



CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

Análise do tratamento térmico de tegumentos de *Araucaria* na presença de ureia em culturas de *Saccharomyces cerevisiae* e *Eruca sativa*, visando o seu uso potencial como insumo agrícola***Analysis of heat treatment of Araucaria integuments in the presence of urea in Saccharomyces cerevisiae and Eruca sativa cultures, in view of its potential use as an agricultural input***Eduarda Kalena Kirsch de Ramos¹, Willian Ivecio Santos²,
Sabrina Vizolli³, Jaqueline Nicolini⁴, Keller Paulo Nicolini⁵**RESUMO**

Este trabalho realizou ensaios biológicos para os carvões produzidos pelo tratamento térmico de tegumentos de *Araucaria* com o objetivo de estudar o potencial uso agrícola dos carvões. Os carvões foram monitorados através dos parâmetros: rendimento gravimétrico, remoção de íons cobre (II), produção de espuma em culturas de *Saccharomyces cerevisiae*, taxa de germinação de *Eruca sativa*, altura de *Eruca sativa* e energia de *band gap*. Os tegumentos foram moídos em um triturador mecânico e tratados termicamente na presença de ureia nas temperaturas de 250, 300, 350, 400, 450 e 500 °C. Os resultados experimentais evidenciam que as respostas biológicas de *Saccharomyces cerevisiae* e de *Eruca sativa* estão associadas ao comportamento espectroscópico dos materiais produzidos nas diferentes temperaturas. Em estudos de modelagem biológica verificou-se que o processo de tratamento térmico dos tegumentos na presença de ureia, apresenta potencialidade para ser usado na produção de insumos agrícolas. Em temperatura próxima a 500 °C, os carvões produzidos, promovem o desenvolvimento de *Eruca sativa* e apresentam maior toxicidade para *Saccharomyces cerevisiae*.

Palavras-chave: Biomassa residual; tratamento térmico; atividade biológica.**ABSTRACT**

This work carried out biological tests for the coals produced by the heat treatment of Araucaria integuments with the goal of studying the potential agricultural use of the coals. The coals were monitored using the parameters: gravimetric yield, removal of copper (II) ions, foam

¹ Instituto Federal do Paraná – IFPR, Palmas/PR – Brasil. E-mail: eduardakkirsch@gmail.com² Idem. E-mail: santoswillian.69@gmail.com³ Idem. E-mail: sabrivizolli@gmail.com⁴ Idem. E-mail: jaqueline.nicolini@ifpr.edu.br⁵ Idem. E-mail: keller.nicolini@ifpr.edu.br



production in Saccharomyces cerevisiae cultures, Eruca sativa germination rate, Eruca sativa height and band gap energy. The integuments were ground in a mechanical grinder and heat treated in the presence of urea at temperatures of 250, 300, 350, 400, 450 and 500 °C. The experimental results show that the biological responses of Saccharomyces cerevisiae and Eruca sativa are associated with the spectroscopic behavior of the materials produced at different temperatures. In biological modeling studies it was found that the process of heat treatment of the integuments in the presence of urea, has the potential to be used in the production of agricultural inputs. At temperature close to 500 °C, the coal produced promote the development of Eruca sativa and shown toxicity to Saccharomyces cerevisiae cultures.

Keywords: Residual biomass; thermal treatment; biological activity.

1. INTRODUÇÃO

O processo de fotossíntese gera 1,8 trilhões de toneladas de biomassa, das quais 40 % correspondem a celulose. (FUKUOKA; DHEPE, 2006). A queima de biomassa é responsável por 40 % da emissão de CO₂ global (FANG *et al.*, 1999) e durante esse processo, a decomposição térmica da hemicelulose, da lignina e da celulose ocorre em 220, 200-500 e a 280 °C, respectivamente. (TEKIN *et al.*, 2014). Os carvões são materiais porosos que apresentam boa capacidade para realizar trocas iônicas com soluções de solo, por exemplo. É relevante conhecer a capacidade que os carvões têm para remover íons metálicos, uma vez que maiores capacidades para remover íons metálicos são características de carvões com potencialidade para serem utilizados como insumos agrícolas. A capacidade para remover íons metálicos (CHEUNG *et al.*, 2000) tais como íons cobre (II) e íons níquel (II) estão associadas a presença de grupos funcionais contendo oxigênio nos carvões pirolíticos. (ESFANDBOD *et al.*, 2017). Uma vez que biomassas tratadas termicamente apresentam diferentes comportamentos em relação a remoção de íons cobre (II) (LIU *et al.*, 2010; PELLERA *et al.*, 2012; REGMI *et al.*, 2012) este parâmetro se torna relevante para diferenciar materiais potencialmente adsorventes e porosos.

