra sob baixa vazão (por gravidade ou sob vácuo, entre 3 a 4 mL/min);

**CUIDADO:** Em nenhuma hipótese a fase sólida deve secar durante o carregamento.

8. Após o carregamento, manter a amostra sob vácuo ou gravidade até que toda a água seja removida.
9. Embalar individualmente os cartuchos, identificar a embalagem e armazenar à -20 °C (freezer comum) até envio para Brasília;

No momento do envio, acondicione os cartuchos em uma caixa acolchoada para garantir que a entrega ocorra sem acidentes. Os cartuchos serão então enviados/levados à Universidade de Brasília para realização das demais etapas do método de preparo e análise das amostras.

Endereço para envio: Fernando Fabríz Sodré

Quadra SQN 109, Bloco J, Apto 304

Asa Norte, Brasília, DF

CEP 70752-100

**OBS.** Na declaração de envio, indicar tubos plásticos e declarar valor de 50 reais.

Até o momento, foram coletadas amostras de oito estações de tratamento de esgotos (ETE) do Distrito federal, de duas ETEs de Porto Alegre, de uma ETE de Natal e de uma ETE de São Carlos. Amostras de Curitiba ainda não puderam ser coletadas em função de resistência por parte da companhia de saneamento estadual, a Sanepar, junto à Secretaria de Segurança do Paraná. Também não foram coletadas em campinas em função de tentativas infrutíferas de contato com a companhia de saneamento, a Sanasa. Todas as campanhas amostrais envolveram a coleta de amostras durante sete dias consecutivos, perfazendo um total de 84 amostras coletadas.

As amostras foram extraídas e deverão ser analisadas brevemente em equipamento recém-instalado nas dependências do Laboratório AQQUA.

**Atividades que contemplaram a colaboração entre pesquisadores ou grupos do INCTAA (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

Até o momento não foram produzidos resultados que gerassem publicações, embora um capítulo de livro de divulgação científica tenha sido produzido por integrantes da equipe:

Sodré, F. F.; Guedes, A. S. C.; Feitosa, R. S.; Maldaner, A. O. *Epidemiologia baseada no esgoto para estimar o uso de drogas: contribuições da química analítica para a sociedade*. In: Paniagua, E. M. S. (Org.). *O Ensino e a Pesquisa em Química* 3. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021, p. 178-200.

**Atividades e resultados que contemplaram colaborações entre INCTs (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

Até o momento não foram produzidos resultados em colaboração com outro(s) INCT(s). Entretanto, futuras coletas de amostras, programadas para julho, serão realizadas em cidades como Belo Horizonte e Fortaleza via parceria estabelecida com o INCT ETEs Sustentáveis. Esta parceria envolve também o compartilhamento de conhecimentos e o intercâmbio de estudantes entre os grupos.

## APÊNDICE V

<b>Período:</b> 01/julho/2021 – 30/junho/2022	
<b>TEMA DE PESQUISA:</b> Bioacessibilidade e biodisponibilidade	
<b>RESUMO:</b> <p>Espécies químicas podem ser essenciais ou tóxicas ao ser humano e ao meio ambiente, mesmo quando presentes em baixas concentrações. Assim, é necessário o desenvolvimento de métodos de análise rápidos, precisos e exatos, com sensibilidade e seletividade necessárias para detectar diretamente os elementos presentes em concentrações muito baixas, em matrizes que podem ser bastante complexas. Entretanto, a determinação do teor total de elementos não pode prever o real benefício dos constituintes essenciais nem o malefício dos constituintes potencialmente tóxicos. Algumas formas químicas podem ser bastante inócuas ao homem enquanto outras apresentam potencial tóxico extremamente elevado. Por outro lado, são importantes estudos para avaliar a bioacessibilidade do elemento, ou seja, a sua fração solúvel, que efetivamente pode ser absorvida pelo organismo. Outro aspecto é a biodisponibilidade, ou seja, a quantidade do elemento que é efetivamente absorvida pelo organismo para uso das funções fisiológicas ou que será estocada para usos futuros. Desta forma, estudos do teor total, especiação e biodisponibilidade de constituintes inorgânicos geralmente são realizados nos alimentos processados ou na matéria-prima usada para sua produção. Com o conhecimento da fração dos constituintes essenciais que são efetivamente absorvidos pelo homem é possível avaliar a fortificação de alimentos com determinados elementos químicos, para suprir eventuais deficiências. Neste caso, o uso de nanopartículas pode ser uma estratégia interessante, mas são necessários estudos mais aprofundados para conhecer o mecanismo de liberação do elemento e o seu efeito sobre o homem. Dentro deste contexto, as frutas e os alimentos infantis, entre outros, merecem atenção, pois é primordial que níveis de elementos tóxicos sejam controlados e que os elementos essenciais ao desenvolvimento da população, em especial das crianças, estejam dentro dos limites aceitáveis para o seu perfeito desenvolvimento.</p> <p>Assim, este projeto tem por objetivo viabilizar estudos para a determinação do teor total, de especiação química, da bioacessibilidade e biodisponibilidade de constituintes inorgânicos em alimentos, além de estudar a síntese de nanopartículas modificadas com elementos essenciais para a biofortificação das amostras de alimentos, como frutas e alimentos infantis.</p> <p>Para atingir esses objetivos, serão feitos estudos visando o tratamento adequado das amostras para a identificação e a quantificação do teor total de constituintes inorgânicos (usando técnicas espectrométricas) e das principais formas de químicas de alguns elementos, como arsênio, selênio, etc., bem como a avaliação da bioacessibilidade e da biodisponibilidade dos constituintes inorgânicos nas amostras de interesse.</p>	
<b>Coordenador:</b>	
<b>Solange Cadore</b>	<b>Universidade Estadual de Campinas</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b>	

Coordenação da pesquisa associada a esse projeto, com o acompanhamento dos sub-projetos relacionados aos estudos de bioacessibilidade e de biodisponibilidade de diferentes espécies inorgânicas em alimentos.

Organização de reuniões do grupo envolvido nesses estudos e dos relatórios das atividades.

Discussão dos experimentos relacionados aos estudos de bioacessibilidade e biodisponibilidade de espécies inorgânicas em alimentos, assim como dos resultados obtidos e do direcionamento, e do apoio para a divulgação dos mesmos.

**Equipe - Participantes INCTAA:****Anderson S. Ribeiro****Universidade Federal de Pelotas****Atividades associadas ao projeto:**

Supervisão de trabalhos de orientação de Mestrado e de Doutorado para o desenvolvimento de métodos e de preparo das amostras visando os estudos de bioacessibilidade de espécies inorgânicas em alimentos, utilizando técnicas espectrométricas (GF AAS, MIP-OES); discussão dos resultados obtidos e do direcionamento da pesquisa; redação de artigos/resumos para a divulgação dos resultados obtidos.

**Mariana Antunes Vieira****Universidade Federal de Pelotas****Atividades associadas ao projeto:**

Supervisão de trabalhos de orientação de Mestrado e de Doutorado para o desenvolvimento de métodos e de preparo das amostras visando os estudos de bioacessibilidade de espécies inorgânicas em alimentos, utilizando técnicas espectrométricas (GF AAS, MIP-OES); discussão dos resultados obtidos e do direcionamento da pesquisa; redação de artigos/resumos para a divulgação dos resultados obtidos.

**Adriana M. Nunes****Universidade Federal de Pelotas****Atividades associadas ao projeto:**

Supervisão de trabalhos de orientação de Mestrado e de Doutorado para o desenvolvimento de métodos e de preparo das amostras visando os estudos de bioacessibilidade de espécies inorgânicas em alimentos, utilizando técnicas espectrométricas (GF AAS, MIP-OES); discussão dos resultados obtidos e do direcionamento da pesquisa; redação de artigos/resumos para a divulgação dos resultados obtidos.

**Equipe: Participantes externos ao INCTAA****Marcelo A. Morgano****Instituto de Tecnologia de Alimentos/Campinas****Atividades associadas ao projeto:**

Discussão de trabalhos relacionados ao tema, com ênfase em alimentos infantis. O grupo do Dr. Morgano, com a colaboração e o apoio da Dra. S. Cadore, começa a trabalhar com estudos de biodisponibilidade.

**Rafaella R. A. Peixoto**

**Universidade Federal Fluminense**

**Atividades associadas ao projeto:**

Trabalha no desenvolvimento de nanopartículas para fortificação de Fe em leite.

Desenvolve estudos de bioacessibilidade e biodisponibilidade de metais em alimentos.

**Vitor L. Sanches**

**Universidade Estadual de Campinas**

**Atividades associadas ao projeto:**

Desenvolveu estudos de fortificação, bioacessibilidade e biodisponibilidade de metais em alimentos.

**Ações realizadas dentro da temática do projeto:**

Foram feitas reuniões on-line entre os membros dessa linha de pesquisa, incluindo os alunos que participam do desenvolvimento dos trabalhos individuais. O objetivo foi a discussão dos resultados obtidos e também propor novos experimentos visando o desenvolvimento dessa área.

Com a retomada dos trabalhos presenciais, os trabalhos experimentais recomeçaram, de forma lenta e gradual, a partir de março/2022. Assim, na maior parte do período contemplado nesse relatório foram discutidos os resultados de trabalhos já concluídos, para sua possível publicação.

De uma forma geral, foi possível publicar ou redigir trabalhos para publicação envolvendo diferentes matrizes alimentícias, dentro do tema especiação/bioacessibilidade/biodisponibilidade.

A coordenadora também participou de um artigo envolvendo biofortificação, bioacessibilidade e biodisponibilidade de selênio em grãos de trigo, que se encontra em avaliação. Este trabalho foi desenvolvido junto com pesquisadores do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), mostrando que este tema é bastante abrangente e de interesses de diversos grupos de pesquisa (não necessariamente participantes deste ou de outros INCTs), uma vez que poucos grupos no Brasil trabalham com bioacessibilidade e apenas o grupo da Coordenadora desta linha trabalha com o tema biodisponibilidade in vitro, usando modelo celular.

Na mesma direção, a coordenadora está atuando junto aos pesquisadores do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL/Campinas) para a implantação do laboratório e de projetos envolvendo estudos de especiação, bioacessibilidade e biodisponibilidade de metais em alimentos.

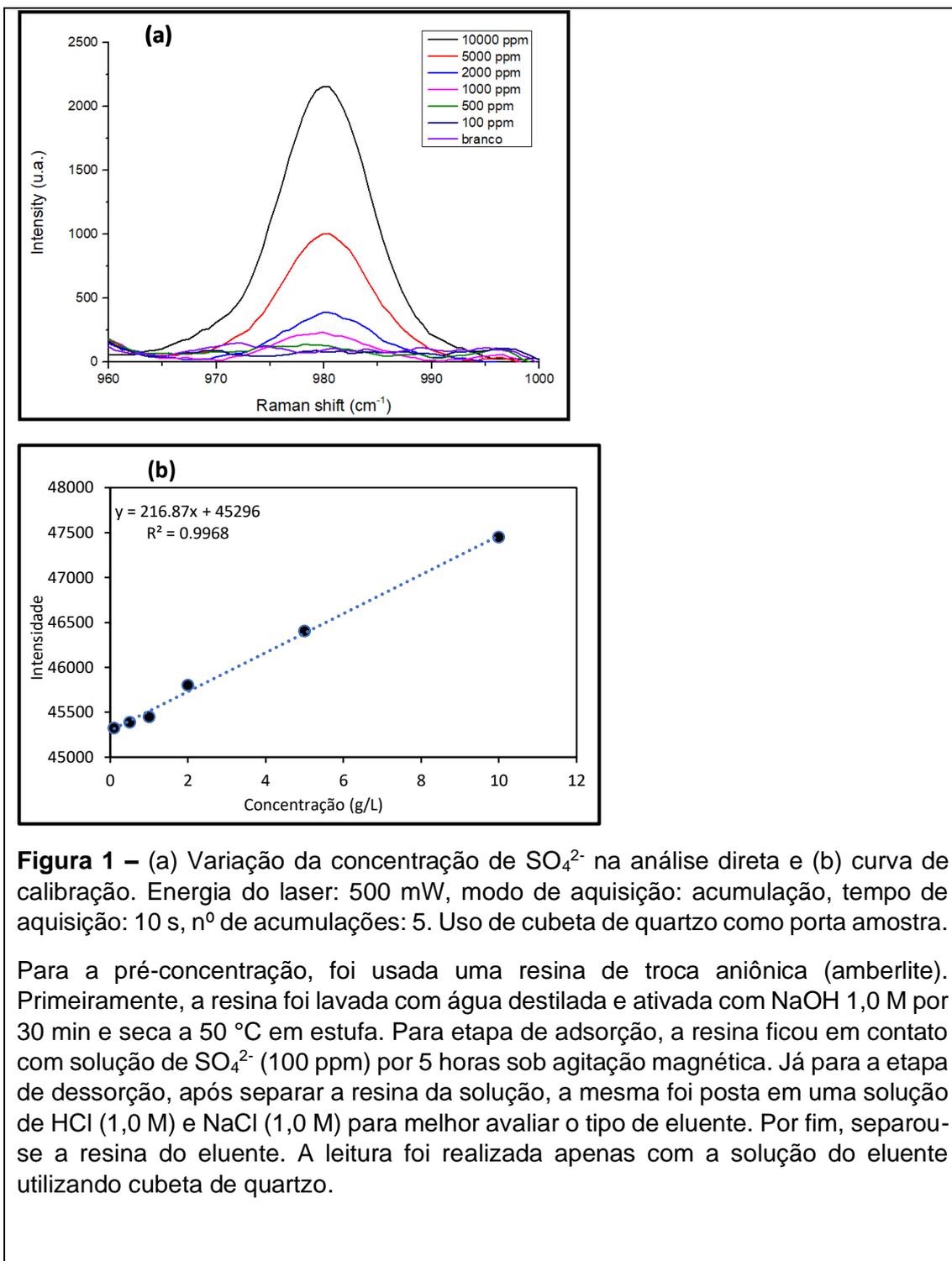
Com a aquisição de um equipamento de ICP-MS, pelo ITAL, será possível desenvolver esses projetos e, para isto, foi feita uma reunião on-line com pesquisadores (pertencentes e/ou não ao INCTAA) de diferentes instituições que também trabalham com estudos de bioacessibilidade e que gostariam de trabalhar com o tema de biodisponibilidade, visando a formação de um grupo maior e com diferentes qualificações, fortalecendo esse tema de pesquisa no Brasil.

