

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos 3

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos 3

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 Atena

Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena

Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof^o Dr^a Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará

Prof^o Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande

Prof^o Dr^a Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Prof^o Dr^a Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Prof^o Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Prof^o Dr^a Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Engenharia química: desenvolvimento de novos processos e produtos 3

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)	
E57	Engenharia química: desenvolvimento de novos processos e produtos 3 / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2022. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-258-0713-3 DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.133222111 1. Engenharia química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título. CDD 660
Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166	

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

O e-book: “Engenharia química: Desenvolvimento de novos processos e produtos 3” é constituído por cinco capítulos de livro que investigaram: i) propriedade de óleos vegetais para a síntese de biopolímeros; ii) reaproveitamento de casca de noz-pecã no processo de imobilização de peroxidase de raiz forte; iii) biotransformação do fungo *Aspergillus flavus* frente as chalconas sintéticas e acetofenona; iv) utilização do catalisador $1\%Cu/5\%Ni/Nb_2O_5-12\%CeO_2$ empregado no processo de reforma do etanol sob vapor d’água na geração de gás hidrogênio como fonte de energia e; v)

O primeiro capítulo avaliou a influência do grau de insaturação de óleos vegetais na obtenção de biopolímeros sintetizados a partir de frutos típicos da região amazônica: Açaí, Jupati, Compadre de azeite, Patauá, Castanha-do-Pará e Pracaxi. Os resultados apontaram que o óleo de compadre de azeite e pracaxi, sendo que este último resultou apenas em resinas de alta viscosidade. O capítulo 2 investigou a capacidade de reaproveitar resíduos provenientes da casca de noz-pecã como imobilizador de peroxidase de raiz forte utilizando a adsorção e ligação covalente como metodologia, sendo obtida uma recuperação de atividade de 124,8% e 129,7%.

O capítulo 3 avaliou a potencialidade de biotransformação do fungo *Aspergillus flavus* frente às chalconas sintéticas e acetofenona. Os resultados confirmaram que o micro-organismo apresentou elevada capacidade de biorredução da dupla ligação α , β -carbonilada das chalconas existentes em seis diferentes formulações que foram confirmadas por meio dos espectros de RMN 1H .

O quarto capítulo investigou a eficiência do catalisador composto por $1\%Cu/5\%Ni/Nb_2O_5-12\%CeO_2$ no processo de reforma do etanol com vapor d’água. Os resultados demonstraram que a taxa de conversão em gás hidrogênio foi de 40%, com produção de coque em torno de 3%.

Por fim, o quinto capítulo apresentou uma revisão de literatura que demonstra a viabilidade técnica e financeira da remoção do corante Vermelho Congo, presente em efluentes têxteis, por intermédio do processo de adsorção utilizando zeólitas.

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

CAPÍTULO 1 1**INFLUÊNCIA DO GRAU DE INSATURAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS DE ESPÉCIES AMAZÔNICOS NA OBTENÇÃO DE BIOPOLÍMEROS**

Caio Augusto de Almeida Canelas

João Paulo Mota Jeronimo

Tainara de Paula de Lima Lima

Joyce Kelly do Rosario da Silva

Marcele Fonseca Passos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1332221111>**CAPÍTULO 2 12****IMOBILIZAÇÃO DE PEROXIDASE DE RAIZ FORTE EM CASCA DE NOZ-PECÃ POR ADSORÇÃO FÍSICA E LIGAÇÃO COVALENTE EM MEIO ORGÂNICO**

Ani Caroline Weber

Cristiano de Aguiar Pereira

Guilherme Schwingel Henn

Sabrina Grandó Cordeiro

Daniel Augusto Weber

Bruna Costa

Larissa Cima

Beatriz Fabris Bettanin

Giovana Schneider

Jéssica Samara Herek dos Santos

Elisete Maria de Freitas

Eduardo Miranda Ethur

Lucélia Hoehne

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1332221112>**CAPÍTULO 325****REAÇÃO DE BIOTRANSFORMAÇÃO DE FUNGOS ENDOFÍTICOS, UTILIZANDO O FUNGO *Aspergillus flavus*: EM BUSCA DE SUBSTÂNCIAS BIOATIVAS**

Renan Arruda da Costa

Marivaldo José Costa Corrêa

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1332221113>**CAPÍTULO 437****REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA E OXIDATIVA COM O CATALISADOR 1%Cu/5%Ni/Nb₂O₅-12%CeO₂**

Laura dos Santos Costa

Marcelino Luiz Gimenes

Marcos de Souza

Isabela Dancini Pontes

Gabriel Lucas Prado Santos

Aline Domingues Gomes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1332221114>

CAPÍTULO 540

**GERAÇÃO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR CORANTES TÊXTEIS E A
POSSIBILIDADE DA TRATAMENTO POR ADSORÇÃO**