Materiais porosos contendo carbono quando pirolisados na presença de nitrogênio podem formar nitretos de carbono (LIU *et al.*, 2011) e incorporar nitrogênio em seus poros. (ZHANG *et al.*, 2017). Na presença de N₂ gasoso os nitretos de carbono poliméricos podem, na presença de luz, catalisar a conversão efetiva do N₂ atmosférico em NH₃ (LV *et al.*, 2018), contribuindo para a fixação de nitrogênio pela biota do solo, justificando o tratamento térmico da biomassa na presença de nitrogênio. No entanto, a 500 °C, ocorre a remoção do nitrogênio da biomassa em processos de gaseificação (ASSIMA *et al.*, 2017) que pode ser monitorado por espectroscopia, possibilitando a verificação da absorção da radiação UV por carvões. (JI *et al.*, 2017). A espectroscopia de reflectância difusa (DRUV) é uma ferramenta que permite prever o comportamento biológico de novos materiais (GIRELLI *et al.*, 2019; GUIMARÃES *et al.*, 2018; ZANQUETTI *et al.*, 2018), possibilitando estudar *gaps* eletrônicos e o comportamento eletrônico. Materiais semicondutores com resposta em comprimento de onda igual a 279 nm podem ser de interesse na detecção de agentes bioquímicos. (MARTENS *et al.*, 2014). Sendo importante destacar que é possível monitorar e atribuir às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (banda K), próximo a 245 nm à quinonas que são compostos encontrados em plantas, em 246 nm ao nitrito, uma fonte de



nitrogênio, subproduto da ureia e em 270 nm à compostos aromáticos (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1997) formados durante o tratamento térmico da biomassa.

O comportamento biológico de culturas de *Saccharomyces cerevisiae* demonstram a flexibilidade e o grande número de estudos que podem ser realizadas com estes organismos. Culturas de *Saccharomyces cerevisiae* são um modelo biológico que se caracterizam por ter custo baixo e boa reprodutibilidade. Recentemente, estudos têm apresentado abordagens diversas que aproveitam a engenharia metabólica de *Saccharomyces cerevisiae* na produção de antioxidantes, antidiabéticos, adoçantes (EICHENBERGER *et al.*, 2017), na produção de etanol (LI *et al.*, 2017), de glutathiona (SCHMACHT *et al.*, 2017), de poliaminas (KIM *et al.*, 2017), de arginina (BENUCCI *et al.*, 2017) e como modelo eucariótico para elucidar o mecanismo de ação de compostos de baixa massa molecular (PETROVIC *et al.*, 2017) além de indicadores de ecotoxicidade. A levedura *Saccharomyces cerevisiae* pode ser usada como um ingrediente alternativo em dietas de ruminantes na substituição de grãos de soja (CAMPOS *et al.*, 2014) além de reduzir a emissão de metano (CH₄) em criações de ruminantes (HERNÁNDEZ *et al.*, 2017), um gás que contribui para o efeito estufa. (HERNÁNDEZ *et al.*, 2017). O modelo eucariótico representado por organismos de *Saccharomyces cerevisiae* indica possíveis ligações entre a toxicidade e perturbações na homeostase entre metais e antioxidantes, que podem ser relevantes para micróbios ambientais e eucariotas superiores em situações de contaminação ambiental (GIL *et al.*, 2017) podendo ser utilizado no estudo de ecotoxicidade de novos materiais. Ensaio biológicos com *Saccharomyces cerevisiae*, um modelo eucariota, permitem avaliar o efeito indireto na biota do solo, dos materiais produzidos que apresentam potencialidade para uso agrícola.

Outro modelo biológico indicador de ecotoxicidade são culturas de *Eruca sativa*, que vem sendo empregadas para estudar ambientes contaminados com níquel, que causa alterações em parâmetros fisiológicos, incluindo a altura da planta (KAMRAN *et al.*, 2016); com crômio, cuja toxicidade afeta muitos processos fisiológicos e inibe o crescimento das plantas (KAMRAN *et al.*, 2017) e com cádmio que causa estresse das células hiperacumuladoras e não hiperacumuladoras causando alterações na fotossíntese, na respiração, na absorção, no transporte e assimilação de minerais e nitrogênio e na absorção e transporte de água. (HE *et al.*, 2017). Essas características tornam a *Eruca sativa*, um importante modelo biológico com potencialidade para investigar a ecotoxicidade de materiais. A *Eruca sativa* é uma planta de ciclo curto, podendo ser cultivada o ano todo e vem demonstrando potencialidade para ser usada como indicador toxicológico para estudos de monitoramento ambiental. Os objetivos deste trabalho foram: *i*) produzir carvões com potencialidade para serem usados como insumos agrícolas a partir de tegumentos de *Araucaria* na presença de ureia tratados termicamente; *ii*) estudar a capacidade de adsorção de íons cobre (II) pelos carvões; e, *iii*) avaliar a toxicidade dos carvões produzidos em modelos biológicos.



2. DESENVOLVIMENTO

2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

A biomassa de tegumentos de *Araucaria* foi moída em um triturador mecânico até granulometria \leq a 2,0 mm. As amostras moídas foram colocadas em contato com uma solução de ureia ($O=C(NH_2)_2$) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ até completa saturação, na proporção de 8 mL de solução aquosa para cada 10 g de biomassa moída. A biomassa de tegumentos de *Araucaria* (TA) hidratada na presença de ureia (U) sofreu tratamento térmico nas temperaturas de 250 (TAU250), 300 (TAU300), 350 (TAU350), 400 (TAU400), 450 (TAU450) e 500 (TAU500) °C em um forno Mufla Quimis, modelo 318 D24 sob pressão de 1 atm durante 120 min. (HUANG; YUAN, 2016; ZHANG *et al.*, 2016). Após o resfriamento dos materiais foram calculados os rendimentos gravimétricos em porcentagem (%) de acordo com a Equação 1:

$$\text{Rendimento gravimétrico} = \left(\frac{m_0}{m_1} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Onde m_0 é a massa inicial em grama de biomassa *in natura* antes da pirólise (g) e m_1 é a massa final em grama (g) dos carvões após a pirólise.