Outro aspecto que será destaque a partir de agora, é o estudo de biofortificação com o uso de nanopartículas. O primeiro projeto envolverá a matriz leite e a infraestrutura completa para isso está sendo providenciada.

## APÊNDICE VI

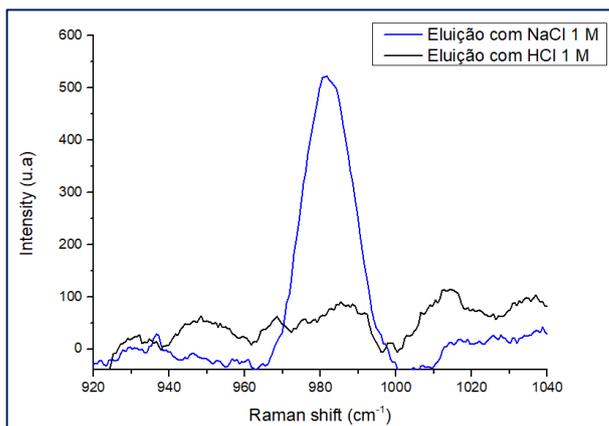
<b>Período:</b> 01/julho/2021 – 30/junho/2022	
<b>TEMA DE PESQUISA:</b> Desenvolvimento de Métodos Analíticos Sensíveis Baseados em Nanopartículas	
<b>RESUMO:</b> O presente projeto tem como objetivos: desenvolver métodos baseados em QDs (quantum dots) nanoestruturados para detecção amplificada (SEIRA) de biomoléculas; desenvolver fases sólidas acondicionadas com QDs como sensores óticos e estudar modificações de superfície mais sensíveis; sintetizar, caracterizar e aplicar material contendo MOF Ln-MOF@grafeno, produzindo cartuchos, para remediar metais pesados, fármacos e agrotóxicos em águas.	
<b>Coordenador:</b>	
<b>Claudete Fernandes Pereira</b>	<b>Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> Desenvolvimento de métodos SEIRA utilizando quantum dots.	
<b>Participantes INCTAA:</b>	
<b>Ana Paula Silveira Paim</b>	<b>Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> Desenvolvimento de métodos analíticos luminescentes baseados em quantum dots e MOFs.	
<b>Ivo Milton Raimundo Júnior</b>	<b>Universidade Estadual de Campinas</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> Desenvolvimento de nanopartículas do tipo core-shell, com núcleo magnético e casca de sílica, modificadas com derivado de rodamina para a determinação fluorimétrica de íons metálicos.	
<b>Boris Mizaikoff</b>	<b>Ulm University (Germany)</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> Desenvolvimento de métodos baseados em espectroscopia vibracional.	
<b>Maria da Conceição Branco</b>	<b>Universidade do Porto (Portugal)</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> Desenvolvimento de métodos analíticos baseados em redes metalorgânicas e quantum dots para determinação de diferentes espécies químicas.	

<b>Participantes externos ao INCTAA</b>	
<b>Giovannia Araujo de Lima Pereira</b>	<b>Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> Síntese dos quantum dots, selenetos de prata e cobre, em meio aquoso.	
<b>Severino Alves Júnior</b>	<b>Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> Síntese de redes metalorgânicas (MOFs)	
<b>Ítalo Odoni Mazali</b>	<b>Universidade Estadual de Campinas</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> Desenvolvimento de nanopartículas do tipo core-shell, com núcleo magnético e casca de sílica, modificadas com derivado de rodamina para a determinação fluorimétrica de íons metálicos.	
<b>Ações realizadas dentro da temática do projeto:</b> <b>DETERMINAÇÃO DE SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> POR ESPECTROSCOPIA RAMAN</b> A determinação de sulfato por Espectroscopia Raman é pouco explorada, devido à baixa sensibilidade (íon pequeno, pouco eficiente no espalhamento de radiação). Entretanto, experimentos preliminares demonstram a viabilidade de se determinar sulfato por Espectroscopia Raman. Adicionalmente, o uso de uma resina de troca aniônica permite a concentração desse analito e resultados preliminares mostram a possibilidade de uma intensificação do sinal em cerca de 20 vezes. A Figura 1 mostra os espectros Raman (espalhamento em cerca de 980 cm <sup>-1</sup> ) de soluções padrão de sulfato de 100 – 10000 mg L <sup>-1</sup> .	



**Figura 1** – (a) Variação da concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na análise direta e (b) curva de calibração. Energia do laser: 500 mW, modo de aquisição: acumulação, tempo de aquisição: 10 s, n<sup>o</sup> de acumulações: 5. Uso de cubeta de quartzo como porta amostra.

Para a pré-concentração, foi usada uma resina de troca aniônica (amberlite). Primeiramente, a resina foi lavada com água destilada e ativada com NaOH 1,0 M por 30 min e seca a 50 °C em estufa. Para etapa de adsorção, a resina ficou em contato com solução de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (100 ppm) por 5 horas sob agitação magnética. Já para a etapa de dessorção, após separar a resina da solução, a mesma foi posta em uma solução de HCl (1,0 M) e NaCl (1,0 M) para melhor avaliar o tipo de eluente. Por fim, separou-se a resina do eluente. A leitura foi realizada apenas com a solução do eluente utilizando cubeta de quartzo.



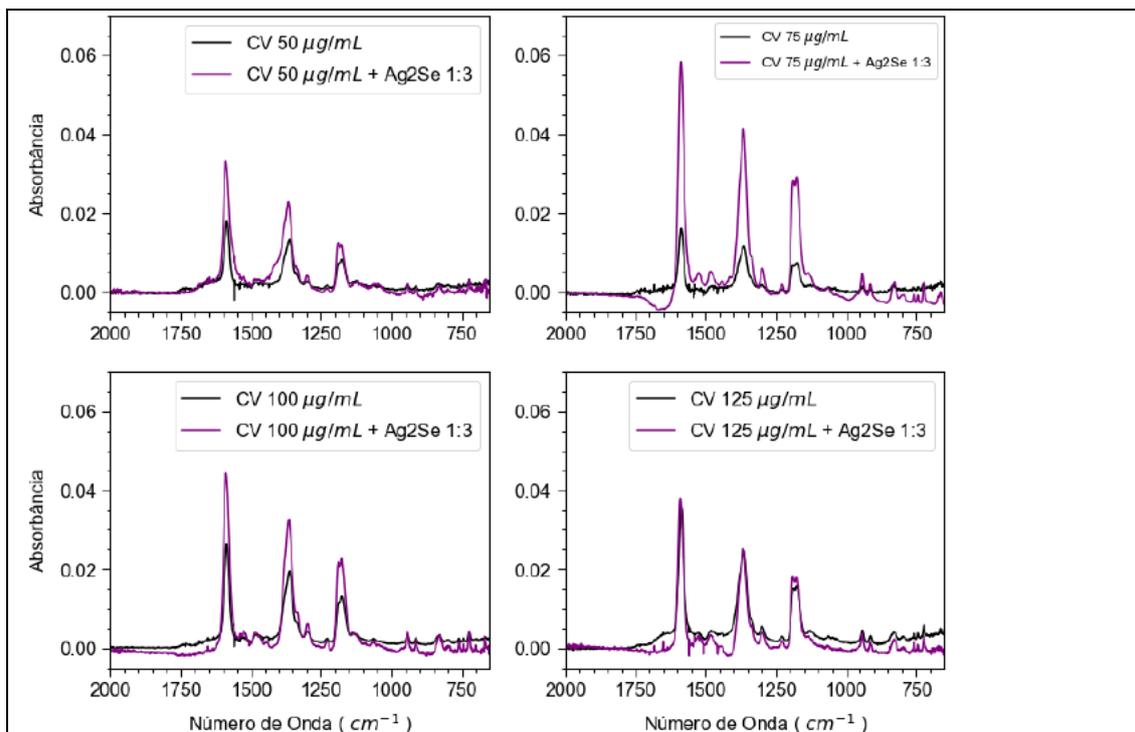
**Figura 2** – Influência do tipo de

eluyente. Massa de resina: 1 g, tempo de adsorção: 5h, volume de amostra: 50 mL, concentração do analito: 100 mg/L, tempo de dessorção: 2 h, volume de eluyente: 2,5 mL. Energia do laser: 500 mW, modo de aquisição: acumulação, tempo de aquisição: 60 s, nº de acumulações: 5.

Como pode ser notado, a eluição com cloreto de sódio é mais eficiente que com ácido clorídrico. Serão realizados estudos para se verificar qual a concentração ótima de NaCl para que ocorra a eluição do sulfato e qual a concentração máxima que não afeta a troca iônica deste ânion. Adicionalmente, será avaliado o uso de nanopartículas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e prata  $\text{Ag}_2\text{Se}$  estabilizadas com grupos terminais carregados positivamente, que poderão interagir com o sulfato, com o objetivo de se intensificar o sinal de espalhamento Raman baseado em SERS.

#### ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SEIRA) COM QUANTUM DOTS E ACESSÓRIO DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR) DE REFLEXÃO ÚNICA

Neste estudo foram utilizados pontos quânticos (QDs) de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MSA}$ ) e prata ( $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{MPA}$ ), estabilizados com ácido mercaptosuccínico (MSA) e mercaptopropiônico (MPA), respectivamente, os quais são sintetizados em meio aquoso em síntese one-pot (diminuindo assim o custo de produção e minimizando danos ambientais), para estudar os efeitos de intensificação de sinal de absorção no infravermelho (IR) de moléculas de corantes orgânicos e o herbicida Atrazina, o qual utilizado para controle de pragas em plantações de milho e cana de açúcar. Para tal, utilizou-se um equipamento de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) com módulo de reflectância total atenuada (ATR) contendo 1 reflexão interna. Foram obtidos resultados promissores para o corante cristal violeta (CV), com intensificações de até 2,35 e 3,85 vezes, utilizando-se  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  e  $\text{Ag}_2\text{Se}$  em concentrações de CV de 150 (mg/L) e 75 (mg/L), respectivamente. Sendo os resultados mais promissores obtidos com  $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{MPA}$ , conforme mostrado na Figura 3 e Tabela 1.

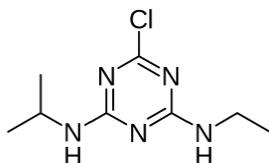


**Figura 3** - Espectros SEIRA do corante Cristal Violeta variando a concentração de 50 até 125 µg/mL e fixando o Ag<sub>2</sub>Se em 1:3.