Mateus Gonçalves dos Santos

Damaris Guimarães

Paulo Henrique Leite Quintela

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1332221115>

SOBRE O ORGANIZADOR52

ÍNDICE REMISSIVO53

INFLUÊNCIA DO GRAU DE INSATURAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS DE ESPÉCIES AMAZÔNICOS NA OBTENÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

Data de submissão: 08/10/2022

Data de aceite: 12/11/2022

Caio Augusto de Almeida Canelas

Universidade Federal do Pará –
Faculdade de Biotecnologia – Grupo
de Desenvolvimento Tecnológico em
Biopolímeros e Biomateriais da Amazônia
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/9601042341734349>

João Paulo Mota Jeronimo

Universidade Federal do Pará –
Faculdade de Biotecnologia – Grupo
de Desenvolvimento Tecnológico em
Biopolímeros e Biomateriais da Amazônia
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/5102027019911327>

Tainara de Paula de Lima Lima

Universidade Federal do Pará –
Programa de Pós-graduação em Ciência
e Engenharia dos Materiais – Grupo
de Desenvolvimento Tecnológico em
Biopolímeros e Biomateriais da Amazônia
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/5776933232996487>

Joyce Kelly do Rosario da Silva

Universidade Federal do Pará – Programa
de Pós-graduação em Biotecnologia -
Grupo de Bioprospecção e Inovação
Tecnológica dos Produtos Naturais da
Amazônia
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/2278686174214080>

Marcele Fonseca Passos

Universidade Federal do Pará –
Programa de Pós-graduação em Ciência
e Engenharia dos Materiais – Grupo
de Desenvolvimento Tecnológico em
Biopolímeros e Biomateriais da Amazônia
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/0588450144351187>

RESUMO: Os óleos vegetais de espécies amazônicas apresentam importância peculiar como insumo no desenvolvimento de bioprodutos, vista às propriedades biológicas e químicas dos seus constituintes. Sob esta perspectiva, este estudo avaliou a influência do grau de insaturação de diferentes óleos vegetais na obtenção de biopolímeros, sintetizados por meio de um processo livre de solventes tóxicos. Para isso, os óleos vegetais de açaí, jupati, compadre de azeite, patauá, castanha-do-pará e pracaxi foram caracterizados quimicamente por meio da técnica de cromatografia gasosa (CG). O índice de iodo foi determinado pela norma Cd 1c-85 da *American Oil Chemists' Society* (AOCS). Os óleos com o maior e o menor grau de insaturação foram funcionalizados via reação de epoxidação, e posteriormente

reticulados usando ácido cítrico e etilenoglicol dimetacrilato. O óleo de compadre de azeite apresentou o maior teor de índice de iodo ($\text{gI}/100\text{g} = 191,93$) e o óleo de pracaxi, o menor ($\text{gI}/100\text{g} = 70,91$). Os biopolímeros foram obtidos a partir do óleo de compadre de azeite, e o óleo de pracaxi, resultou apenas em resinas viscosas. Assim, pode-se inferir que o teor de instauração dos óleos vegetais influencia nas propriedades reológicas do material, podendo gerar desde biopolímeros sólidos a líquidos altamente viscosos.

PALAVRAS-CHAVE: índice de iodo; óleo vegetal; ácidos graxos insaturados, epoxidação; biopolímero.

INFLUENCE OF THE DEGREE OF UNSATURATION OF VEGETABLE OILS OF AMAZON SPECIES FOR OBTAINING BIOPOLYMERS

ABSTRACT: Vegetable oils from Amazonian species are essential in developing bioproducts, given their constituents' biological and chemical properties. From this perspective, this study evaluated the influence of the degree of unsaturation of different vegetable oils in obtaining biopolymers synthesized through a process free of toxic solvents. For this, the vegetable oils of açai, jupati, compadre de olive oil, patauá, Brazil nut, and pracaxi were chemically characterized using the gas chromatography (GC) technique. The iodine value was determined by the American Oil Chemists' Society (AOCS) Cd 1c-85 standard. The oils with the highest and lowest degree of unsaturation were functionalized via epoxidation reaction and later cross-linked using citric acid and ethylene glycol dimethacrylate. Olive oil compadre showed the highest iodine content ($\text{gI}/100\text{g} = 191.93$) and pracaxi oil the lowest ($\text{gI}/100\text{g} = 70.91$). Biopolymers were obtained from compadre oil, and pracaxi oil resulted only in viscous resins. Thus, it can be inferred that the degree of unsaturations of vegetable oils influences the material's rheological properties, which can be generated from solid biopolymers to highly viscous liquids.

KEYWORDS: iodine value; vegetable oil; unsaturated fatty acids; epoxidation; biopolymer.