A capacidade de remoção de íons cobre (II) foi determinada adicionando-se 0,5 g dos materiais TA, TAU250, TAU300, TAU350, TAU400, TAU450 e TAU500, separadamente em um béquer contendo 0,1 L de solução aquosa de íons cobre (II) na concentração de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a 25 °C. Após 5 minutos de contato, a absorvância da referida solução foi determinada a 768 nm (AKHULI *et al.*, 2013; BENNICI *et al.*, 2003; BRENNAN *et al.*, 2011; LAKSHMANA RAO *et al.*, 2004) utilizando um Espectrofotômetro PerkinElmer, LAMBDA 365. A capacidade de remoção de íons cobre (II) pelos materiais foi calculada utilizando-se a Equação 2 (ÇABUK *et al.*, 2007):

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Onde q_e corresponde a quantidade de íons cobre (II) removida pela biomassa (mg g^{-1}), C_i a concentração inicial de íons cobre (II) da solução (mg L^{-1}), C_f a concentração final de íons cobre (II) da solução (mg L^{-1}), V o volume de solução de íons cobre (II) (L) e m a massa (g) dos materiais TA, TAU250, TAU300, TAU350, TAU400, TAU450 e TAU500 adicionada a solução.

O cultivo de *Eruca sativa* foi realizado *in vitro*, em vasos plásticos contendo substrato inerte enriquecido separadamente com $33,3 \text{ g kg}^{-1}$ de TA, TAU250, TAU300, TAU350, TAU400, TAU450 e TAU500. As plantas foram colhidas ao 8º dia de cultivo (CORONETTI *et al.*, 2017; HASHEM *et al.*, 2013; OGUNTIMHIN *et al.*, 2010; PHILLIPS *et al.*, 2015) e a taxa de germinação das plantas foi determinada a partir da Equação 3:

$$\text{Taxa de germinação} = \left(\frac{\text{número de plantas germinadas}}{\text{número de sementes utilizadas no plantio}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$



A taxa de germinação foi calculada em porcentagem (%). A altura das plantas foi determinada no dia da colheita.

O meio de cultura de *Saccharomyces cerevisiae* foi preparado a partir de 1,5 g de *S. cerevisiae*, 0,3 g de NaCl, 3,0 g de C₁₂H₂₂O₁₁, 9,0 g (CH₂O)_n e 60 mL de H₂O a 40 °C (GUIMARÃES *et al.*, 2018; ZANQUETTI *et al.*, 2018). Em seguida, foi homogeneizado por 2 minutos e transferido para tubos de ensaio, em um banho-maria a temperatura de 40 °C, contendo, separadamente, 10⁴ ppm dos materiais TA, TAU250, TAU300, TAU350, TAU400, TAU450 e TAU500. A altura da espuma relativa à amostra controle, de *S. cerevisiae*, na escala milímetros (mm) foi determinada após 25 min de exposição, ao meio de cultura contendo separadamente, os materiais TA, TAU250, TAU300, TAU350, TAU400, TAU450 e TAU500. (KETHIREDDY *et al.*, 2016; SÁNCHEZ-RUBIO *et al.*, 2016). A altura da espuma é um parâmetro relevante para identificar a toxicidade dos materiais aos organismos de *S. cerevisiae*, sendo que, quanto maior a altura da espuma menos tóxico é o material.

Os espectros de DRUV foram adquiridos em um espectrofotômetro PerkinElmer, LAMBDA 365 entre 200 e 400 nm. A energia de *band gap* (E) foi calculada pela Equação 4, onde h é a constante de Plank (6,63 10⁻³⁴ J s), c é a velocidade da luz (3,00 10⁸ m s⁻¹) e λ é o comprimento de onda em que ocorre o *band gap* (nm). (EBRAHEEM; EL-SAIED, 2013).

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4)$$

Os espectros de reflectância foram convertidos para a função de reemissão Kubelka-Munk definida pela Equação 5, onde R é a reflectância. (SHERMAN; WAITE, 1985). Essa conversão não interfere na posição da banda de reflectância e permite obter o espectro de absorção. (MELO *et al.*, 2010).

$$f(KM) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5)$$

Os parâmetros estatísticos de significância entre as amostras foram avaliados pelo teste ANOVA (valor-P < 0,05 %). A razão entre os parâmetros (rendimento gravimétrico em %, taxa de remoção de íons cobre (II) em mg g⁻¹, altura da espuma de *S. cerevisiae* em cm, taxa de germinação de *E. sativa* em %, altura das plantas de *E. sativa* em cm e energia de *band gap* em eV na presença e na ausência de ureia foram calculados a partir da Equação 6:

$$Razão = \left(\frac{\text{valor para o parâmetro com adição de ureia no preparo do material}}{\text{valor para o parâmetro sem adição de ureia no preparo do material}} \right) \quad (6)$$

Onde a razão obtida pela Equação 6 é um valor relativo, podendo ser < 1 indicando que a presença de ureia reduz o valor do parâmetro (contribuindo negativamente), igual a 1 indicando que a presença de ureia não interfere no parâmetro e > 1 indicando que a presença de ureia aumenta o valor do parâmetro (contribuindo positivamente).