**Tabela 1** - Fatores de intensificação para estudos envolvendo Cristal Violeta e Ag<sub>2</sub>Se/MPA

Posição da banda (cm <sup>-1</sup> )	Fator de Intensificação (EF) Ag <sub>2</sub> Se 1:3		
	CV 50	CV 75	CV 100
1587	1,76	3,56	1,74
1365	1,68	3,53	1,81
1175	1,43	3,85	1,91

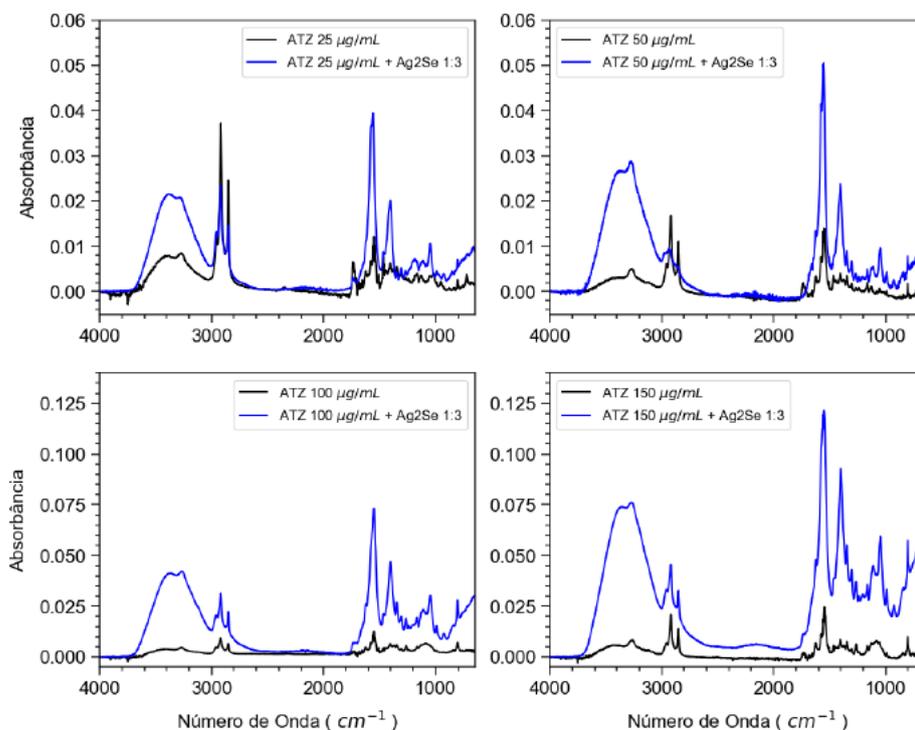
Outro estudo foi realizado utilizando-se a atrazina, que é um poluente ambiental cuja análise quali e quantitativa é de relevância aos órgãos de controle ambiental. Analisando-se essa molécula (Figura 4) percebe-se que, por não ter grupos atratores estarem em um orbital sp<sup>2</sup>, ou seja, não estão em ressonância, trata-se de uma molécula bastante interessante para interagir com os QDs (com densidade de carga negativa) utilizados nos estudos SEIRA do presente trabalho.



Fonte: shorturl.at/pNPW2 (Acessado em 30/01/2022).

**Figura 4** - Fórmula estrutural da Atrazina.

O espectro da atrazina apresenta bandas bem características em  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ligação N-H dobramentos das ligações  $-\text{CH}_2$  em  $1465\text{ cm}^{-1}$ , estiramentos das ligações  $\text{N}=\text{C}$  em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e estiramentos do anel entre  $1400 - 1600\text{ cm}^{-1}$  e das ligações C-H em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5). Os resultados encontrados mostraram que o QDs de  $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{MPA}$  promove intensificações de sinal relevantes para a atrazina em faixas de concentrações que variaram de  $25\text{ }\mu\text{g/mL}$  até  $150\text{ }\mu\text{g/mL}$  (Figura 5). Para a Atrazina (ATZ)  $150\text{ }\mu\text{g/mL}$  foram obtidas intensificações de até 15,48 vezes (Tabela 2).



**Figura 5** - Espectros SEIRA da Atrazina de 25 até  $150\text{ }\mu\text{g/mL}$  com  $\text{Ag}_2\text{Se}$  1:3 (diluição em água).

Na Tabela 5 são apresentados os fatores de intensificação para atrazina, em diferentes números de onda, nas concentrações entre 50 e  $150\text{ }\mu\text{g/mL}$  (Tabela 5), sendo os melhores resultados obtidos para as concentrações de 100 e  $150\text{ }\mu\text{g/mL}$ .

**Tabela 2** - Fatores de intensificação relativos ao estudo com Atrazina

Posição da banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fator de Intensificação (EF) $\text{Ag}_2\text{Se}$ 1:3			
	ATZ 25	ATZ 50	ATZ 100	ATZ 150
3270	2,42	4,45	9,36	7,96
1551	2,94	3,16	5,86	4,96
1400	3,50	4,22	7,88	10,54
1047	3,28	3,19	5,74	8,99

Os resultados obtidos com atrazina são bastante interessantes e promissores, visto que se trata de uma molécula pequena e de difícil detecção em baixas concentrações,

o que abre caminhos para utilização da técnica SEIRA como alternativa ao monitoramento desse tipo de substância.

**Atividades que contemplaram a colaboração entre pesquisadores ou grupos do INCTAA (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

Silva, J. J.; Souza Sobrinha, I. G.; Pereira, G. A. L.; Santos, B. S.; Krebs, P.; Mizaikoff, B.; Pereira, C. F., Quantum dots for surface-enhanced infrared spectroscopy: a multivariate approach, ICAVS (11th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy - ICAVS 11), 23 a 26 de Agosto 2021 (apresentação oral, virtual)

Silva, J. J.; Souza Sobrinha, I. G.; Pereira, G. A. L.; Santos, B. S.; Krebs, P.; Mizaikoff B.; Pereira, C. F. Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy using Quantum Dots, Europt(r)ode 2021, 28 de Novembro a 01 de Dezembro, Warsaw/Poland (apresentação pôster virtual).

SILVA, J. J.; DOS SANTOS, W. M.; FERNANDES, R. DA S.; FONTES, A.; SANTOS, B. S.; PEREIRA, C. F.; KREBS, P.; MIZAIKOFF, B.; PEREIRA, G.; PEREIRA, G. A. L. A facile route toward hydrophilic plasmonic copper selenide nanocrystals: new perspectives for SEIRA applications. NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, v. 45, p. 15753-15760, 2021.

**Atividades e resultados que contemplaram colaborações entre INCTs (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

SILVA, J. J.; DOS SANTOS, W. M.; FERNANDES, R. DA S.; FONTES, A.; SANTOS, B. S.; PEREIRA, C. F.; KREBS, P.; MIZAIKOFF, B.; PEREIRA, G.; PEREIRA, G. A. L. A facile route toward hydrophilic plasmonic copper selenide nanocrystals: new perspectives for SEIRA applications. NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, v. 45, p. 15753-15760, 2021.

## APÊNDICE VII

<b>Período:</b> 01/julho/2021 – 30/junho/2022	
<b>TEMA DE PESQUISA:</b> Valorização de produtos agropecuários	
<p><b>RESUMO:</b></p> <p>Esta linha de pesquisa desenvolve métodos analíticos baseados principalmente em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) voltados para a valorização de produtos agropecuários.</p> <p>Com o advento dos instrumentos NIR compactos e de baixo custo tornou-se possível desenvolver métodos analíticos que demandam baixo investimento inicial, possibilitando sua utilização por pequenos produtores ou por órgãos de fiscalização para o controle de qualidade destes produtos <i>in-situ</i>.</p> <p>Além deste enfoque, métodos baseados em imagens hiperespectrais na região NIR são desenvolvidos aproveitando as vantagens de sensibilidade e geração de imagens químicas possibilitadas por esta tecnologia.</p> <p>A participação de pesquisadores do INCTAA que atuam em unidades da EMBRAPA permite a identificação dos problemas analíticos que requerem solução adequada visando a verificação da qualidade de produtos agropecuários associada à composição química. A linha de pesquisa se desenvolve de forma inter e multidisciplinar com o aporte de conhecimento destes pesquisadores e daqueles que se especializaram na área da Química Analítica.</p>	
<b>Coordenador:</b>	
Celio Pasquini	<b>UNICAMP</b>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b> Coordenação das atividades de pesquisa. Desenvolvimento e validação de métodos analíticos baseados em espectroscopia NIR. O coordenador aporta o conhecimento de mais de 25 anos dedicados ao uso analítico da espectroscopia NIR e promove a disseminação da tecnologia NIR para os grupos de pesquisa que atuam nas diferentes instituições de pesquisa e ensino do INCTAA.</p>	
<b>Equipe - Participantes INCTAA:</b>	
<b>Maria do Carmo Hespanhol</b>	<b>UFV</b>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b> Desenvolvimento e validação de métodos baseados em espectroscopia NIR voltados para aplicação à produtos agropecuários. A Profa. Hespanhol contribui com este tema de pesquisa em virtude de estar alocada em instituição de vocação eminentemente agrícola como a Universidade Federal de Viçosa-MG. Desta forma, ela participa efetivamente do desenvolvimento dos métodos e da sua avaliação com amostras reais.</p>	
<b>Ana Rita de Araujo Nogueira</b>	<b>EMBRAPA – Pecuária Sudeste - São Carlos – SP</b>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b> A Dra. Nogueira desenvolve pesquisa na voltada para os temas da sua unidade EMBRAPA – São Carlos – SP fornecendo, assim, o</p>	

conhecimento necessário para a certificação da qualidade de produtos agropecuários. Em especial, a Dr. Nogueira se dedica ao estudo da qualidade nutricional de rações e forrageiras empregadas na alimentação de gado e peixes.

**Gilberto Batista de Souza**

**EMBRAPA – Pecuária Sudeste – São Carlos - SP**

**Atividades associadas ao projeto:** Desenvolvimento e validação de métodos baseados em espectroscopia NIR. O Dr. Gilberto promove ensaios inter-laboratoriais relativos à qualidade dos resultados analíticos e contribui com seu conhecimento neste tema para os trabalhos desenvolvidos dentro desta linha prioritária do INCTAA.

**Maria Lúcia Simioni,**

**EMBRAPA – Milho e Sorgo - Sete Lagoas - MG**

**Atividades associadas ao projeto:** Desenvolvimento e validação de métodos baseados em espectroscopia NIR. A Dra. Simioni contribui para a linha de pesquisa disponibilizado seu conhecimento sobre os critérios de qualidade e necessidades de melhoria de métodos analíticos voltados para a valorização de produtos agropecuários.

**Mário César Ugulino de Araújo**

**UFPB – João Pessoa - PB**

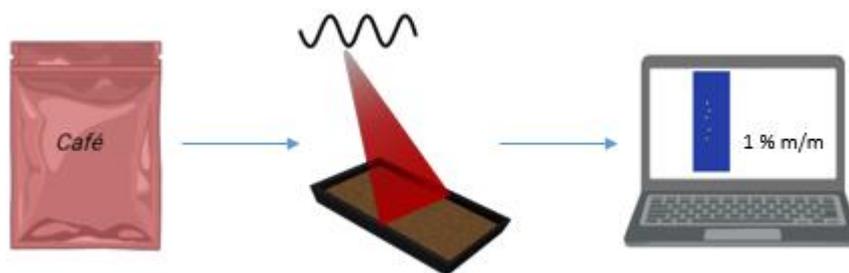
**Atividades associadas ao projeto:** Desenvolvimento e validação de métodos baseados em espectroscopia NIR. A maioria dos métodos desenvolvidos dentro da temática de valorização de produtos agropecuários requer conhecimentos de quimiometria para produzirem modelos de classificação e regressão multivariados com base nos espectros NIR. O Prof. Araújo é especialista neste tema e contribui de forma decisiva para o desenvolvimento dos métodos analíticos voltados a estas matrizes.

**Equipe: Participantes externos ao INCTAA**

**Nome do(a) pesquisador(a):**

**Atividades que contemplaram a colaboração entre pesquisadores ou grupos do INCTAA (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

**Desenvolvimento de método baseado em imagens hiperespectrais NIR para a avaliação do teor de impurezas em café torrado e moído.**



O objetivo foi desenvolver um método para quantificação de impurezas em café no teor de 1% (m/m), sem preparo de amostra empregando imagens hiperespectrais no infravermelho próximo.

Se o café for vendido torrado e moído, ele pode apresentar o teor máximo de 1 % m/m de impurezas, de acordo com Resoluções da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo.