1 | INTRODUÇÃO

O Brasil detém uma das maiores biodiversidades do planeta, com destaque para a região amazônica, que possui aproximadamente metade das espécies do ecossistema global (DINIZ; DINIZ, 2018). Visto isso, a concepção de biodiversidade é tratada como o conglomerado de todas as diferentes espécies de vida, tanto da fauna, quanto da flora existente na biosfera (MUNDO, 2021). Nesse sentido, os óleos vegetais das espécies amazônicas, constituídos, principalmente, por triacilglicerídeos, desempenham um papel fundamental na indústria e na saúde, devido à biodegradabilidade, acessibilidade, versatilidade e propriedades biológicas (WAI et al., 2019). Ou seja, as oleaginosas apresentam bioativos importantes na composição química, como ácidos graxos insaturados e carotenoides (SERRA et al., 2019). Tais substâncias têm alto valor farmacológico, como atividade anti-inflamatória e antibacteriana, e propriedades antioxidantes (IBIAPINA et al., 2021).

Adicionalmente, os óleos vegetais representam uma importante fonte de matéria-

prima renovável na criação de biopolímeros e materiais para a indústria de polímeros, tendo seu desenvolvimento impulsionado pelo aumento do preço do petróleo (KREPS, 2020), pelos impactos ambientais dos plásticos convencionais (MACLEOD et al., 2021; LAVERS; BOND; ROLSKY, 2022; LAW; NARAYAN, 2022), e pela crescente demanda da sociedade por materiais sustentáveis (DINTCHEVA et al., 2020; GAUTAM et al., 2022). YANG et al., (2022), por exemplo, utilizou ácido cítrico e óleo de soja epoxidado para melhorar as propriedades de bioplásticos a base de amido, tornando o material um candidato viável para aplicação como embalagens. Ainda, ABDEL-HAMEED et al., (2022) produziu um biolubrificante a base de óleo de jojoba epoxidado, buscando contornar os efeitos nocivos dos lubrificantes à base de petróleo na saúde humana. Logo, há um contínuo interesse da comunidade acadêmica no uso das oleaginosas para a geração de novos produtos biotecnológicos.

Reações de epoxidação, carboxilação, hidroxilação, halogenação, oxidação e hidrogenação (MENG et al., 2021) são, comumente, utilizadas para funcionalizar os óleos vegetais, transformando-os em bioprodutos sustentáveis (TENORIO-ALFONSO; SÁNCHEZ; FRANCO, 2020). As modificações químicas, tipicamente, são realizadas nos grupos carboxila das ligações duplas ou triplas e carbono-carbono em triacilgliceróis (HO et al., 2022). Na indústria oleoquímica, por sua vez, a reação de epoxidação é uma rota interessante. Por este mecanismo, geram-se intermediários epoxidados, com versatilidade de uso, como: tintas, vernizes, lubrificantes, entre outros. A reação, em verdade, ocorre nas posições insaturadas das moléculas dos triglicerídeos dos óleos vegetais, tendo, como resultado, substratos mais reativos. Assim, ocorre a adição de um único átomo de oxigênio a cada cadeia de ácidos graxos insaturados, utilizando um agente oxidante. Este componente transforma a cadeia original de ácidos graxos insaturados em um grupo epóxi. E, a eficiência de conversão da cadeia pode ser monitorada direta e indiretamente pelo teor de oxigênio oxirano (ABDAN; TAHIR; ERN, 2020). Os agentes oxidantes, normalmente utilizados, são: ácidos percarboxílicos, peróxidos inorgânicos e peróxidos orgânicos (CHAUKE; MUKAYA; NKAZI, 2019; LEWANDOWSKI et al., 2019; SHEN et al., 2019).

Considerando, então, que os óleos vegetais se apresentam viáveis como matéria – prima, este trabalho estudou a influência do seu grau de insaturação para a potencial geração de biopolímeros. Utilizou-se, para tanto, reação de epoxidação e sistema catalítico verde, livre de solventes tóxicos.

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais

Os óleos de açaí (*Euterpe oleracea*), pracaxi (*Pentaclethra macroloba*), jupati (*Raphia taedigera*), patauá (*Oenocarpus bataua*) e castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*) foram adquiridos comercialmente da empresa Amazon Oil (Belém, PA). O óleo de compadre

de azeite (*Plukenethia polyadenia*) foi cedido pelo Grupo de Bioprospecção e Inovação Tecnológica dos Produtos Naturais da Amazônia (Belém / UFPA). Peróxido de hidrogênio (35%) e acetato de etila foram obtidos da Reatec; dióxido de manganês foi obtido pela Êxodo Científica; óxido de alumínio e ácido cítrico foram adquiridos pela empresa Dinâmica, e etilenoglicol dimetacrilato foi obtido da Sigma-Aldrich.