2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores dos seguintes parâmetros: rendimento gravimétrico (%), taxa de remoção de íons cobre (II) (mg g^{-1}), altura da espuma (*S. cerevisiae*) (cm), taxa de germinação (*E. sativa*) (%), altura das plantas (*E. sativa*) (cm) e energia de *band gap* (eV). É possível observar, na Tabela 1, que o maior desenvolvimento de *S. cerevisiae* ocorre na presença de TAU350, que é gerado após o tratamento térmico da biomassa a 350 °C com adição de ureia. A biomassa *in natura* apresenta maior inibição para o desenvolvimento da cultura de *S. cerevisiae*, quando comparada com a biomassa tratada termicamente na presença de ureia, isto é, quanto menor for o parâmetro altura da espuma, maior será a inibição do material para a cultura de *S. cerevisiae*. Isso indica que o tratamento térmico da biomassa na presença de ureia reduz a toxicidade de TA para *S. cerevisiae*. Assim sendo, materiais produzidos por tratamento térmico, podem favorecer o desenvolvimento da biota do solo, sugerindo seu potencial uso como insumo agrícola para melhorar a fertilidade do solo. A literatura descreve que carvões produzidos a 350 °C removem menor quantidade de compostos nitrogenados do meio (BIMER *et al.*, 1998) o que pode explicar o maior desenvolvimento de *S. cerevisiae* na presença de TAU350, ou seja, o tratamento térmico a 350 °C pode aumentar a disponibilidade de compostos nitrogenados para a levedura, no meio contendo este material. Outro aspecto importante a ser ressaltado a partir dos resultados obtidos, é que a redução da produção de espuma de *S. cerevisiae* no material preparado a 500 °C (TAU500) possivelmente é devida à degradação da ureia, a qual se inicia em 200 °C, e sendo completamente degradada em 475 °C. (SCHABER *et al.*, 2004).

Tabela 1 - Parâmetros determinados para TA, TAU250, TAU300, TAU350, TAU400, TAU450 e TAU500.

Amostras	Parâmetros ^a						
	Tratamento térmico (°C)	Rendimento gravimétrico (%)	Taxa de remoção de íons cobre (II) (mg g^{-1})	Altura da espuma (<i>S. cerevisiae</i>) (cm)	Taxa de germinação (<i>E. sativa</i>) (%)	Altura das plantas (<i>E. sativa</i>) (cm)	Energia de <i>band gap</i> (eV)
TA	<i>in natura</i>	-	30,9	0,9	40	6,70	4,22
TAU250 (*)	250	93,3 (1,0)	0,00 (1,00)	2,7 (5,19)	20 (0,5)	4,75 (0,73)	4,13 (1,08)
TAU300 (*)	300	69,8 (1,18)	0,40 (0,10)	2,0 (2,27)	50 (0,71)	4,43 (0,62)	3,95 (1,19)
TAU350 (*)	350	52,5 (1,12)	0,00 (1,00)	2,9 (2,84)	30 (0,43)	5,97 (0,83)	3,60 (1,11)
TAU400 (*)	400	39,9 (1,08)	0,00 (1,00)	1,9 (2,02)	40 (2,00)	6,23 (0,94)	3,53 (1,00)
TAU450 (*)	450	14,4 (0,79)	26,8 (>10 ³)	1,5 (1,33)	40 (0,80)	6,40 (0,89)	4,30 (1,24)
TAU500 (*)	500	22,8 (0,90)	3,40 (0,22)	1,3 (1,55)	50 (2,50)	5,57 (0,82)	3,59 (0,99)

^a Há significância entre as amostras pelo teste ANOVA (valor-P < 0,05 %). (*) Os valores entre parênteses indicam a razão entre os parâmetros dos materiais preparados na presença e na ausência de ureia, calculados a partir da Equação 6.

Fonte: Elaborada pelos/as autores/as.



Uma elevação da razão da produção de espuma de *S. cerevisiae* no meio contendo TAU250 pode estar associada a demanda química de nitrogênio pela levedura na produção de poliaminas (KIM *et al.*, 2017) e de arginina (BENUCCI *et al.*, 2017), que são compostos nitrogenados. Menores rendimentos gravimétricos em tratamentos térmicos acima de 280 °C (Tabela 1) são atribuídos a decomposição térmica da celulose, isto porque, a biomassa é composta de 40 % de celulose (FUKUOKA; DHEPE, 2006) e durante o tratamento térmico a celulose inicia sua decomposição a 280 °C (TEKIN *et al.*, 2014). Em nossos estudos os carvões produzidos entre 250-400 °C (TAU250, TA300, TAU350 e TAU400) apresentaram as menores capacidades de remoção de íons cobre (II) em meio aquoso a 25 °C (Tabela 1) o que sugere uma menor porosidade do material produzido nestas temperaturas.