A definição de impureza neste trabalho é baseada nessas resoluções e são consideradas impurezas somente aquilo que é remanescente do processo de colheita e processamento do café, ou seja, apenas cascas e gravetos. Outros corpos estranhos adicionados intencionalmente ao café, como adição de milho ou cevada, são considerados adulterantes e não estão contemplados neste trabalho.

A motivação do desenvolvimento de um método por HSI-NIR para a avaliação da pureza do café vem do fato que o método oficial é demorado, subjetivo e defasado em relação a boas práticas de sustentabilidade, uma vez que ele emprega grandes quantidades de solvente orgânico.

## Parte experimental

### *Instrumentação*

A aquisição de dados foi realizada empregando-se uma câmera hiperespectral com escaneamento em linha SisuChema (Specim, Finlândia), formando um hipercubo com até 315 mil espectros pela varredura de uma área amostral de até 75 cm<sup>2</sup>, com 5 cm de largura (campo de visão da lente S31/f2.0) e de comprimento variável, a 100 frames/s, a uma velocidade de aquisição de 15,8 mm/s e exposição de 2,2 ms. A fonte de iluminação é constituída por lâmpadas halógenas (Lamp Osram Minister, 10 W). O detector (HgCdTe, ou MCT) bidimensional contém 320 canais espaciais, resultando em tamanho de pixel de 156 μm x 156 μm, e 256 canais espectrais na faixa de 928 a 2500 nm. O software utilizado é o ChemaDAQ (Specim, Finland). As medidas foram feitas no modo refletância, empregando-se spectralon® como referência de 100% de reflectância e o shutter fechado para referência de 0 % de reflectância, computando-se assim o sinal de fundo, para posterior cálculo de refletância da amostra, feito pelo software Evince (Prediktera, Sweden).

### *Amostras de café*

As amostras de cafés torrados e moídos foram obtidas tanto de comércio local, produtor local ou recebidas do ITAL. As impurezas foram doadas pela Embrapa (MG), Instituto Agrônômico de Campinas (IAC), ITAL e produtor local, e foram processadas no laboratório para que se obtivesse impureza torrada e moída, com aparência visual muito semelhante ao café (Figura III 3). Os cafés torrados e moídos apresentaram de

65% m/m a 82% m/m de partículas entre 150 e 600  $\mu\text{m}$ , portanto, a fração majoritária era maior que o tamanho do pixel (156  $\mu\text{m}$ ).

Em ensaios preliminares, foram preparadas misturas de café e impureza em teores variando de 0,5% m/m a 10,0% m/m de impurezas para 5 amostras de cafés nominalmente puros com diferentes graus de torra e distribuição de tamanho de partícula.

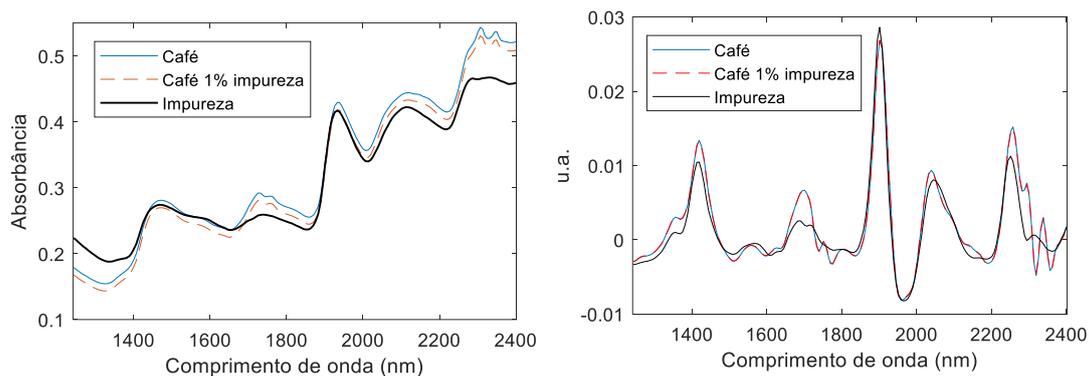
Outras 27 misturas foram preparadas no teor de 1 % m/m de impurezas. As amostras de café para o preparo dessas misturas contemplaram cafés arábica, robusta e coloração dentro de torra média, foram obtidos já torrados e moídos.

### **Desenvolvimento do modelo de classificação PLS-DA**

Para atingir o objetivo desse trabalho, a primeira etapa da estratégia experimental foi desenvolver um modelo quimiométrico de classificação para classificar e identificar nas imagens os pixels referentes às impurezas presentes em uma amostra de café.

Partial Least Squares – Discriminant Analysis (PLS-DA) é uma técnica multivariada supervisionada de classificação baseada no modelo de regressão PLS. Os espectros de cada pixel compõem uma matriz independente X que se correlaciona com a propriedade de interesse (as classes café ou impureza, matriz Y), por meio da redução da dimensionalidade em que o novo espaço é definido pelos eixos das variáveis latentes (ou fatores), na direção determinada pela máxima covariância entre as matrizes X e Y (Brereton and Lloyd, 2014).

A figura 1 mostra os espectros médios originais de café e de impurezas e os espectros transformados pela 1ª. derivada.



**Figura 1** (a) Espectros médios característicos de café, mistura de café com 1 % m/m de impureza e espectro da impureza. (b) Os respectivos espectros pré-processados usando 1ª derivada com filtro de Savitsky Golay.

A etapa de treinamento do modelo foi feita com espectros dos pixels e não com espectros médios da região de interesse porque embora a média reduza o ruído espectral, ao aplicar o modelo em nível de pixel na previsão das amostras, a capacidade de previsão pode ficar prejudicada porque os espectros dos pixels individualmente são naturalmente mais ruidosos que o espectro médio.

O modelo desenvolvido que será o de referência para a discussão dos resultados necessitou de 2 variáveis latentes (capturando 88,08 % da variância do conjunto de treinamento), a validação cruzada apresentou 100,00 % de sensibilidade para a classe de café e de especificidade para a classe de impureza; e 99,88% de

sensibilidade para a classe de impureza e de especificidade para a classe do café (outros modelos PLS-DA foram desenvolvidos pela modificação deste modelo-base, entretanto, serão apresentados mais adiante no texto por ser mais pertinente em contexto com outras discussões).

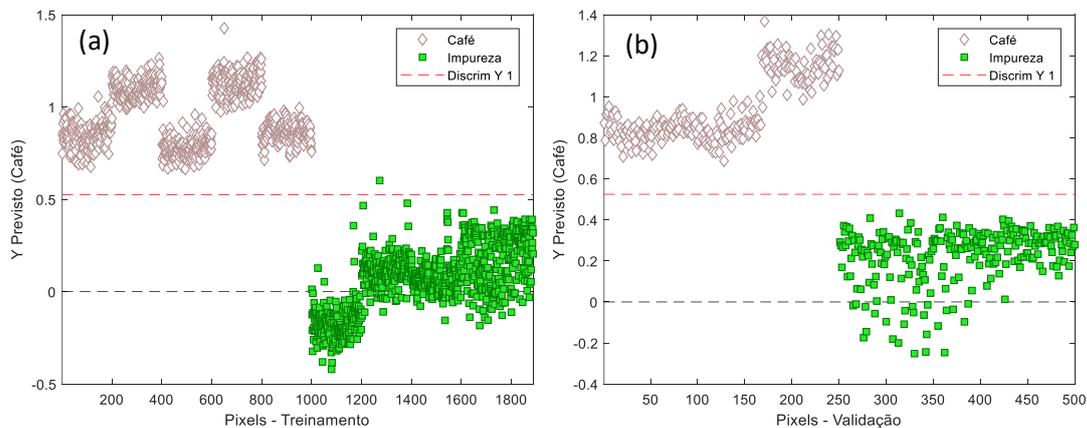
### Definição do parâmetro PPI

Definiu-se a métrica da porcentagem de pixels classificados como impureza (PPI) para ser relacionada com o teor (% m/m) da impureza, com o objetivo de atingir 1 % m/m de quantificação. Ou seja, dados  $n_T$  pixels (café + impurezas) de uma imagem e  $n_i$  pixels previstos como impureza, o cálculo do PPI por imagem é dado pela quação:

$$PPI_{imagem} = \frac{n_i}{n_T} \times 100$$

### Resultados e Discussão

A figura 2 mostra a eficiência de classificação dos pixels obtidos para imagens de café torrado e moído e de impurezas quando presentes individualmente no suporte de amostras.



**Figura 2.** Gráficos dos resultados de classificação do conjunto de treinamento (a,  $n=1888$  pixels) e validação (b,  $n=500$  pixels) do modelo PLS-DA com duas variáveis latentes, em que a linha vermelha pontilhada é o valor discriminante entre as classes.

O efeito do grau de torra foi investigado verificando-se que ele não exerce efeito significativo sobre a classificação dos pixels referentes à café empregando o modelo construído com grau de torra intermediário.

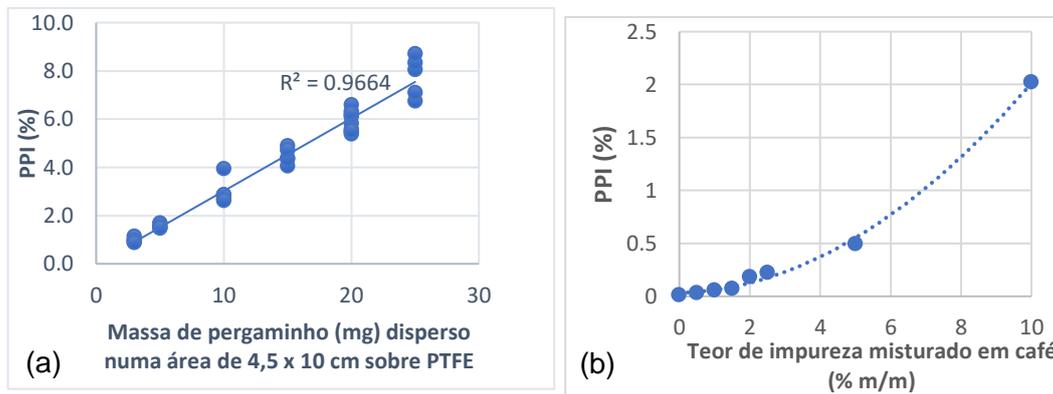
A sensibilidade e especificidade obtidas indicaram que o modelo de classificação de pixels realiza as previsões de maneira satisfatória. Entretanto, o maior desafio deste trabalho é utilizar previsões de classificação para realizar quantificação em amostras com teor de 1 % m/m de impureza.

Um experimento foi realizado para se determinar comportamento da razão entre os pixels detectados como impurezas e os pixels detectados como café. A figura 3 mostra que a relação é linear se as impurezas se encontram sobre um suporte de

PTFE. Mas em mistura com café esta relação não é linear e não se apresenta reprodutível.

Uma vez que o interesse deste trabalho é avaliar se o teor de impureza está acima ou abaixo do valor de referência para se atribuir o Selo de Pureza do café, decidiu-se adotar outra estratégia definindo-se um *threshold* (limite) do valor de PPI que pudesse ser associado com o máximo de impureza permitido (1% m/m).

Para 27 misturas preparadas com o teor nominal de impurezas de 1 % m/m, a média global da PPI foi igual a 0,42, com intervalo de confiança de 0,11 (95% de confiança), correspondendo à faixa de PPI 0,31-0,53. Os cafés utilizados para preparar as respectivas misturas também foram analisados e o PPI médio foi de 0,02, ou seja, dentro da incerteza do modelo de classificação. Isto seria um indicativo para propor um *threshold* de PPI 0,31, acima do qual o café teria pelo menos 1 % m/m de impureza. Entretanto, observou-se uma alta flutuação alta de resultados de PPI entre 0,03 e 1,24.

