

Tecnologia, inovação e sustentabilidade:
50 anos de Cursos de Tecnologia no Brasil.

Avaliação da Segurança Ambiental e Ocupacional na Cadeia Produtiva de Capacitores Elétricos de Camada Dupla Usados em Equipamentos Eletromédicos: aplicação de bioensaios toxicológicos e microbiológicos

Milena Silva Peressim¹; Lenon Henrique Costa²; Paulo José Balsamo¹; Elisabeth Pelosi Teixeira^{1,3}; Hudson Zanin²; Silvia Pierre Irazusta^{1,3}

Resumo - O aumento mundial do consumo de dispositivos eletrônicos portáteis impulsiona pesquisas sobre armazenamento e fornecimento de energia com baixo custo. Para isto, é indispensável o avanço na tecnologia de baterias e capacitores elétricos, em especial os de camada dupla (EDLCs) para torná-los economicamente viáveis com amplas formas de aplicação. O objetivo deste artigo é avaliar o potencial ecotoxicológico dos EDLCs recobertos por nanotubos de carbono (NTCs), os quais foram montados como células semelhantes a moedas de capacitores elétricos de camada dupla. Foram realizados ensaios de toxicidade aguda, utilizando-se organismos indicadores da espécie *Eisenia andrei*. Os resultados mostraram que a exposição aguda aos NTCs não provocou mortalidade ou mudança de comportamento das oligoquetas. Entretanto, houve diferença significativa no peso dos animais expostos quando comparados aos controles. Estes dados contribuem para a construção de um panorama sobre os impactos da presença destes dispositivos no ambiente, fornecendo elementos subsidiários para tomada de decisões relativas à sua segurança ambiental e ocupacional.

Palavras-chave: Potencial ecotoxicológico, Elérodos, Exposição, Organismos teste.

Abstract - The worldwide increase in the consumption of portable equipment is a process of storage and supply of energy with low cost. For this, it is essential to advance the technology of batteries and capacitors of high heat, so that they appear economically viable with wide forms of application. The objective of this paper is to evaluate the ecotoxicological potential of EDLCs by carbon nanotubes (NTCs). Acute toxicity tests were performed using *Eisenia andrei* species. The results of the research revealed that the NTCs did not cause the problem of danger of the oligoquetas. However, there was a significant difference in the weight of the animals when compared to controls. These data were used to construct an overview of the capacity to obtain environmental data, considering the decision-making requirements for its environmental and occupational safety. Key words: Ecotoxicological potential, Electrical capacitors, Exposure, Test organisms

Keywords: Ecotoxicological potential, Electrodes; Exhibit, Test organisms.

¹ Faculdade de Tecnologia de Sorocaba;

² Faculdade de Engenharia Elétrica e da Computação - Unicamp;

³ Programa de Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia em Sistemas Produtivos

1. Introdução

O Brasil possui um grande desafio para atender os crescentes requisitos de serviços de energia. Estudos prospectivos indicam que nas próximas três décadas as fontes renováveis de energia terão uma expansão aproximada de quatro vezes em relação à capacidade hoje instalada, reduzindo a emissão de CO₂ em 50% do volume dos dias atuais. Neste cenário, a eletricidade representará até 50% da energia mundial, sendo indispensável construir novas soluções para armazenamento de energia que possam lidar com as demandas previstas (CHU, MAJUNDAR, 2012). Para satisfazer estas demandas, esforços em pesquisa e desenvolvimento (P&D) deverão ser iniciados imediatamente (CGEE, 2008).