A biomassa *in natura* (TA) apresenta a maior capacidade de remoção de íons cobre (II) quando comparada com as biomassas tratadas termicamente (Tabela 1). Este estudo demonstra que o carvão produzido a 450 °C é capaz de remover 27 mg de íons cobre (II) por grama de carvão, o que está próximo ao descrito pela literatura, onde o carvão ativado é capaz de remover 36 mg de íons cobre (II) por grama de carvão. (CHEUNG *et al.*, 2000). Grupos oxigenados estão presentes na celulose da biomassa e na ureia, e de acordo com a literatura, aumentam a capacidade de adsorção dos carvões. (ESFANDBOD *et al.*, 2017).

São observadas menores taxas de germinação de *E. sativa* em meios de cultura contendo TAU250, uma vez que TAU250 é produzido a 250 °C, temperatura na qual o ácido cianúrico é gerado pela degradação térmica da ureia presente na amostra. (SCHABER *et al.*, 2004). O ácido cianúrico é um produto de degradação de compostos nitrogenados (DE SANTANA *et al.*, 2003) (EL-SHEEKH *et al.*, 1994; SHAMSEDINI *et al.*, 2017), podendo estar associado às menores taxas de germinação nos substratos cultivados na presença de TAU250, indicando que culturas de *E. sativa* têm intolerância seletiva para compostos nitrogenados. A elevação das taxas de germinação para *E. sativa* em meios contendo os carvões TAU300, TAU450 e TAU500, estão associadas ao aumento da remoção de íons cobre (II) dos materiais. A literatura descreve que sementes de *E. sativa* têm maior taxa de germinação quando expostas a meios contendo maiores concentrações de íons metálicos (RAMOS *et al.*, 2004), sendo que a adsorção de íons cobre (II) pode estar associada a capacidade de troca iônica dos carvões o que contribui positivamente para a fertilidade do meio.

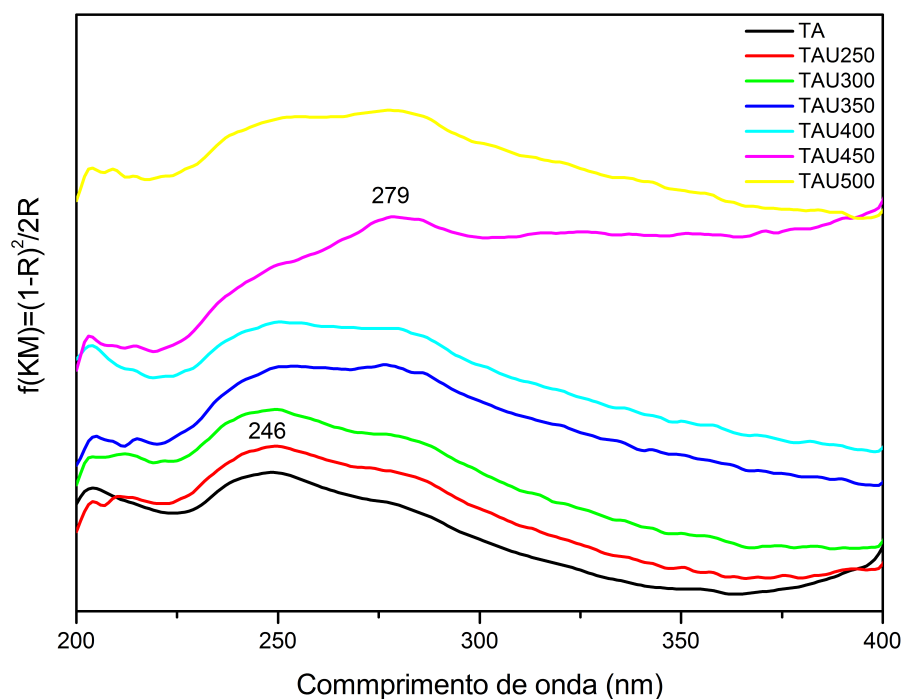
A maior altura de *E. sativa* ao 8º dia de cultivo em substratos contendo TAU450 está associada: *i*) à maior capacidade de remoção de íons cobre (II) (Tabela 1), *ii*) a bandas de reflectância mais intensas com máximos em 279 nm para TAU450 (Figura 1) e *iii*) a maiores energias de *band gap* (Tabela 1) sendo que o aquecimento do carvão promove a migração dos elétrons livres presentes na amostra aumentando a reatividade do material. (KONG *et al.*, 2017). O menor *band gap* para TAU400 (Tabela 1) está associado a menor capacidade de remoção de íons cobre (II) (Tabela 1), uma vez que a reatividade de carvões está relacionada com o perfil energético dos elétrons que compõe os carvões. (ULLAH *et al.*, 2017).