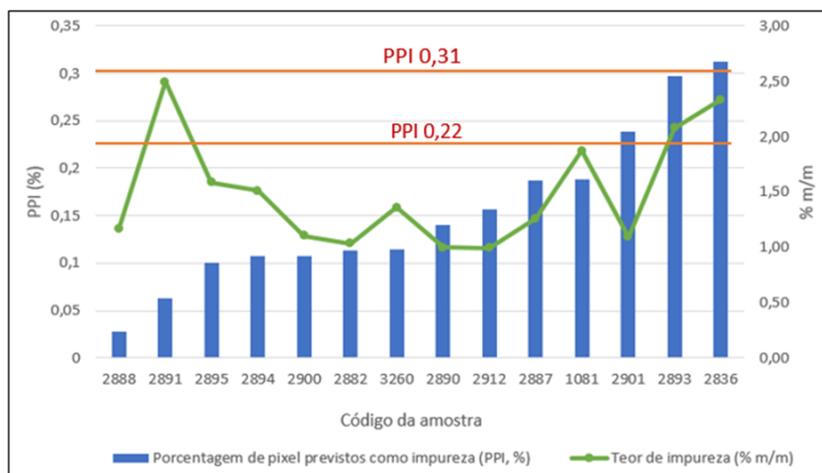


**Figura 3.** (a) Relação entre pixels previstos como impureza (PPI) em imagem apresentando crescente massa de impureza sobre PTFE e (b) PPI para imagens de misturas com diferentes teores de impureza em café.

Este fato mostrou que a medida direta do PPI enfrenta problemas que deveriam ser resolvidos para tentar utilizar imagens hiperespectrais NIR na determinação de impurezas no café torrado e moído.

***Tentativa de validação do PPI empregando amostras analisadas pelo método convencional***

Amostras fornecidas pelo ITAL tiveram seus valores de PPI determinados por HSI-NIR, sem prévio conhecimento do teor determinado em seu laboratório. Obteve-se a informação de que 14 amostras haviam sido consideradas impuras pelos resultados obtidos pelo método oficial. Destas, apenas 1 apresentou PPI > 0,31 e três amostras apresentaram o PPI acima de 0,22 (Figura 4), assim, os resultados obtidos pelos dois métodos diferiram significativamente.



**Figura 4.** PPI da previsão da imagem de 14 amostras consideradas impuras (> 1 %) pelo método oficial e os respectivos teores de impureza obtidos por ele.

Uma das razões desta diferença refere-se às limitações do método convencional. Esta conclusão baseia-se no fato de que cinco amostras preparadas com teor de impureza conhecido foram analisadas por meio do método oficial e os resultados foram sempre subestimados com relação ao conteúdo real da amostra preparada (Tabela 1). Este resultado indica que o método oficial apresenta deficiências e uma recuperação menor que 50 %, as quais dificultam utilizar os seus resultados para validar o método baseado no valor de PPI. Portanto, a validação com análises de cafés que tenham sido reprovados pelo método oficial não se mostrou viável para validar a proposta por HSI-NIR e PPI.

**Tabela 1.** Comparação do teor de impurezas (% m/m) obtido pelo ITAL e o teor nominal preparado.

Teor real de impureza (mistura preparada), % m/m	Teor de impureza* (método oficial), % m/m
1,00 ± 0,01	0,30
1,00 ± 0,01	0,12
2,00 ± 0,01	0,79
5,00 ± 0,01	1,93
5,00 ± 0,01	1,68

\*A incerteza associada não é conhecida

#### **Abordagens avaliadas para melhorar o desempenho do método**

Diante dos resultados insatisfatórios obtidos preliminarmente, avaliou-se duas modificações associadas a construção do modelo de classificação visando aproximar o valor de PPI do valor ideal e obtê-lo com reprodutibilidade.

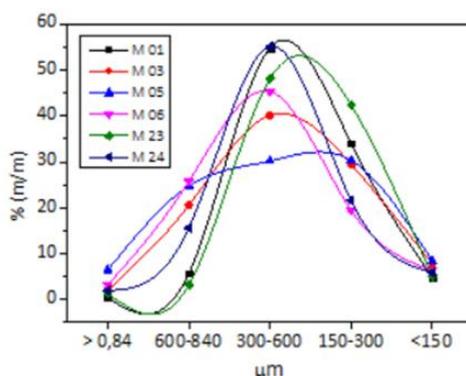
A primeira modificação foi implementada empregando-se somente as variáveis referentes a região espectral (1800 a 2400 nm), na qual a maior diferença entre os

espectros médios do café e das impurezas foi experimentalmente observada (Figura 1). Além disso, incluiu-se nos conjunto de dados supervisionado pixels localizados na borda das partículas de impurezas. Estes pixels apresentam uma contribuição espectral de ambos os materiais.

O modelo PLS-DA obtido para a classificação de café melhorou seu desempenho. Os valores de PPI obtidos com uso deste novo modelo foram maiores que aqueles obtidos anteriormente para as mesmas amostras. No entanto a reprodutibilidade dos valores de PPI continuou baixa.

### ***Efeito da granulometria do café moído e apresentação da amostra***

Foi observado que a granulometria do café torrado e moído varia apreciavelmente. Amostras comerciais apresentam distribuições de tamanho de partículas como mostrado na figura 5.



**Figura 5.** Distribuição do tamanho de partículas de cafés comerciais empregados na preparação das misturas com impurezas, em que o eixo y é a porcentagem em massa da fração de café retido em cada faixa de tamanho >840, 600-840, 300-600, 150-300 e <150 µm.

Desta forma, foram moídas amostras de café livre de impurezas e selecionadas duas faixas de tamanho de partículas: 150 300 µm e 300 600 µm, que se aproximam da maioria dos cafés comerciais.

O protocolo de preparo de mistura e aquisição de dados foi modificado para:

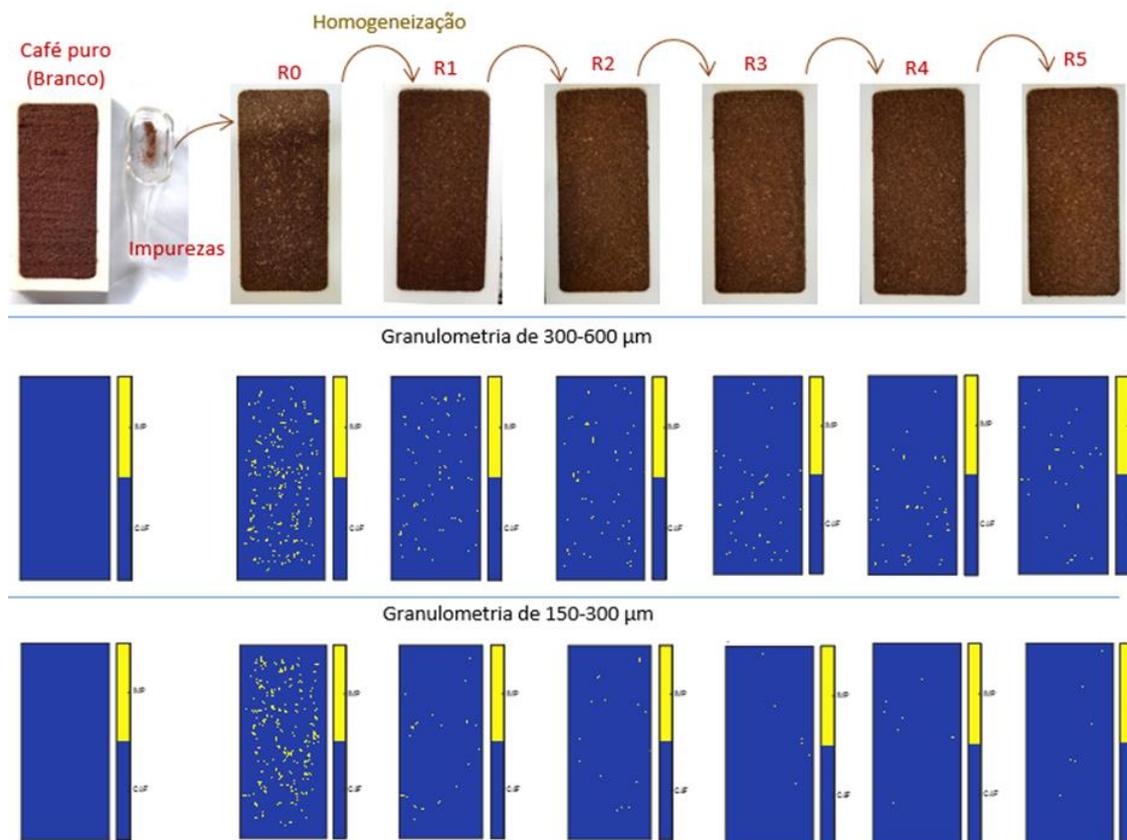
- Aquisição de imagens do café puro (4 leituras, L).
- Adição de impurezas em massa equivalente a 1 % m/m sobre a superfície do café puro e aquisição da imagem da mistura antes de homogeneizá-la (R0, quatro leituras). Para minimizar diminuição de PPI por limite instrumental, as impurezas foram mantidas na faixa de tamanho constante entre 300-600 µm.
- Homogeneização da mistura (R1) e duas leituras (L1 e L2).
- Repetição da homogeneização por mais 4 vezes, duas leituras em cada, totalizando 5 amostragens de superfície (R1 a R5).

Total de 18 imagens: Puro L1, Puro L2, Puro L3, Puro L4, R0L1, R0L2, R0L3, R0L4, R1L1, R1L2, R2L1, R2L2, R3L1, R3L2, R4L1, R4L2, R5L1, R5L2.

A figura 6 mostra que a maior causa da não reprodutibilidade do valor de PPI e dos valores discordantes em relação à proporção real de impurezas presentes no café advém do fato de que as partículas de impurezas são recobertas pelas partículas de café tornando-se indetectáveis por meio do imageamento. À medida que as partículas de impurezas são misturadas com o café, elas deixam de ser detectadas na imagem superficial da amostra. O grau de mistura impacta diretamente o valor de PPI.

Observou-se que o efeito sobre o PPI é mais pronunciado para amostras com menor tamanho de partículas. As misturas contendo 1 % de impureza na granulometria de 150-300  $\mu\text{m}$  apresentaram PPI médios muito menores que as misturas preparadas na granulometria de 300-600  $\mu\text{m}$ .

Além disso, quanto menor a granulometria do café, menor a absorvância registrada para seus pixels. Assim, partículas menores refletem mais radiação restringindo seu acesso às impurezas. O espectro adquirido é mais semelhante ao do café que recobre a impureza afetando a classificação correta do pixel. Se a informação química do pixel referente à impureza não é detectada, ela não é prevista corretamente pelo modelo.



**Figura 6.** Imagens RGB e em cores falsas das amostras com pixels classificados. Azul, pixels de café; amarelo, pixels da impureza. Da esquerda para a direita, o café livre de impurezas, impurezas sobre o café antes da homogeneização (R0), em seguida as sucessivas superfícies expostas após cada ciclo de homogeneização da mesma mistura (R1 a R5). Abaixo, os mapas de previsão das respectivas amostras, tanto para a granulometria de 300-600  $\mu\text{m}$  (conjunto da segunda fileira de imagens) quanto para a granulometria de 150-300  $\mu\text{m}$  (conjunto da última fileira de imagens).

## Conclusão

Os modelos PLS-DA desenvolvidos em diferentes faixas espectrais e com distintos conjuntos de treinamento apresentaram sensibilidade e especificidade próximas a 100 % para as classes de impureza e café. Entretanto, não foi possível estabelecer uma relação confiável entre o valor de PPI e o teor máximo de impurezas permitido (1 % m/m) realizando-se medidas diretas do café, sem preparo da amostra. Os valores de PPI variaram entre 0,04 e 1,25 para amostras contendo 1% (m/m) de impurezas e a faixa granulométrica dos cafés foi uma das causas dessa flutuação. Estes fatos impossibilitaram o estabelecimento de um *threshold* único para o valor de PPI que produzisse resultados quantitativos confiáveis. Ressalta-se que as diferenças espectrais que discriminam entre as classes café e impureza são sutis e ocorrem na região espectral próxima a 2200 nm, região que apresenta alto ruído instrumental. Além disso, trabalhou-se com faixas de granulometria até próximas ao tamanho do pixel (156 µm). Assim, este estudo foi desenvolvido utilizando-se a técnica muito próximo aos seus limites instrumentais.

Desta forma, não se atingiu até o momento o objetivo proposto inicialmente de atestar a pureza do café torrado e moído por medida direta e HSI-NIR. Essa conclusão não implica que não seja possível avaliar a pureza de café por HSI-NIR, mas ela indica que outras abordagens seriam necessárias para se obter um resultado com maior confiabilidade. No momento, sugere-se a avaliação do preparo de amostra para minimizar o efeito de granulometria (tamisação) ou o desenvolvimento de modelos quimiométricos para serem utilizados de forma hierárquica, como por exemplo, um primeiro modelo que preveja a granulometria do café e, no próximo nível, outro modelo que informe a impureza com um *threshold* para o PPI validado para aquela granulometria. Essas sugestões não puderam ser implementadas até o momento devido a limitação de tempo efetivo de trabalho imposto pelas medidas restritivas de combate à pandemia da Covid-19, mas serão desenvolvidas em trabalhos futuros.