2.2 Método

2.2.1 Cromatografia Gasosa (CG)

A composição em ácidos graxos dos óleos de açaí, jupati, compadre de azeite, patauá, castanha do Pará e pracaxi foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando o método oficial AOCs Ce 2-66 para ésteres metílicos. Os óleos foram esterificados de acordo com o método de LUDDY et al. (1960). A análise foi realizada em um cromatógrafo gasoso GC2010 Shimadzu, equipado com uma coluna TG – WAX 30.0m x 0.32mm. Hélio foi usado como gás de arraste, com fluxo de 1 mL. min⁻¹ e volume de injeção de 1 µL (split, partição 1:10). A rampa de temperatura utilizada foi 1 min a 50° C, aquecimento até 250° C, com razão de 10° C.min⁻¹, e a temperatura foi mantida por 8 min. Os ácidos graxos obtidos foram analisados através do software GC Solution Shimadzu.

2.2.2 Avaliação do índice de iodo (IV)

A determinação do índice de iodo foi realizada com base no resultado obtido na análise da cromatografia gasosa, através da norma da AOCS Cd 1c-85 (2009). Os valores do índice de iodo foram calculados conforme o número potencial de átomos de iodo adicionados a cada ácido graxo (Equação (1)).

$$\begin{aligned} \text{Índice de iodo} = & (\% \text{ ácido hexadecenóico} \times 0,9976) + (\% \text{ ácido octacenóico} \times \\ & 0,8986) + (\% \text{ ácido octadecadienóico} \times 1,810) + \\ & (\% \text{ ácido octadecatrienóico} \times 2,735) \end{aligned} \quad \text{Eq. (1)}$$

2.3 Reação de Epoxidação

A obtenção da resina epoxídica foi realizada através de um sistema catalítico verde, adaptado de FILHO et al., (2014). A reação foi conduzida a 70°C, por 8 h e teve início com a adição do catalisador (Al₂O₃). Foram utilizadas as seguintes proporções: 10 mL de acetato de etila e 0,413 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), para cada grama de óleo. Dióxido de manganês (MnO₂) foi adicionado, de forma fracionada, como terminador de cadeia, decompondo o peróxido remanescente, e gerando, como subprodutos, oxigênio e água. Por fim, a mistura foi filtrada, e o solvente foi recuperado em evaporador rotativo (QUIMIS, modelo Q344M2) à 80 rpm e 80 °C.

2.4 Síntese dos biopolímeros

Dois metodologias distintas foram aplicadas: na primeira, etilenoglicol dimetacrilato ($C_{10}H_{14}O_4$) foi empregado como agente de reticulação, devido à capacidade de formar polímeros térmica e mecanicamente estáveis (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Neste caso, foram adicionados $0,0882 \text{ g.mL}^{-1}$ de etilenoglicol aos óleos epoxidados. A solução foi mantida sob agitação magnética por 1 h, e o polímero foi obtido pela técnica de evaporação de solvente durante 24 horas à $120 \text{ }^\circ\text{C}$. A segunda metodologia utilizou o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) como comonômero do processo de cura, justificável pela sustentabilidade do reagente. O ácido cítrico foi solubilizado em água, na razão de 1:10 m/v, sob agitação magnética até completa solubilização do ácido cítrico (ALTUNA; PETTARIN; WILLIAMS, 2013). Em seguida, foi adicionado o óleo epoxidado. A concentração de ácido cítrico em relação a quantidade de óleo epoxidado foi de 4% m/m. A reação foi conduzida por 6 horas, e o material foi obtido pela técnica de evaporação de solvente.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cromatografia Gasosa (CG)

A Figura 1 mostra o gráfico de barras correspondente aos percentuais relativos dos ácidos graxos presentes em cada óleo. Foram encontrados elevados teores de ácido oleico (ômega 9) nos óleos de pracaxi (52,6%), jupati (49,8%), açaí (62,3%) e patauá (80,8%). composto muito empregado na indústria de cosméticos por suas propriedades emolientes. O óleo de pracaxi exibiu uma alta concentração de ácido behênico (13,8%), composto cicatrizante que auxilia a renovação celular (REBELLO, 2019). Os óleos de castanha-do-pará e compadre de azeite apresentaram majoritariamente, a presença do ácido linoléico (37,7% e 47,1% respectivamente). Ademais, a composição em ácidos graxos do óleo de compadre de azeite apresentou uma grande disparidade com índices de ácidos graxos insaturados e saturados de 94% e 6%, respectivamente. Os principais compostos identificados foram: ácidos graxos poliinsaturados como o linoleico - duas insaturações, e linolênico (35%) - três insaturações na estrutura (NELSON; COX, 2012). Logo, a alta quantidade de insaturações nesses compostos indicam a possibilidade da formação de monômeros epoxidícos com maior funcionalidade, propriedade definida pelo número de sítios de ligação que participam na formação da rede polimérica (CANEVAROLO, 2002).