A Figura 1 apresenta os espectros de reflectância convertidos para a função de reemissão Kubelka-Munk das amostras investigadas. A maior banda de reflectância em 246 nm, característica de ureia (YAO *et al.*, 1984) é observada na amostra TAU250



e está associada com a maior razão de produção de espuma de *S. cerevisiae* em meios de cultura contendo TAU250 conforme mostrado na Tabela 1.

Figura 1 - Espectros de absorção obtidos por DRUV.



Fonte: Elaborada pelos/as autores/as.

Os tratamentos térmicos demonstram que a 450 °C há possível formação de compostos aromáticos, verificada pela presença de banda de absorção próximo a 270 nm (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1997), atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (banda K) (Figura 1), e a 250 °C, há possível formação de nitrito, uma fonte de nitrogênio, verificada pela presença de banda de absorção em 246 nm (Figura 1) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1997), atribuída a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (banda K).

Após o tratamento térmico da biomassa, a maior taxa de remoção de íons cobre (II) é verificada para a amostra TAU450, que apresenta a maior altura de *Eruca sativa*, maior intensidade da banda de reflectância próximo a 270 nm (Figura 1) e elevação do valor de *band gap* para 4,3 eV. Bandas de reflectância em 279 nm e *band gap* em 4,3 eV (Tabela 1) determinadas neste estudo podem estar associadas a formação de azobenzenos (HOLY, 1976; SCHAB-BALCERZAK *et al.*, 2012) durante o tratamento térmico que foi realizado com adição de ureia, a qual é fonte de nitrogênio e a nitrofenóis (NEVEROV *et al.*, 2001).

Por fim, o tratamento térmico à temperatura de 250 °C (TAU250) apresenta maiores bandas de reflectância com máximos em 248 nm, enquanto tratamentos térmicos nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C, apresentam redução na intensidade das bandas de reflectância em 248 nm e aumento na intensidade das bandas de reflectância com máximos em 279 nm (Figura 1). Neste estudo os tratamentos térmicos em 250, 300, 350, 400 e 450 °C indicam que maiores temperaturas de tratamento térmico implicam no deslocamento das bandas de reflectância com



máximos em 248 nm para máximos em 279 nm, alterando a reflectância dos materiais para comprimentos de onda com menor energia (Figura 1).

O tratamento térmico na presença de ureia, das amostras nas 6 temperaturas de estudo, podem ser correlacionadas com o controle (amostra preparada sem adição de ureia), a partir da razão presença/ausência de ureia, conforme Equação 6. A partir da Equação 6 pôde-se obter razões maiores que 1, nos materiais preparados na presença de ureia, os quais indicam: *i*) maior rendimento gravimétrico relativo nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C; *ii*) maior capacidade de remoção relativa de íons cobre (II) em 450 °C; *iii*) maior desenvolvimento relativo da cultura de *Saccharomyces cerevisiae* em todas as temperaturas estudadas; *iv*) maiores taxas de germinação relativa para *E. sativa* a 400 e 500 °C; e, *v*) maiores energias relativas de *band gap* nas temperaturas de 250, 300, 350, 450 °C (Tabela 1). Dessa maneira, confirma-se que a adição de ureia promove alterações na biomassa tratada termicamente.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados experimentais evidenciam que as respostas biológicas de *Saccharomyces cerevisiae* e de *Eruca sativa* estão associadas ao comportamento espectroscópico dos materiais produzidos nas diferentes temperaturas de tratamento térmico. Verificou-se neste estudo de modelagem biológica que os processos de tratamento térmico dos tegumentos de *Araucaria* na presença de ureia, apresentam potencialidade para o emprego na produção de insumos agrícolas. Em temperaturas próximas a 500 °C, estes materiais, são mais tóxicos para *Saccharomyces cerevisiae*, todavia, são materiais que promovem o desenvolvimento de *Eruca sativa*. O uso da espectroscopia de DRUV e de modelos biológicos para estudos ambientais se mostraram ferramentas potencialmente importantes para a elaboração de processos de monitoramento ambiental em tempo real.

3.1. AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/IFPR) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Laboratório de Corantes e Processos Pirolíticos (LACOPPI/IFPR).

4. REFERÊNCIAS

TAKHULI, B.; GHOSH, T. K.; GHOSH, P. Effect of coordinating (-CN) vs. non-coordinating (-F) substituents in 3-pyridyl urea receptors toward second sphere sulfate recognition: selective crystallisation of CuSO₄ from mixtures of competing anions/cations.

CrystEngComm, v.15, n.45, p.9472-9482, 2013.

ASSIMA, G. P. *et al.* Catalytic conversion of residual fine char recovered by aqueous scrubbing of syngas from urban biomass gasification. **Biomass and Bioenergy**, v.100, p.98-107, 2017.

BENNICI, S.; GERVASINI, A.; RAGAINI, V. Preparation of highly dispersed CuO catalysts on oxide supports for de-NO_x reactions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.10, n.2, p.61-64, 2003.