Os resultados deste trabalho permitiram identificar limitações ainda não descritas na literatura científica em relação ao uso de imagens na detecção de adulterantes ou impurezas causadas pela granulometria da amostra e sua apresentação ao sistema de imageamento. Estes aspectos estão sendo abordados em um artigo a ser submetido no futuro próximo empregando o sistema café-impurezas estudado neste relatório.

## **Construção de modelos de calibração NIR para diferentes parâmetros de referência de qualidade nutricional em rações de peixes**

A espectroscopia na região do infravermelho próximo NIR é usada em diferentes segmentos como alimentos, rações, farmacêutico e químico para análise e controle de processos. Amostras de matérias – primas até o produto final podem ser analisadas sem a necessidade de preparo como, por exemplo, moagens, aumentando a produtividade e rapidez de resposta para os parâmetros mais importantes para cada produto.

O princípio de análise através do NIR consiste na absorção da luz na região do infravermelho próximo por compostos orgânicos. O método se baseia no fato de que cada um dos principais componentes dos alimentos tem características específicas de absorção, onde ocorrem vibrações das ligações covalentes induzidas pelo calor nos grupos funcionais. As informações qualitativas ou quantitativas serão provenientes das interações das ondas eletromagnéticas do infravermelho próximo

com um de seus componentes, tais como água, proteínas, gorduras e hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

Devido à complexidade dos espectros obtidos nesta região há a necessidade de tratar os dados utilizando métodos multivariados como a Quimiometria. Para o desenvolvimento de um modelo preciso e robusto é necessário realizar análises químicas feitas por métodos tradicionais que sejam confiáveis e validados além e de um conjunto de amostras o qual seja o mais abrangente possível e inclua toda a variabilidade para o tipo de matriz que se deseja modelar. A correlação entre estas informações irá gerar calibrações robustas com predições confiáveis.

Em especial nas indústrias de rações e alimentos para animais pet, o NIR surge como uma tecnologia abrangente para a análise dos mais diversos ingredientes: farelo de soja, milho, farinhas (vísceras, penas, entre outras) e produtos finais: rações de aves, rações para suínos, rações para cães e gatos, rações para peixes entre outras. Para os parâmetros a serem analisados uma grande gama é feita no NIR: umidade, proteína, cinzas, gordura, extrato etéreo, fibras, etc.

Para todas as indústrias e em especial nas indústrias de rações o NIR possui diversas vantagens:

- Análise simultânea de vários parâmetros;
- Possibilidade de análise das amostras sem moagem
- Resultado em segundos
- Não utiliza reagentes químicos que são prejudiciais ao meio ambiente.
- Baixo custo de análise para cada amostra

**Obtenção das amostras de ração e determinações por procedimentos referência:** foram obtidas 184 amostras de rações para peixes de 14 fabricantes distintos. As análises bromatológicas pelos métodos referência para obtenção dos teores cada propriedade, foram concluídos em 100% das amostras (conforme tabela 2).

**Tabela 2.** Estatística descritiva com os resultados referência das amostras de ração para peixe utilizadas nos modelos de calibração.

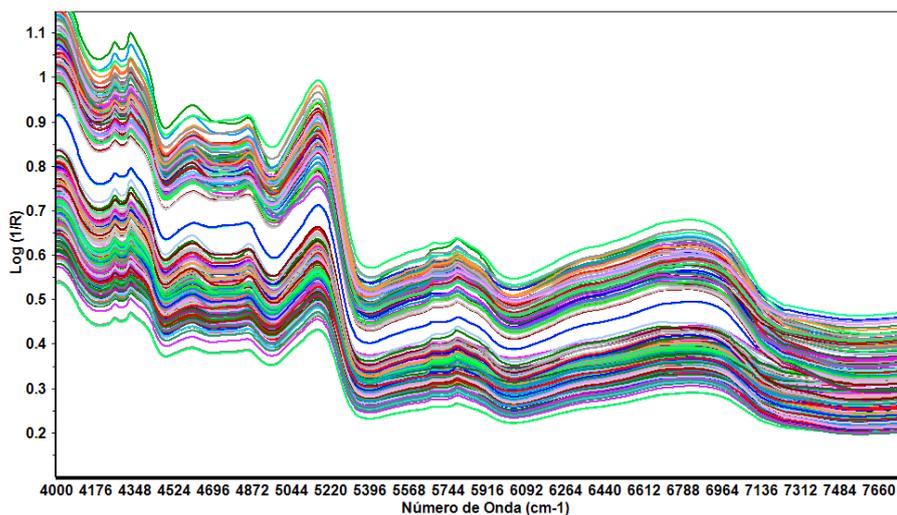
	<b>N total</b>	<b>Média</b>	<b>sd</b>	<b>cv (%)</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Range</b>
<b>UM</b>	184	7,38	1,22	16,53	2,78	11,53	8,75
<b>PB</b>	184	33,64	5,37	15,96	21,73	53,31	31,58
<b>FDN</b>	143	17,95	4,09	22,8	6,76	29,68	22,92
<b>FDA</b>	143	8,75	2,19	25,02	4,22	14,95	10,73
<b>MM</b>	184	11,26	2,12	18,85	6,13	15,95	9,82
<b>EE</b>	158	7,66	1,33	17,39	4,09	10,88	6,79
<b>LIG</b>	143	4,77	1,36	28,56	1,63	8,27	6,64
<b>CEL</b>	143	4,77	1,27	26,69	2,37	8,94	6,57
<b>FB</b>	175	3,16	1,37	43,32	0,31	7,17	6,86

UM: umidade; PB: proteína bruta; FDN: fibra em detergente neutro; FDA: fibra em detergente ácido; MM: matéria mineral; EE: extrato etéreo por hidrólise ácida; LIG: lignina; CEL: celulose; FB: fibra bruta. N Total: número de amostras; sd: estimativa do desvio padrão; cv(%): coeficiente de variação.

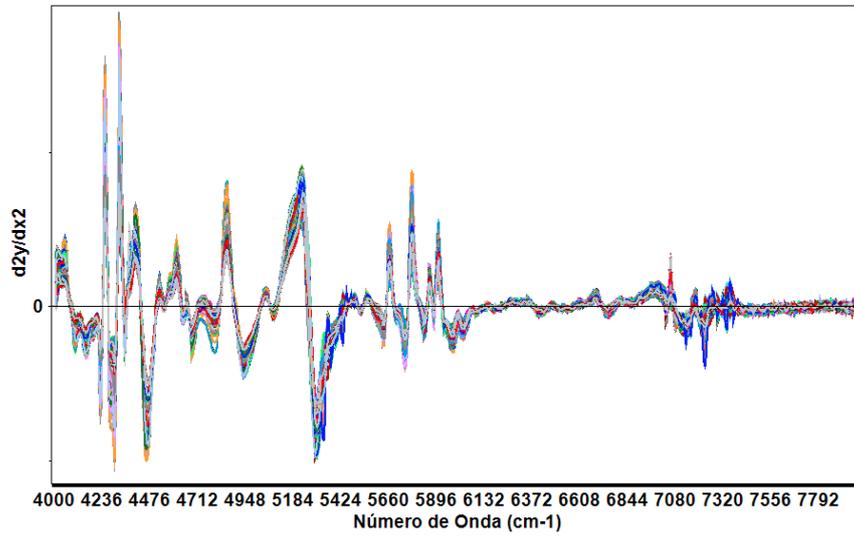
**Construção, validação interna e externa de modelos de calibração multivariada NIRS para a quantificação da composição bromatológicas de Rações Comerciais para Tilápia:**

o objetivo foi o desenvolvimento de modelos de calibração para a predição das propriedades bromatológicas: proteína bruta (PB), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), lignina (LIG), matéria seca (MS), matéria mineral (MM), celulose (CEL), fibra bruta (FB) e extrato etéreo (EE) por espectroscopia no infravermelho próximo em amostras de *Panicum maximum*. foram obtidos os espectros de infravermelho próximo de 174 amostras de ração para peixe. Os espectros abrangeram a região entre 10.000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras por espectro. A partir da matriz dos espectros das amostras supracitadas e dos resultados das propriedades bromatológicas, obtidas pelos métodos referência (item 2), foram construídos os modelos de calibração multivariada, a validação interna e a validação externa para as propriedade bromatológicas.

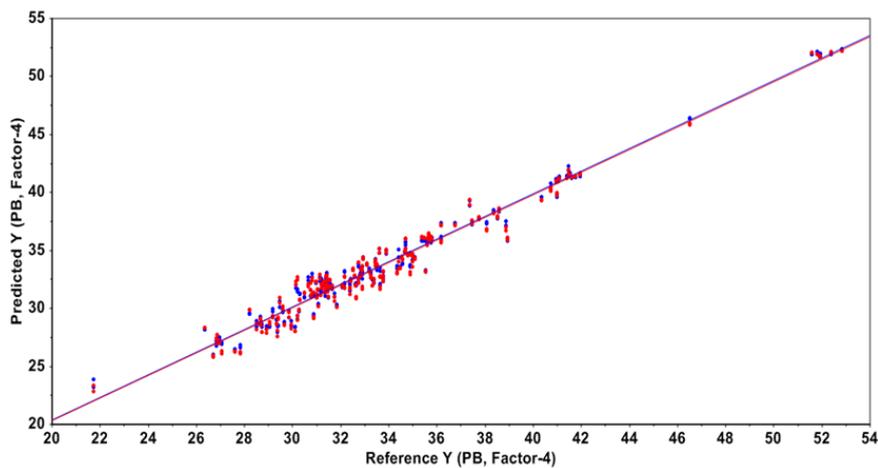
Os modelos de calibração foram desenvolvidos no software NIRCAL do equipamento marca Buchi modelo NIR-Flex N-500 Solids. Inicialmente foram realizados estudos dos pré-tratamentos que melhor se adaptaram aos dados dos modelos e posteriormente os modelos de calibração para todas as propriedades foram realizados utilizando o algoritmo Partial Least Squares (PLS). Foram utilizadas como ferramentas de pré-tratamento a primeira derivada, segunda derivada, SNV (do inglês: Standard Normal Variate), MSC (do inglês: Multiplicative Scatter Correction) e normalização. Para a avaliação dos modelos de calibração realizou-se uma validação externa com 20 amostras que não estavam contidas no conjunto de calibração e validação interna (Figuras 6-10, Tabelas 2-3).



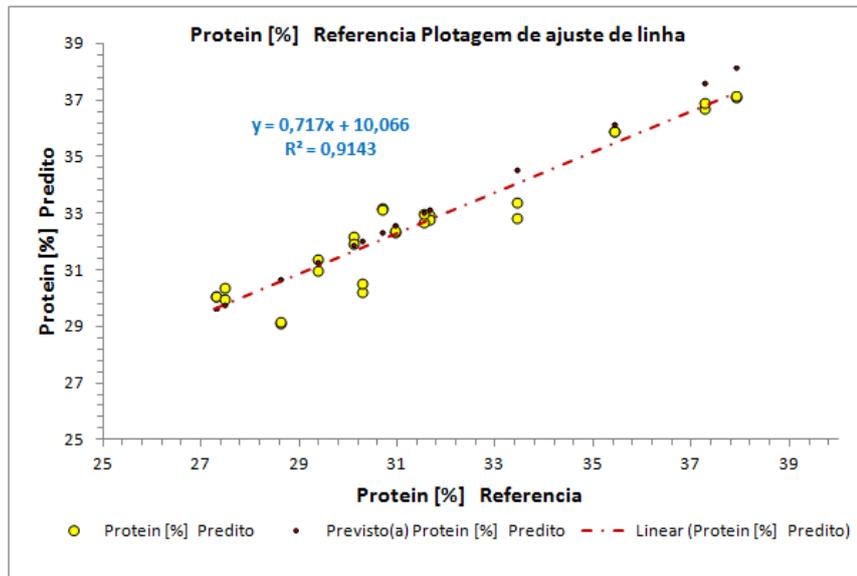
**Figura 7.** Espectros NIRS originais das amostras de ração de peixe.



**Figura 8.** Espectros NIRS das amostras de ração de peixe pré-tratados com a segunda derivada utilizando-se o algoritmo Savitzky-Golay com polinômio de grau 2 e janela de 9 pontos



**Figura 9.** Valores de referência versus valores preditos em porcentagem para a propriedade de Proteína Bruta: modelo PLS com 4 variáveis latentes.