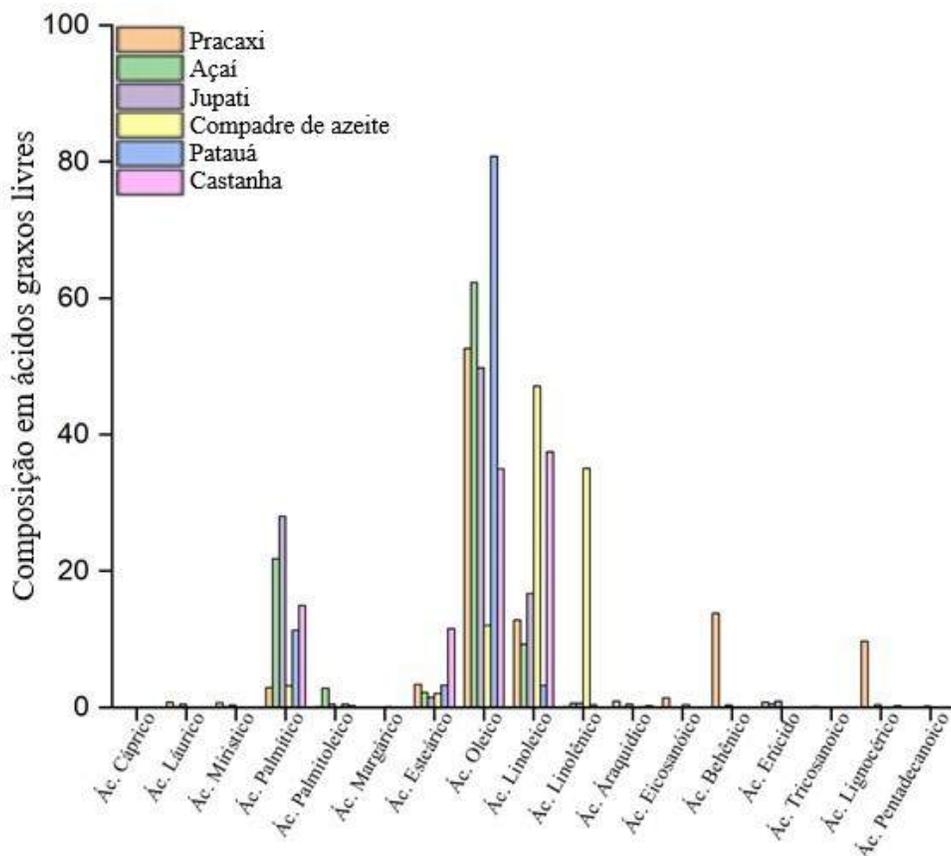


FIGURA 1 – Composição em ácidos graxos livres dos óleos de pracaxi, açai, jupati, compadre de azeite, patauá e castanha-do-pará

3.2 Avaliação do índice de iodo

O grau de insaturação de óleos vegetais pode ser medido pelo índice de iodo, e existe uma relação linear entre ambas as variáveis. Os óleos de pracaxi, jupati, açai e patauá apresentaram um baixo grau índice de iodo (Tabela 1). Ou seja, foi observado um baixo teor de insaturações, quando comparado a outros óleos selecionados para estudos semelhantes, devido a composição majoritária em ácido oleico, o qual apresenta apenas uma insaturação na cadeia (DAS; KARAK, 2009; GOUD; PATWARDHAN; PRADHAN, 2006; LAGE et al., 2015). Tal característica, então, induz a geração de resinas epoxídicas com menor formação de sítios de ligação (anéis oxiranos). Conseqüentemente, esta característica influencia na posterior obtenção dos polímeros, os quais tendem a ter baixa massa molecular ou baixa densidade de reticulação (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). O óleo de compadre de azeite, por sua vez, apresentou um índice de iodo surpreendentemente elevado (191,93 gI/100g), o que é explicado pela sua rica composição em ácidos graxos

poliinsaturados (KNOTHE, 2002). Tal característica, então, sugere o potencial uso deste óleo de origem amazônica, na geração de polímeros ramificados e reticulados, conforme método de preparação, controle de variáveis e técnicas de síntese.

Óleo	Açaí	Jupati	Compadre de Azeite	Patauá	Castanha	Pracaxi
Índice de iodo (gl/100g)	77,16	77,09	191,93	80,09	99,73	70,91

Tabela 1 – Índice de Iodo dos óleos vegetais amazônicos estudados

3.3 Síntese dos biopolímeros

A Figura 2 apresenta os materiais obtidos após a reticulação dos óleos vegetais funcionalizados. Pode-se observar que o óleo de Compadre de Azeite epoxidado permitiu a formação de biopolímeros sólidos à temperatura ambiente. Por outro lado, materiais oriundos do óleo de Pracaxi formaram resinas viscosas. Os resultados estão em concordância com os valores do índice de iodo das oleaginosas, e são similares aos encontrados na literatura para polímeros provenientes de óleos vegetais epoxidados, com baixo índice de iodo (GERBASE; PETZHOLD; COSTA, 2002).