O aumento mundial do consumo de dispositivos eletrônicos portáteis impulsiona pesquisas sobre armazenamento e fornecimento de energia com baixo custo, flexível e ambientalmente amigável. O maior aproveitamento de energia renovável implicará em necessidades de novas tecnologias e gerenciamento de sistemas de distribuição, transmissão e armazenagem. E para isto, é indispensável o avanço na tecnologia de baterias e capacitores elétricos de camada dupla (EDLCs) para torná-los economicamente viáveis em amplas formas de aplicação. (CGEE, 2008)

Os EDLCs são dispositivos de armazenamento de energia, que se baseiam na carga e descarga de interfaces eletrodo-eletrólito de materiais de alta área de superfície; não substituem as baterias, mas são dispositivos complementares de armazenamento de energia, ocupando uma posição de nicho, com altas densidades de potência e energia (LU, 2013). Apresentam baixa constante de tempo e são ideais para o rápido armazenamento e liberação de energia, podendo ser úteis para reduzir o tempo de carregamento e aumentar a vida útil de celulares, laptops, veículos elétricos, satélites, etc. Na área médica, se tornam interessantes para aperfeiçoar a utilização de equipamentos hospitalares (DALTON et al., 2003; SNOW et al., 2005; MAUTER e ELIMELECH, 2008).

Mesmo que demonstrem grande aplicabilidade, produtos que contenham nanomateriais podem gerar resíduos de fabricação, descarte e outros fatores prejudiciais ao ambiente, levantando questões sobre os seus potenciais tóxicos

em diferentes matrizes ambientais, sendo que há falta de dados sobre a sua bioacumulação, biotoxicidade e biodegradação (PETERSEN e HENRY, 2012). Por este motivo, a nanotoxicologia busca conhecer e compreender os possíveis riscos tóxicos ou efeitos indesejados por meio de ensaios de toxicidade adaptados a estes materiais, avaliando a segurança dos mesmos através de estudos preditivos quanto à sua esperada distribuição, liberação no ambiente e exposição humana (OBERDÖRSTER et al, 2005).

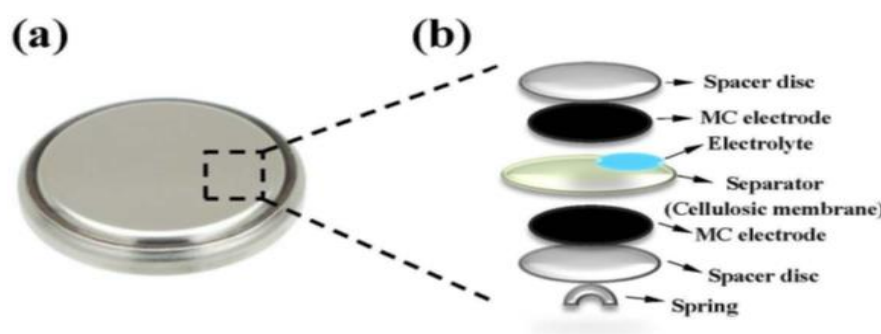
O objetivo deste artigo é avaliar o potencial ecotoxicológico dos elétrodos recobertos por nanotubos de carbono (NTCs) microporoso de alta área superficial, os quais foram montados como células semelhantes a “moedas” de capacitores elétricos de camada dupla (EDLCs).

2. Métodos

2.1. Elétrodos de carbono microporoso - capacitores elétricos de camada dupla (EDLC)

O elétrodo é composto por uma folha de alumínio como coletor de corrente e um material ativo de carbono microporoso. Para que o carbono microporoso seja bem aderente à folha de aço. Na eletrodeposição a folha de alumínio gravada é utilizada como cátodo e a haste do níquel como ânodo. A eletrodeposição é realizada na densidade de corrente de 48mA cm^{-2} a 60°C por 1 minuto. A folha de alumínio é seca sob as condições ambientais e por fim, é cortada em círculos de 1 cm de diâmetro (área $1,93\text{ cm}^2$) adequada para montagem. A Figura 1 mostra esquematicamente a construção do EDLC ensaiado neste trabalho.

Figura 1 - Capacitores elétricos de camada dupla (EDLC). Em (a) vista superior da célula da moeda e em (b) diagrama esquemático da montagem.



Fonte: Vicentini et al., 2018

2.1.1. Amostra

A amostra foi constituída de 8 EDLCs contendo 0,6 mg de NTC do tipo MWCNT. Os capacitores foram imersos em 30 mL de H₂O ultrapura sob agitação por 2 horas, até dispersão completa dos NTCs na água. Após este tempo, as “moedas” de aço inoxidável que foram suporte para a deposição foram retiradas e o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e seu volume foi completado. A concentração final desta solução foi de 100 ppm (mg.L⁻¹). A partir da mesma, foram preparadas diluições para obter as seguintes concentrações: 10 ppm, 1 ppm e 0,1 ppm.