**Figura 10.** Valores de referência versus valores preditos em porcentagem para a propriedade de Proteína Bruta: amostra de validação externa.

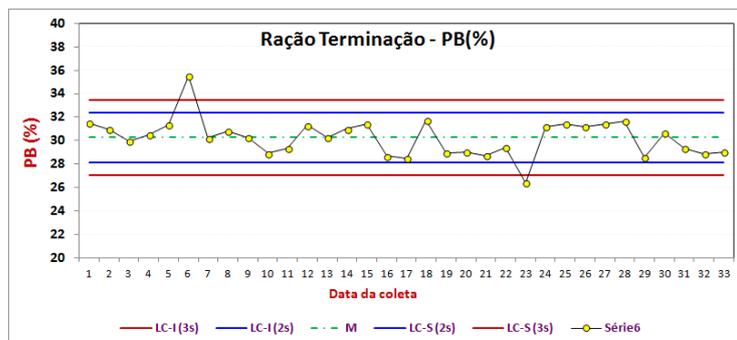
**Tabela 3.** Parâmetros estatísticos de calibração e validação interna para a propriedade bromatológicas das amostras de ração para peixe no modelo PLS.

Propriedade	Inclinação Cal	Intercepto Cal	R Cal	Inclinação Val Int	Intercepto Val Int	R Val Int	Bias Val Int
Umidade	0,716	2,074	0,846	0,664	2,491	0,766	0,032
Proteína Bruta	0,975	0,834	0,988	0,974	0,811	0,984	-0,085
Cinzas	0,39	6,697	0,625	0,355	7,093	0,566	0,009
Fibra Bruta	0,746	0,784	0,864	0,703	0,957	0,784	0,04
EEHA	0,812	1,485	0,901	0,847	1,227	0,886	0,018
FDA	0,691	2,756	0,831	0,651	3,215	0,723	0,099
FDN_Corrigido (Full CV)	0,677	5,703	0,823	0,65	6,191	0,795	0,007
Celulose	0,709	1,386	0,842	0,672	1,498	0,762	-0,062
Lignina	0,735	1,269	0,857	0,56	2,047	0,681	-0,059

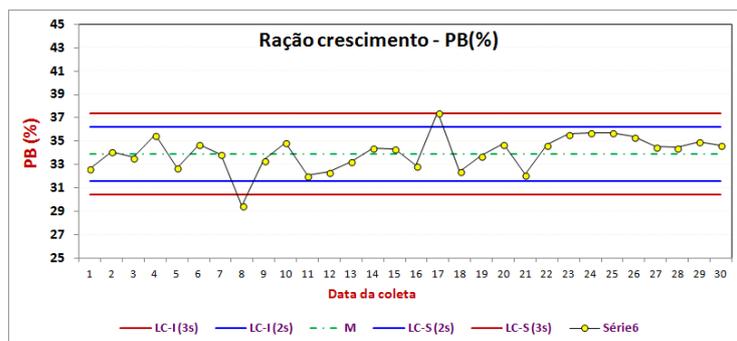
**Tabela 4.** Parâmetros estatísticos de validação externa e validação externa para a propriedade bromatológicas das amostras de ração para peixe no modelo PLS.

Propriedade	Elementos Val Ext	Intercepto Val Ext	R2 Val Ext	RMSEP	SEP	Bias Val Ext
Umidade	48	1,1996	0,9157	0,8385	0,7148	0,5477
Proteína Bruta	48	0,8126	0,8229	0,6772	1,9825	2,5957
Cinzas	38	0,2293	0,6522	0,4253	2,5501	1,0215
Fibra Bruta	30	0,5046	0,8787	0,7722	0,9523	0,8334
EEHA	46	0,2969	0,3638	0,1324	1,2515	2,1342
FDA_Corrigido	52	0,6773	0,9028	0,8151	1,3846	1,3982
FDN (Full CV)	20	0,4304	0,8979	0,8063	3,1789	3,2186
Celulose	52	0,5729	0,8502	0,7229	0,8995	1,3586
Lignina	52	0,9456	0,8058	0,6494	1,4246	1,0473

**Monitoramento da composição de amostras de ração comerciais para avaliar a variabilidade temporal da composição bromatológicas de algumas marcas de rações comerciais:** atividade iniciada com a avaliação de propriedades bromatológicas de rações de crescimento e de rações de terminação. Os resultados destas amostras foram inseridos em uma carta de controle de processos onde foi possível observar dentro de certa periodicidade a variabilidade nos resultados das amostras avaliadas (figuras 05 e 06).



**Figura 11.** Carta de controle de processos para amostras de ração de peixe, fase terminação.



**Figura 11.** Carta de controle de processos para amostras de ração de peixe, fase crescimento.

**Conclusão:** Os 9 parâmetros cujos modelos foram criados são importantes para avaliar a qualidade das rações produzidas. Os modelos serão úteis tanto nas

indústrias de fabricação das rações (possibilitando inclusive a avaliação da qualidade da matéria prima utilizada), quanto em laboratórios privados, que executam análises de qualidade para produtores de peixe. Deve ser enfatizado que os modelos possibilitam economia de reagentes (uma vez que as análises são realizadas diretamente nas amostras, sem a necessidade de uso de reagentes) como de tempo, sendo que as amostras, desde que produzidas dentro das especificações e semelhantes àquelas empregadas na construção dos modelos, possibilitarão resultados quase que imediatos.

**Atividades e resultados que contemplaram colaborações entre INCTs (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

Nada consta no período.

## APÊNDICE VIII

<b>Período:</b> 01/julho/2021 – 30/junho/2022	
<b>TEMA DE PESQUISA:</b> Instrumentação	
<b>RESUMO:</b>	
<p>Dentro deste tema de pesquisa, os pesquisadores do INCTAA desenvolvem atividades em uma das áreas nacionais mais carentes que se refere ao desenvolvimento de instrumentação voltada para a solução de problemas analíticos. A maioria das contribuições resultam da colaboração entre os pesquisadores do INCTAA de diversas instituições de ensino e pesquisa distribuídas pelo país.</p> <p>A maior parte das patentes solicitadas ou obtidas durante todo o período de execução do projeto INCTAA referem-se a contribuições geradas dentro desta temática.</p> <p>No período deste relatório, as atividades e realizações dentro deste tema que foram geradas pelos pesquisadores estão aqui relatadas.</p>	
<b>Coordenador:</b>	
Celio Pasquini	IQ-UNICAMP
<b>Atividades associadas ao projeto:</b>	
Projeto, construção e desenvolvimento do programa de controle do dispositivo de obtenção de espectros NIR representativos de amostras de laboratório heterogêneas utilizando instrumentos compactos. Avaliação do protótipo construído na determinação de carbono orgânico em amostras de solos.	
<b>Participantes INCTAA:</b>	
Maria do Carmo Espanhol	UFV
<b>Atividades associadas ao projeto:</b>	
Avaliação do desempenho do protótipo do dispositivo de obtenção de espectros NIR representativos empregando amostras constituídas por misturas de edulcorantes.	
Mário César Ugulino de Araújo	UFPB
<b>Atividades associadas ao projeto:</b>	
Construção do sistema baseado em vídeo para análise de velocidade de migração de líquidos polares e não polares.	
Construção e avaliação de sistema baseado em espectrofotômetro NIR compacto para análise de gases. Tratamento de dados multivariado associado aos dados obtidos pelo sistema de análise de gases construído.	
Roberto Kawakami Harrop Galvão	ITA – São José dos Campos
<b>Atividades associadas ao projeto:</b>	
Desenvolvimento de programa computacional para tratamento de dados para o sistema de análise de velocidade de migração de líquidos polares e não polares.	
<b>Atividades que contemplaram a colaboração entre pesquisadores ou grupos do INCTAA (artigos, trabalhos congressos, entre outros):</b>	

No período forma gerados quatro artigos diretamente associados a esta temática de pesquisa e uma patente foi solicitada:

- Pasquini, C.; Hespanhol, M. C. A rotational-linear sample probing device to improve the performance of compact near-infrared spectrophotometers. *Microchemical Journal*, 170 (2021) 106747. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106747

- Patente solicitada. Dispositivo programável de movimentação rotacional e linear de amostras em espectrofotômetros. Data do depósito PCT: 27/10/2021. Número do registro: BR10202102153. Pasquini, C.; Hespanhol M. C. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Universidade Federal de Viçosa.

- Andrade, S. I. E.; Galvão, R. K. H.; Araújo, Mario C. U.; Hadjiloucas, Sillas. Video-based fractional order identification of diffusion dynamics for the analysis of migration rates of polar and nonpolar liquids: Water and oil studies. *Review of Scientific Instruments*, v. 92 (2021), p. 035106. DOI: 10.1063/5.0010988.

- Barbosa, M. F.; Santos, J. R. B.; Silva, Alexandre N.; Soares, Sófacles F.C.; Araújo, Mario César Ugulino. A cheap handheld NIR spectrometric system for automatic determination of methane, ethane, and propane in natural gas and biogas. *Microchemical Journal*, v. 170, (2021) p. 106752. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106752.

Além das realizações mencionadas acima e dentro da mesma temática, o dispositivo de obtenção de espectros NIR representativos de amostras heterogêneas foi avaliado em um problema prático de determinação de carbono orgânico em solos gerando o artigo:

Angeletti da Fonseca, A.; Pasquini, C.; Costa, D. C., Barros, D. M. E. Effect of the sample measurement representativeness on soil carbon determination using near-infrared compact spectrophotometers. *Geoderma*, 409, (2022) 115636. DOI: 10.1016/j.geoderma.2021.115636

**APÊNDICE IX**

<b>Período:</b> 01/julho/2021 – 30/junho/2022	
<b>TEMA DE PESQUISA:</b> Forense	
<b>RESUMO:</b> <p>Os projetos relacionados a linha de pesquisa visam o desenvolvimento de métodos analíticos voltados para o atendimento da demanda manifestada pelos órgãos de segurança que participam ativamente do INCTAA por meio de pesquisadores peritos criminais da Polícia Federal. No período em avaliação, destacam-se as seguintes atividades recentemente incorporadas ao elenco de ações do INCTAA. A execução dessas ações foi comprometida no período de restrição às atividades presenciais, essenciais ao desenvolvimento desse projeto.</p> <p>Vários estudos propõem o desenvolvimento das ações necessárias para se inserir de forma eficaz as tecnologias analíticas baseadas em espectroscopia infravermelho próximo (NIR) na rotina das atividades analíticas forenses realizadas pelos peritos criminais em laboratório e em campo. Embora um número significativo de trabalhos acadêmicos tenha sido desenvolvido demonstrando o potencial da espectroscopia NIR para a realização de análises forenses, a sua implementação efetiva ainda não foi realizada de forma a poder transformá-la em uma ferramenta de uso rotineiro pelos peritos criminais. Assim, a demanda do setor forense por este tipo de métodos analíticos continua não atendida. Nesta proposta, serão desenvolvidos e adaptados métodos analíticos baseados em espectroscopia NIR para triagem e caracterização de amostras forenses, especificamente drogas ilícitas, fármacos e agrotóxicos para uso em laboratório e em campo, em operações de investigação e apreensão.</p> <p>O projeto enfatiza o uso de instrumentos NIR de baixo custo e portáteis, prevendo que a disseminação do uso da tecnologia pelos órgãos oficiais se prende também a seus aspectos financeiros, e à implementação de tecnologias baseada em processamento e comunicação remota de informação.</p> <p>A proposta contempla aspectos acadêmicos associados ao desenvolvimento de novos métodos de análise de drogas ilícitas, fármacos e agrotóxicos. Ao mesmo tempo, inclui de forma inédita aspectos práticos relacionados à implementação e uso efetivo dos métodos analíticos baseados em espectroscopia NIR e técnicas multivariadas de classificação e regressão pelos peritos da polícia federal. Para isso, o projeto reúne um grupo de pesquisadores de quatro instituições (UFV, UNICAMP, UFPB e INCPF) com experiência nas áreas necessárias à implementação do projeto e que atuarão de forma sinérgica e complementar para atingir seus objetivos que incluem, além daqueles descritos, a formação de pessoal capacitado para atuar na área da química forense.</p>	
<b>Coordenador:</b>	
<b>Maria do Carmo Hespanhol</b>	<b>Universidade Federal de Viçosa</b>
<b>Atividades associadas ao projeto:</b> <p>Além de coordenar as novas atividades associadas às novas propostas de atuação do INCTAA na linha forense, a Dra. Hespanhol participa do desenvolvimento de</p>	