Resinas epóxi, em contrapartida, são materiais altamente empregados na indústria de polímeros (GONÇALVES et al., 2022), e quando provenientes de óleos vegetais, possuem aplicações em diversos segmentos, tais como: plastificantes (BARONCINI et al., 2016; HOSNEY et al., 2018), lubrificantes (UPPAR; DINESHA; KUMAR, 2022), revestimentos (DI MAURO et al., 2020) e aplicações médicas (HOOD et al., 2022; RIBEIRO; SILVA; REIS, 2022; YEOH et al., 2020). Em termos do tipo de agente de reticulação estudado - ácido cítrico e etilenoglicol dimetacrilato -, ambos apresentaram o mesmo comportamento nos materiais final. Contudo, testes posteriores são necessários para avaliar a influência dos diferentes agentes de reticulação nas propriedades mecânicas e de superfície.

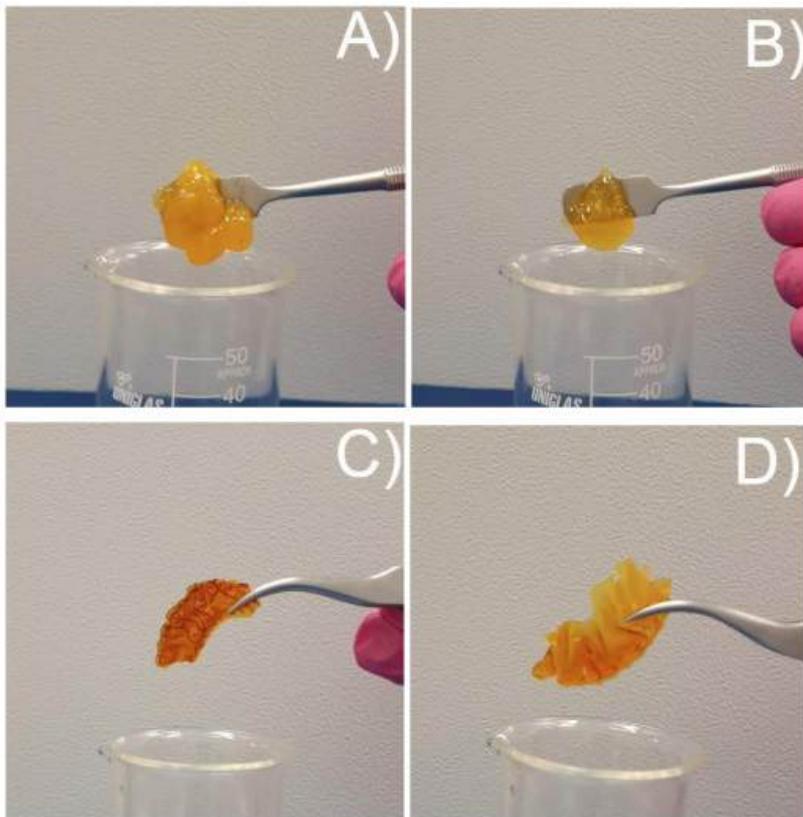


FIGURA 2 - A) Óleo de Pracaxi + etilenoglicol dimetacrilato ; B) Óleo Pracaxi + ácido cítrico; C) Óleo de compadre de azeite + etilenoglicol dimetacrilato; D) Óleo de compadre de azeite + ácido cítrico

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

As oleaginosas são fontes renováveis de matéria-prima, de potencial interesse na geração de produtos sustentáveis. Sob esta perspectiva, neste trabalho, os óleos vegetais investigados, abrem precedentes para a sua correta seleção na indústria ou na saúde, conforme a composição em ácidos graxos e o índice de iodo. Óleos com baixo teor de insaturação tendem a gerar resinas e materiais flexíveis, como o óleo de pracaxi; óleos com alto teor de insaturação (compadre de azeite) possuem mais pontos reativos na molécula. Ou seja, moléculas polifuncionais tendem a gerar polímeros tridimensionais, em condições favoráveis. Frequentemente, isto gera modificações nas propriedades físicas e mecânicas do produto. Além disso, o processo reacional aqui adotado apresentou as seguintes vantagens: uso de um catalisador heterogêneo, de fácil recuperação e reutilização; incremento de reagentes de baixo custo; e geração de subprodutos não tóxicos, como a água.

REFERÊNCIAS

ABDAN, K.; TAHIR, P. M.; ERN, L. K. **Carbon Using Vegetable Oils**. p. 1–15, 2020.

ABDEL-HAMEED, Hamdy S. et al. **Chemical transformation of Jojoba oil and Soybean oil and study of their uses as bio-lubricants**. *Industrial Crops and Products*, v. 187, p. 115256, 2022.