2.2. Ensaio de toxicidade

As matrizes do organismo-teste foram gentilmente fornecidas pelo Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAN) da Faculdade de Engenharia Civil da Unicamp. Os organismos foram acondicionados em substrato conforme recomendado em norma (protocolo ABNT NBR 15537:2014) por período de 15 a 30 dias para ambientação.

Em um Becker foi realizada uma mistura de 100 g contendo 70 g de areia, 20 g de terra e 10 g de pó de coco; esta será utilizada como padrão. Depois foi feito 1 kg da mesma mistura, contendo então 700 g de areia, 200 g de terra e 100 g de pó de fibra coco; esta foi dividida em dois potes de 500 g e, em cada um deles, foram colocadas 43 das minhocas grandes (Figura 2 b) para climatização por 24 horas.

Figura 2 - Imagens das minhocas de acordo com o tamanho. Em (A) minhoca de tamanho pequeno e em (B) minhoca de tamanho grande.



Fonte: autora.

Após a climatização, as minhocas foram divididas em 9 potes, contendo 10 organismos em cada um deles, apenas no pote denominado controle foram colocadas 6 minhocas. Estes potes continham uma mistura de 750g, sendo 70% de areia, 10% de pó de fibra de coco e 20% de argila branca, foram umedecidos com 75 ml de H₂O destilada e identificados, sendo dois potes com as concentrações de 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm e 0,1 ppm, e um pote para controle, como já foi citado. Em cada pote, 20 mL da amostra da suspensão de NTCs, solubilizados a partir dos capacitores EDLCs foram adicionados com o auxílio da pipeta, de acordo com as concentrações e identificações dos potes, os mesmos foram homogeneizados antes de depositar as minhocas e pequenos furos foram feitos nas tampas para permitir circulação de ar. Os organismos foram analisados quanto à mortalidade e mobilidade quando decorridos 7 e 14 dias da exposição e pesados em balança analítica. A exposição foi feita em duplicata.

3. Resultados e Discussão

Os materiais ativos mais utilizados para aplicações de EDLCs são à base de carbono, como carbono ativado, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, fulerenos, grafeno e etc, por causa de seu custo baixo e sua alta área de superfície específica (LU, 2013). Porém, apesar de sua comprovada aplicabilidade, há necessidade de maiores estudos a respeito da interação e reatividade das nanopartículas de carbono com o ambiente antes de sua chegada ao mercado, pois existem riscos dos NTCs apresentarem efeitos negativos inesperados, como riscos ambientais e para a saúde humana (COLVIN, 2003; OBERDÖRSTER, 2005; WIESNER et al. 2006).

A toxicidade dos NTCs, assim como de outras e nanopartículas (NPs), depende da quantidade, estrutura e propriedades físico-químicas, como tamanho, área e carga (WU e TANG, 2017). Há evidências de que alterações destas propriedades das NPs afetarão as interações com várias proteínas e outras estruturas teciduais (KREYLING et al., 2009).

Na ecotoxicologia terrestre, como características gerais, os testes já padronizados apresentam como organismos indicadores algumas espécies de grupos representantes, como colêmbolos, minhocas e enquitreídeos (CARVALHO et al., 2009).

Minhocas constituem aproximadamente 60-80% da biomassa do solo, possuem íntimo contato, afetam a sua estrutura e fertilidade, e têm sido amplamente utilizadas como bioindicadores de contaminação do solo. O gênero *Eisenia*, cujos representantes são as espécies *foetida* e *andrei*, é relativamente fácil de manusear no laboratório e é sensível a contaminantes (BELMESKINE et al. 2012).

Nestes testes utilizando organismos terrestres tem sido dada atenção ao anelídio *Eisenia andrei* por seu rápido crescimento e prodigiosa proliferação, bem como por sua adaptação às condições adversas do meio, como predação, variações de temperatura, umidade e luminosidade, formando populações numerosas em pouco tempo (BORALI, 2000). Existem vários protocolos certificados para ensaio com este organismo (OECD, 1984; CETESB, 1990; ISO,1993; ABNT NBR 15537:2014).