<p>métodos analíticos baseados em espectroscopia no infravermelho próximo e validação dos equipamentos que serão construídos para possibilitar a ação dos peritos policiais em campo.</p>	
<p><b>Participantes INCTAA:</b></p>	
<p><b>Celio Pasquini</b></p>	<p><b>Instituto de Química - UNICAMP</b></p>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b></p> <p>Atua no desenvolvimento dos métodos analíticos baseados em espectroscopia infravermelho próximo convencional e com uso de imagens hiperespectrais. No projeto em início de desenvolvimento será responsável pelo desenvolvimento de métodos analíticos para identificação e quantificação de drogas ilícitas.</p>	
<p style="background-color: #f4b084; height: 15px;"></p>	
<p><b>Adriano Maldaner</b></p>	<p><b>Departamento de Criminalística da Polícia Federal - DF</b></p>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b> O Dr. Maldaner, perito do Instituto Federal de Criminalística da Polícia Federal – DF, atua na validação dos métodos analíticos forenses desenvolvidos, sugere as características necessárias aos métodos e possibilita o seu uso efetivo pelos peritos daquele órgão agilizando a transferência efetiva do conhecimento gerado pelo INCTAA nessa área de atuação.</p>	
<p style="background-color: #f4b084; height: 15px;"></p>	
<p><b>Jarbas José Rodrigues Rohwedder</b></p>	<p><b>Instituto de Química - UNICAMP</b></p>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b></p> <p>Desenvolve métodos baseados em espectroscopia infravermelho próximo, Raman e RMN voltados principalmente para a determinação da qualidade de fármacos e insumos farmacêuticos.</p>	
<p style="background-color: #f4b084; height: 15px;"></p>	
<p><b>Mário César Ugulino de Araújo</b></p>	<p><b>Departamento de Química- Universidade Federal da Paraíba</b></p>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b></p> <p>O Dr. Araújo é responsável pelo desenvolvimento do sistema espectrofotométrico infravermelho para uso em campo pelos peritos criminais atuando em operações de busca e apreensão de drogas e fiscalização.</p>	
<p style="background-color: #f4b084; height: 15px;"></p>	
<p><b>Maria Fernanda Pimentel</b></p>	<p><b>Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco</b></p>
<p><b>Atividades associadas ao projeto:</b></p> <p>Desenvolve atividades de pesquisa relacionadas principalmente à geração de métodos analíticos baseados em espectroscopia infravermelho próximo,</p>	

infravermelho médio e imagens hiperespectrais infravermelho próximo com uso intensivo de técnicas quimiométricas de tratamento de dados.

Participantes externos ao INCTAA

**Ricardo Honorato**

**Departamento de Criminalística da Polícia Federal – Recife - PE**

**Atividades associadas ao projeto:**

O Dr. Ricardo Honorato é perito da Polícia Federal, pesquisador do INCTAA e colabora com os demais pesquisadores do INCTAA no desenvolvimento dos métodos analíticos, especificando os requisitos necessários para a implementação efetiva dos métodos no dia a dia das atividades policiais.

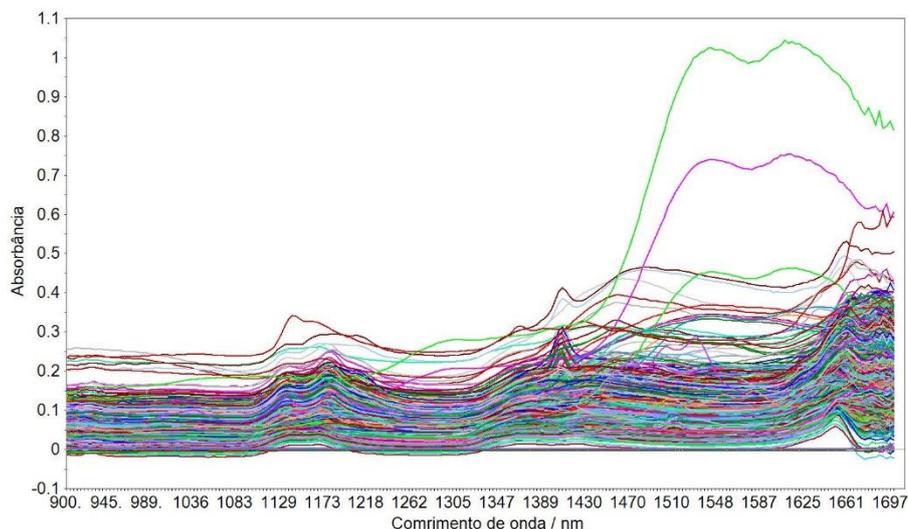
**Atividades que contemplaram a colaboração entre pesquisadores ou grupos do INCTAA (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

No início do segundo bimestre de 2022, após o relaxamento das restrições impostas pela pandemia da Covid-19, foram realizadas atividades experimentais no Departamento de Criminalística do Distrito Federal.

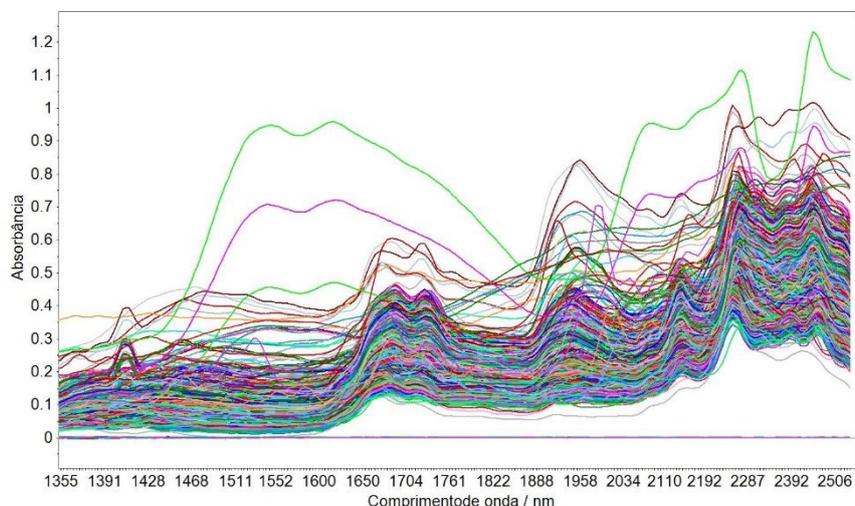
Os equipamentos NIR compactos foram adaptados em suportes especialmente construídos para o projeto e empregados para obtenção de espectros de refletância difusa de amostras de interesse forense. Três equipamentos foram utilizados na obtenção dos dados espectrais que formam a base para os trabalhos a serem desenvolvidos em seguida. Dois instrumentos são produzidos pela Texas – Instruments operando na faixa de 900 a 1700 nm e um instrumento é produzido pela NeoSpectra, que opera na faixa espectral de 1350 – 2600 nm.

Foram obtidos espectros nos três equipamentos para 1086 amostras apreendidas de cocaína, de forma a construir uma base de dados abrangente que permita o desenvolvimento do sistema de inspeção policial, objetivo final das ações neste tema.

A coleção de espectros original das amostras de cocaína é mostrada nas figuras 1 e 2 abaixo para os instrumentos produzidos pela Texas e pela NeoSpectra, respectivamente

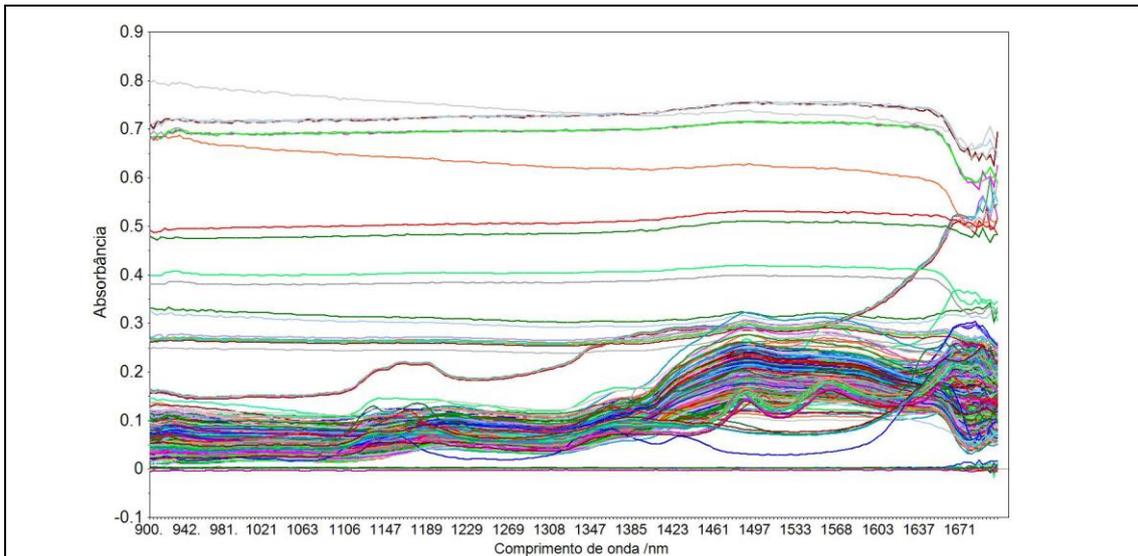


**Figura 1.** Espectros originais das 1086 amostras de cocaína apreendidas e obtidos com uso do instrumento produzido pela Texas.

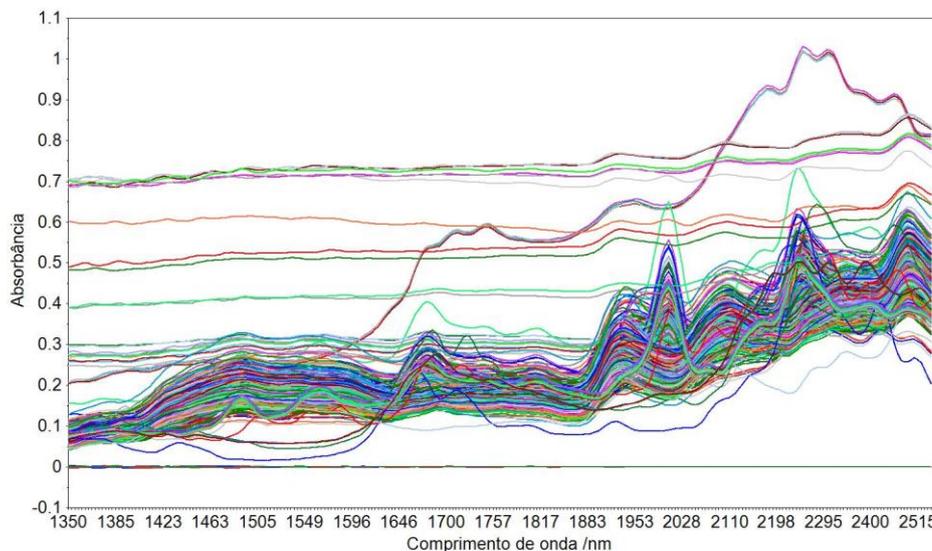


**Figura 2.** Espectros originais das 1086 amostras de cocaína apreendidas e obtidos com uso do instrumento produzido pela NeoSpectra.

Nesta mesma ocasião, foram obtidos espectros representativos de amostras apreendidas pela Polícia Federal de 449 amostras de êxtase e de alguns anabolizantes. Estas matrizes constituem as drogas alvo do projeto em desenvolvimento. Os espectros para os dois tipos de equipamentos NIR empregados são outras dos nas figuras 3 e 4 para o instrumento Texas e NeoSpectra, respectivamente. Novas amostras de anabolizantes estão sendo providenciadas para se construir uma base espectral adequada para o processamento futuro.



**Figura 3.** Espectros originais das 449 amostras de êxtase apreendidas e obtidos com uso do instrumento produzido pela Texas.



**Figura 4.** Espectros originais das 449 amostras de êxtase apreendidas e obtidos com uso do instrumento produzido pela NeoSpectra.

Os dados espectrais obtidos encerraram a primeira fase do projeto que irá continuar sua execução processando-os e construindo modelos multivariados robustos de classificação para os três tipos de amostras apreendidas, bem como avaliando a possibilidade de quantificação de adulterantes. Em paralelo, o sistema de inspeção baseado em espectrofotometria NIR e instrumentos compactos e de baixo custo estará sendo construído e avaliado.

**Atividades e resultados que contemplaram colaborações entre INCTs (artigos, trabalhos congressos, entre outros):**

Nada consta no período.