ALTUNA, F. I.; PETTARIN, V.; WILLIAMS, R. J. J. **Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidized soybean oil by an aqueous citric acid solution**. *Green Chemistry*, v. 15, n. 12, p. 3360, 2013.

BARONCINI, E. A. et al. **Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 45, 5 dez. 2016.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**. Artliber editora, São Paulo, v. 24, 2002.

DAS, G.; KARAK, N. **Epoxidized Mesua ferrea L. seed oil-based reactive diluent for BPA epoxy resin and their green nanocomposites**. *Progress in Organic Coatings*, v. 66, n. 1, p. 59–64, set. 2009.

DI MAURO, C. et al. **Sustainable Series of New Epoxidized Vegetable Oil-Based Thermosets with Chemical Recycling Properties**. *Biomacromolecules*, v. 21, n. 9, p. 3923–3935, 14 set. 2020.

DINTCHEVA, Nadka Tzankova et al. **Natural compounds as sustainable additives for biopolymers**. *Polymers*, v. 12, n. 4, p. 732, 2020.

DINIZ, M. B.; DINIZ, M. J. T. **Exploração dos recursos da biodiversidade da Amazônia Legal: uma avaliação com base na abordagem do Sistema Nacional/Regional de Inovação**. *Redes*, v. 23, n. 2, p. 210, 2018.

FIGUEIREDO, E. C.; DIAS, A. C. B.; ARRUDA, M. A. Z. **Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos**. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 44, n. 3, set. 2008.

FILHO, Rubens Maciel et al. **Processo de epoxidação verde de composto insaturado**. Depositante: Fundação universidade federal do abc (BR/SP) / Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (BR/SP). Procurador: Luciana Alboccino Barbosa Catalano. BR 10 2014 017842 2. Depósito: 21 jul. 2014

GAUTAM, Krishna et al. **Production of biopolymers from food waste: Constrains and perspectives**. *Bioresource Technology*, p. 127650, 2022.

GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L.; COSTA, A. P. O. **Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil**. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 79, n. 8, p. 797–802, ago. 2002.

GONÇALVES, F. A. M. M. et al. **Advances in the development of biobased epoxy resins: insight into more sustainable materials and future applications**. *International Materials Reviews*, v. 67, n. 2, p. 119–149, 17 fev. 2022.

- GOUD, V. V.; PATWARDHAN, A. V.; PRADHAN, N. C. **Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide.** *Bioresource Technology*, v. 97, n. 12, p. 1365–1371, ago. 2006.
- HO, Y. H. et al. **Acrylated Biopolymers Derived via Epoxidation and Subsequent Acrylation of Vegetable Oils.** *International Journal of Polymer Science*, v. 2022, 2022.
- HOOD, C. et al. **Flexible polymeric biomaterials from epoxidized soybean oil, epoxidized oleic acid, and citric acid as both a hardener and acid catalyst.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 139, n. 42, 10 nov. 2022.
- HOSNEY, H. et al. **Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 20, p. 46270, 20 maio 2018.
- IBIAPINA, A. et al. **Essential and fixed oils from Amazonian fruits: proprieties and applications.** *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 0, n. 0, p. 1–13, 2021.
- KREPS, Bart Hawkins. **The Rising Costs of Fossil-Fuel Extraction: An Energy Crisis That Will Not Go Away.** *American journal of economics and sociology*, v. 79, n. 3, p. 695-717, 2020.
- KNOTHE, G. **Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value?** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 79, n. 9, p. 847–854, set. 2002.
- LAGE, F. C. et al. **Caracterização de ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos graxos e óleos vegetais epoxidados.** Editora Edgard Blucher, Ltda., 11 maio 2015.
- LAVERS, Jennifer L.; BOND, Alexander L.; ROLSKY, Charles. **Far from a distraction: plastic pollution and the planetary emergency.** *Biological Conservation*, v. 272, p. 109655, 2022.
- LAW, Kara Lavender; NARAYAN, Ramani. **Reducing environmental plastic pollution by designing polymer materials for managed end-of-life.** *Nature Reviews Materials*, v. 7, n. 2, p. 104-116, 2022.
- LUDDY, Francis E.; BARFORD, R. A.; RIEMENSCHNEIDER, R. W. **Direct conversion of lipid components to their fatty acid methyl esters.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 37, n. 9, p. 447-451, 1960.
- MACLEOD, Matthew et al. **The global threat from plastic pollution.** *Science*, v. 373, n. 6550, p. 61-65, 2021.
- MENG, Y. et al. **The lord of the chemical rings: Catalytic synthesis of important industrial epoxide compounds.** *Catalysts*, v. 11, n. 7, 2021.
- MUNDO, N. **O futuro passa pela Amazônia.** v. 35, n. 102, p. 111–124, 2021.
- NELSON, David L.; COX, Michael M. Lehninger **Principles of Biochemistry** 6th Edition. 2012.
- PARADA HERNÁNDEZ, Natalia Lorena et al. **Síntese de Biopolímeros a partir de Óleo de Mamona para Aplicações Médicas.** 2015.