Neste estudo, a exposição aguda das minhocas aos NTCs em diversas concentrações, não resultou em mortalidade ou alteração significativa do comportamento dos organismos após os 7 e 14 dias de exposição (Tabela 1 e Tabela 2).

Tabela 1 - Mortalidade de organismos decorridos 7 dias de exposição.

CONCENTRAÇÕES	MINHOCAS VIVAS	MINHOCAS MORTAS
100 ppm	20	0
10 ppm	19	1
1 ppm	19	1
0,1 ppm	18	2
CONTROLE	6	0

Tabela 2 – Mortalidade de organismos decorridos 14 dias de exposição.

CONCENTRAÇÕES	MINHOCAS VIVAS	MINHOCAS MORTAS
100 ppm	20	0
10 ppm	19	0
1 ppm	19	0
0,1 ppm	18	0
CONTROLE	6	0

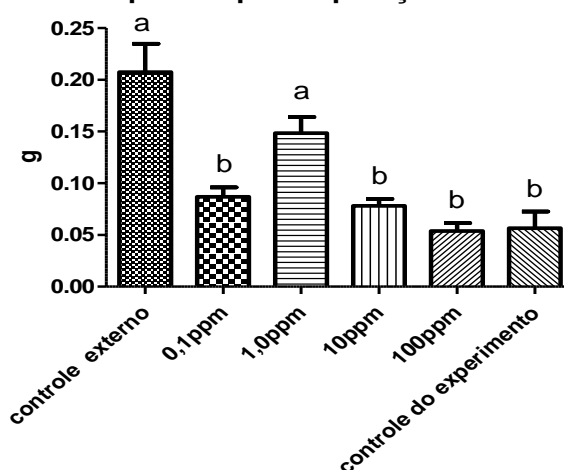
Com relação à massa corpórea dos organismos observou-se que quando comparados ao controle externo (animais que não participaram do experimento), todos os grupos tiveram significativa redução em sua massa corpórea ($p < 0,05$), incluindo o controle do experimento, exceto o grupo tratado com a concentração de 1 ppm. Este último não diferiu do controle externo, portanto não houve perda de peso, por outro lado, ganhou significativamente mais massa que o controle do experimento ($p < 0,05$). Estes dados estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 3.

Tabela 3 - Pesagem dos organismos

CONCENTRAÇÕES	MÉDIA±DESVIO PADRÃO
ORGANISMOS NÃO EXPOSTOS	0,173±0,087
CONTROLE	0,048±0,035
0,1 ppm	0,084±0,032
1 ppm	0,108±0,063
10 ppm	0,076±0,029
100 ppm	0,044±0,034

Figura 3 - Comparação das massas corpóreas dos animais após exposição.

Massa corpórea após exposição aos NTCs



a. Diferença significativa em relação ao controle do experimento; b. Diferença significativa em relação ao controle externo ($p < 0,05$)

Fonte: autora.

4. Considerações finais

A avaliação tradicional de riscos tem se concentrado rotineiramente na exposição a um único produto químico no solo. No entanto, em matrizes ambientais naturais, os compostos ocorrem como misturas complexas, e seus efeitos combinados podem ser tóxicos para os organismos. Além do que, avaliações de risco baseadas em componentes individuais tendem a subestimar os efeitos associados às ações tóxicas misturadas (YANG et al. 2015).

No presente trabalho, os NTCs interferiram no meio sem causar efeito letal. Ao analisar a tabela contendo os dados de massa corpórea dos organismos, pode-se observar que quando não utilizados no experimento, eles apresentaram maior peso e por tanto, maior crescimento em relação a todos os grupos, incluindo o controle do experimento, podendo-se inferir que o efeito decorreu da própria mistura de solo utilizada.

Por outro lado, o efeito positivo sobre o ganho de peso dos animais no grupo tratado com a concentração de 1,0 ppm, pode ser interpretada como um efeito benéfico dos NTCs, possivelmente como fonte de carbono. Parece que esta seria a concentração ótima para os animais.