- BENUCCI, I. *et al.* Kinetic characterization of arginase from *Saccharomyces cerevisiae* during alcoholic fermentation at different temperatures. **LWT - Food Science and Technology**, v.82, p.268-273, 2017.
- BIMER, J. *et al.* Modified active carbons from precursors enriched with nitrogen functions: Sulfur removal capabilities. **Fuel**, v.77, n.6, p.519-525, 1998.
- BRENNAN, B. J. *et al.* Oxidative coupling of porphyrins using copper (II) salts. **Chemical Communications**, v.47, n.36, p.10034-10036, 2011.
- ÇABUK, A. *et al.* Biosorption of Pb (II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**, v.131, n.1-3, p.293-300, 2007.
- CAMPOS, A. F. *et al.* Impact of replacing soybean meal in beef cattle diets with inactive dry yeast, a sugarcane by-product of ethanol distilleries and sugar mills. **Animal Feed Science and Technology**, v.190, p.38-46, 2014.
- CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. **Separation and Purification Technology**, v.19, n.1-2, p.55-64, 2000.
- CORONETTI, M. R. *et al.* Avaliação in vitro de alterações em *Lactuca spp.* de *Saccharomyces cerevisiae* na presença de fármacos. **Infarma-Ciências Farmacêuticas**, v.29, n.2, p.8, 2017.
- DE SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v.26, n.6, p.807-811, 2003.
- EBRAHEEM, S.; EL-SAIED, A. Band gap determination from diffuse reflectance measurements of irradiated lead borate glass system doped with TiO₂ by using diffuse reflectance technique. **Materials Sciences and Applications**, v.4, p.324-329, 2013.
- EICHENBERGER, M. *et al.* Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for de novo production of dihydrochalcones with known antioxidant, antidiabetic, and sweet tasting properties. **Metabolic Engineering**, v.39, p.80-89, 2017.
- EL-SHEEKH, M. M.; KOTKAT, H. M.; HAMMOUDA, O. H. E. Effect of atrazine herbicide on growth, photosynthesis, protein synthesis, and fatty acid composition in the unicellular green alga *Chlorella kessleri*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.29, n.3, p.349-358, 1994.
- ESFANDBOD, M. *et al.* Role of oxygen-containing functional groups in forest fire-generated and pyrolytic chars for immobilization of copper and nickel. **Environmental Pollution**, v.220, Part B, p.946-954, 2017.
- FANG, M. *et al.* The solvent-extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols - characterization studies. **Atmospheric Environment**, v.33, n.5, p.783-795, 1999.
- FUKUOKA, A.; DHEPE, P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols. **Angewandte Chemie International Edition**, v.45, n.31, p.5161-5163, 2006.



- GIL, F. N.; BELLÍ, G.; VIEGAS, C. A. The *Saccharomyces cerevisiae* response to stress caused by the herbicidal active substance alachlor requires the iron regulon transcription factor Aft1p. **Environmental Microbiology**, v.19, n.2, p.485-499, 2017.
- GIRELLI, G. C. *et al.* Reflectance and ultraviolet spectroscopy: predicting the relative growth of *Saccharomyces cerevisiae* in Pine biomass. **Spectroscopy Letters**, v.52, n.2, p.1-7, 2019.
- GUIMARÃES, A. R. *et al.* Use of ultrasound to modify the pyrolyzed biomass of *Pinus* spp. and the implications for biological models. **Information Processing in Agriculture**, v.5, n.2, p.199-204, 2018.
- HASHEM, H. A. *et al.* Irrigation with industrial wastewater activates antioxidant system and osmoprotectant accumulation in lettuce, turnip and tomato plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.95, p.144-152, 2013.
- HE, S. *et al.* Morphological and physiological responses of plants to cadmium toxicity: A review. **Pedosphere**, v.27, n.3, p.421-438, 2017.
- HERNÁNDEZ, A. *et al.* Effectiveness of xylanase and *Saccharomyces cerevisiae* as feed additives on gas emissions from agricultural calf farms. **Journal of Cleaner Production**, v.148, p.616-623, 2017.
- HOLY, N. L. Reduction of nitrobenzene with sodium and lithium naphthalenide. **Canadian Journal of Chemistry**, v.54, n.10, p.1599-1602, 1976.
- HUANG, H.-j. YUAN, X.-z. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v.200, p.991-998, 2016.
- Jl, D. *et al.* Characterization of black carbon in an urban-rural fringe area of Beijing. **Environmental Pollution**, v.223, p.524-534, 2017.
- KAMRAN, M. A. *et al.* Phyto-extraction of chromium and influence of plant growth promoting bacteria to enhance plant growth. **Journal of Geochemical Exploration**, v.182, Part B, p.269-274, 2017.
- KAMRAN, M. A. *et al.* Bioaccumulation of nickel by *E. sativa* and role of plant growth promoting rhizobacteria (PGPRs) under nickel stress. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.126, Supplement C, p.256-263, 2016.
- KETHIREDDY, V. *et al.* Critical analysis of the Minimum Non Inhibitory Concentration (MNIC) method in quantifying sub-lethal injury in *Saccharomyces cerevisiae* cells exposed to either thermal or pulsed electric field treatments. **International Journal of Food Microbiology**, v.233, p.73-80, 2016.
- KIM, S.-K. *et al.* Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for production of spermidine under optimal culture conditions. **Enzyme and Microbial Technology**, v.101, p.30-35, 2017.
- KONG, B. *et al.* Time-varying characteristics of electromagnetic radiation during the coal-heating process. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.108, Part A, p.434-442, 2017.



- LAKSHMANA RAO, J.; SIVARAMAIAH, G.; GOPAL, N. O. EPR and optical absorption spectral studies of Cu²⁺ ions doped in alkali lead tetraborate glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v.349, n.1-4, p.206-213, 2004.
- LI, Z.; WANG, D.; SHI, Y.-C. Effects of nitrogen source on ethanol production in very high gravity fermentation of corn starch. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.70, p.229-235, 2017.
- LIU, J. *et al.* Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v.21, n.38, p.14398-14401, 2011.
- LIU, Z.; ZHANG, F.-S.; WU, J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. **Fuel**, v.89, n.2, p.510-514, 2010.
- LV, C. *et al.* Defect engineering metal-free polymeric carbon nitride electrocatalyst for effective nitrogen fixation under ambient conditions. **Angewandte Chemie**, v.130, n.32, p.10403-10407, 2018.
- MARTENS, M. *et al.* Performance Characteristics of UV-C AlGaIn-Based Lasers Grown on Sapphire and Bulk AlN Substrates. **IEEE Photonics Technology Letters**, v.26, n.4, p.342-345, 2014.
- MELO, W.; LÓIO, D.; VIANA, J. Aplicação da espectroscopia fotoacústica na identificação de componentes do solo. **Embrapa Instrumentação-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2010.
- NEVEROV, A. A. *et al.* Catalysis of transesterification reactions by lanthanides - Unprecedented acceleration of methanolysis of aryl and alkyl esters promoted by La(OTf)₃ at neutral pH and ambient temperatures. **Canadian Journal of Chemistry**, v.79, n.11, p.1704-1710, 2001.
- OGUNTIMEHIN, I.; KONDO, H.; SAKUGAWA, H. The use of Sunpatiens (*Impatiens* spp.) as a bioindicator of some simulated air pollutants - Using an ornamental plant as bioindicator. **Chemosphere**, v.81, n.2, p.273-281, 2010.
- PELLERA, F.-M. *et al.* Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. **Journal of Environmental Management**, v.96, n.1, p.35-42, 2012.
- PETROVIC, K. *et al.* Two low complexity ultra-high throughput methods to identify diverse chemically bioactive molecules using *Saccharomyces cerevisiae*. **Microbiological Research**, v.199, p.10-18, 2017.
- PHILLIPS, D. P.; HUMAN, L. R. D.; ADAMS, J. B. Wetland plants as indicators of heavy metal contamination. **Marine Pollution Bulletin**, v.92, p.227-232, 2015.
- RAMOS, N. P. *et al.* Envelhecimento acelerado em sementes de rúcula (*Eruca sativa* L.). **Revista Brasileira de Sementes**, v.26, p.98-103, 2004.
- REGMI, P. *et al.* Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. **Journal of Environmental Management**, v.109, p.61-69, 2012.



- SÁNCHEZ-RUBIO, M. *et al.* Combined use of thermo-ultrasound and cinnamon leaf essential oil to inactivate *Saccharomyces cerevisiae* in natural orange and pomegranate juices. **LWT - Food Science and Technology**, v.73, n.9, p.140-146, 2016.
- SCHAB-BALCERZAK, E. *et al.* New low band gap compounds comprised of naphthalene diimide and imine units. **Synthetic Metals**, v.162, n.5-6, p.543-553, 2012.
- SCHABER, P. M. *et al.* Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. **Thermochimica Acta**, v.424, n.1-2, p.131-142, 2004.
- SCHMACHT, M. *et al.* Medium optimization based on yeast's elemental composition for glutathione production in *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.123, n.5, p.555-561, 2017.
- SHAMSEDINI, N. *et al.* Photocatalytic degradation of atrazine herbicide with illuminated Fe+3-TiO₂ nanoparticles. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v.15, n.1, p.7, 2017.
- SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v.70, n.11-12, p.1262-1269, 1985.
- SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Brasil: LTC, 1997.
- TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTAŞ, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.40, p.673-687, 2014.
- ULLAH, S. *et al.* The role of multi-wall carbon nanotubes in char strength of epoxy based intumescent fire retardant coating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.124, p.149-160, 2017.
- YAO, Q. Z.; TIAN, M.; TSOU, C. L. Comparison of the rates of inactivation and conformational changes of creatine kinase during urea denaturation. **Biochemistry**, v.23, n.12, p.2740-2744, 1984.
- ZANQUETTI, A. *et al.* Influência do tratamento hidrotérmico na energia de band gap de carvões de *Eucalyptus* spp. **Revista Thema**, v.15, n.1, p.9, 2018.
- ZHANG, D. *et al.* Upgrading of low rank coal by hydrothermal treatment: coal tar yield during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v.141, Part 1, p.117-122, 2016.
- ZHANG, Q. *et al.* Nitrogen-doped porous carbon nanoparticle derived from nitrogen containing conjugated microporous polymer as high performance lithium battery anode. **Journal of Alloys and Compounds**, v.714, p.204-212, 2017.

Submetido em: **12/02/2019**

Aceito em: **26/07/2020**