Referências

BELMESKINE H, HADDAD S, VANDELAC L, SAUVÉ S, FOURNIER M. Toxic effects of PCDD/Fs mixtures on *Eisenia andrei* earthworms. **Ecotox Environ Safe** vol.80, p.54–59, 2012.

BORALI, M. P. Eficiência da vermicompostagem para um compost de lixo orgânico urbano consorciado com resíduo do processamento de derivados de carne de bovinos e suínos, enriquecidos com fertilizantes minerais. 2000. 165f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

CARVALHO, A. E. F.; LEONEL, L. F.; MATSUBARA, K. G.; SILVA, E. M. F.; SASAKI, T. H.; MONZANE, P. V. G. Avaliação ecotoxicológica de ecossistemas aquáticos da bacia hidrográfica do rio Itaqueri (Itirapina Brotas, SP): Uma análise espacial. In: JORNADA CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UFSCAR, 8.; CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17.; ENCONTRO DE

EXTENSÃO, 7.; CONGRESSO DE PÓS GRADUAÇÃO, 5.; WORKSHOP DE GRUPOS DE PESQUISA, 4.; CONGRESSO DE MEIO AMBIENTE DA AUGM, 6.; 2009. **Anais...** São Carlos: UFSCAR, 2009.

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Energias do Futuro. Relatório Final.** Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008. p.139.

COLVIN, V. L. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. **Nat. Biotechnol.** v. 21, n.10:1166-70. Oct 2003.

DALTON, A. B.; COLLINS, S.; MUNOZ, E.; RAZAL, J. M.; EBRON, V. H.; FERRARIS, J. P.; COLEMAN, J. N.; KIM, B. G.; BAUGHMAN, R. H. Super-tough carbon nanotube fibres: these extraordinary composite fibers can be woven into electronic textiles. **Nature**, v. 423: 703, 2003.

KREYLING, W. G.; SEMMLER-BEHNKE, M.; SEITZ, J.; SCYMCZAK, W.; WENK, A.; MAYER, P.; TAKENAKA, S.; OBERDORSTER, G. Size dependence of the translocation of inhaled iridium and carbon nanoparticle aggregates from the lung of rats to the blood and secondary target organs, **Inhalation Toxicology**, v. 21, Suppl 1: 55-60, 2009.

LU, M. **Supercapacitors: materials, systems and applications.** Wiley, New York, 2013. p. 236.

MAUTER, M. S.; ELIMELECH, M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 5843–5859, 2008.

- OBERDÖRSTER, G.; OBERDÖRSTER, E.; OBERDÖRSTER, J.
Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. **Environ Health Perspect.** Jul;113 (7): 823-39, 2005.
- PETERSEN, E.J.; HENRY, E. B. Methodological considerations for testing the ecotoxicity of carbon nanotubes and fullerenes: review. **Environ. Toxicol. and Chem.**, 31 (1): 60–72, 2012.
- RAND, G. M.; PETROCELLI, S.R., Eds. **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Applications.** Hemispheres Publishing, New York, 374-415, 1985.
- SINGH, N. P. et al. A simple technique for quantification of low levels of DNA damage in individuals cells. *Experim Cell Res.* v. 175, p. 184-191, 1988.
- SNOW, E. S.; PERKINS, F. K.; HOUSER, E. J.; BADESCU, S. C.; REINECKE, T. L.; Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor. **Science**, v. 307:1942–1945, 2005.
- WIESNER, M. R.; LOWRY, G. V.; ALVAREZ, P.; DIONYSIOU, D.; BISWAS, P. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, n. 14: 4336-45, 2006.
- WU, T.; TANG, M. Review of the effects of manufactured nanoparticles on mammalian target organs, **J. Applied Toxicol.**, 2017: 25-40.
- YANG, C. TARKHOV, J. MARUSCZYK, B. BIENFAIT, J. GASTEIGER, T. KLEINDOEDER, et al. New publicly available chemical query language, CSRML, to support chemotype representations for application to data mining and modeling. p. 510–528, 2015.