PASCAULT, Jean-Pierre; WILLIAMS, Roberto JJ. **General concepts about epoxy polymers. Epoxy Polymers: New materials and innovations**, p. 1-12, 2010.

PÉTURSSON, Sigthór. **Clarification and expansion of formulas in AOCS recommended practice Cd 1c-85 for the calculation of iodine value from FA composition**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 79, n. 6, p. 621-622, 2002.

REBELLO, Tereza. **Guia de produtos cosméticos**. Editora Senac São Paulo, 2019.

RIBEIRO, A. R.; SILVA, S. S.; REIS, R. L. **Challenges and opportunities on vegetable oils derived systems for biomedical applications**. Biomaterials Advances, v. 134, p. 112720, mar. 2022.

SERRA, J. L. et al. **Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocols, total carotenoids and chemical composition**. Food Research International, v. 116, n. December 2018, p. 12–19, 2019.

SHEN, Yirui et al. **Recent progress in application of molybdenum-based catalysts for epoxidation of alkenes**. Catalysts, v. 9, n. 1, p. 31, 2019.

TENORIO-ALFONSO, A.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M. **A Review of the Sustainable Approaches in the Production of Bio-based Polyurethanes and Their Applications in the Adhesive Field**. Journal of Polymers and the Environment, v. 28, n. 3, p. 749–774, 2020.

UPPAR, R.; DINESHA, P.; KUMAR, S. **A critical review on vegetable oil-based bio-lubricants: preparation, characterization, and challenges**. Environment, Development and Sustainability, 20 set. 2022.

WAI, P. T. et al. **Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products**. RSC Advances, v. 9, n. 65, p. 38119–38136, 2019.

YANG, Jianlei et al. **Synthesis and properties of bioplastics from corn starch and citric acid-epoxidized soybean oil oligomers**. Journal of Materials Research and Technology, v. 20, p. 373-380, 2022.

YEOH, F. H. et al. **Production of Biodegradable Palm Oil-Based Polyurethane as Potential Biomaterial for Biomedical Applications**. Polymers, v. 12, n. 8, p. 1842, 17 ago. 2020.

CAPÍTULO 2

IMOBILIZAÇÃO DE PEROXIDASE DE RAIZ FORTE EM CASCA DE NOZ-PECÃ POR ADSORÇÃO FÍSICA E LIGAÇÃO COVALENTE EM MEIO ORGÂNICO

Data de aceite: 12/11/2022

Ani Caroline Weber

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/8238624023188773>

Cristiano de Aguiar Pereira

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/4370455437960177>

Guilherme Schwingel Henn

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/7398704920001376>

Sabrina Grando Cordeiro

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/2337098282279202>

Daniel Augusto Weber

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/6003642280026432>

Bruna Costa

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/2255574648252180>

Larissa Cima

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/4001302865130586>

Beatriz Fabris Bettanin

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/3787746206567154>

Giovana Schneider

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/4269473693605873>

Jéssica Samara Herek dos Santos

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/8038392775385994>

Elisete Maria de Freitas

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/7345668866571738>

Eduardo Miranda Ethur

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/0536800052883688>

Lucélia Hoehne

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado - Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/1088266827926373>

RESUMO: A noz-pecã é um fruto seco, cultivada no Brasil principalmente na região sul. Em 2020, a produção brasileira de noz-pecã foi de cerca de 4,1 milhões de toneladas, das quais cerca de 50% correspondem à casca do fruto, resultando em um valor considerável de resíduo agroindustrial, que em grande parte dos casos é descartado em aterros devido ao seu baixo valor agregado. Visando o reaproveitamento da casca de noz-pecã (CNP), o presente estudo tem como objetivo avaliar a imobilização de peroxidase de raiz forte (HRP) em casca de noz-pecã (CNP), através de duas metodologias diferentes: adsorção física e ligação covalente. Para isto, empregou-se três granulometrias de CNP diferentes (32, 35 e 100 MESH), sendo a imobilização realizada em meio orgânico (hexano). Para a imobilização por ligação covalente, tratou-se previamente a CNP com NaOH, e ainda avaliou-se a influência da ativação do suporte com glutaraldeído. A fim de verificar o desempenho da imobilização conforme cada tratamento empregado, avaliou-se o rendimento, eficiência e a recuperação da atividade enzimática. Verificou-se que na imobilização por adsorção física, as CNP com granulometria de 35 e 100 MESH apresentaram recuperação de atividade de 115,4% e 124,8%, respectivamente. Para a imobilização por ligação covalente, a CNP/NaOH-100 e CNP/NaOH-G100 apresentaram os melhores resultados, com uma recuperação de 126,7% e 129,7%, respectivamente, indicando um favorecimento da atividade catalítica enzimática provocado pela imobilização. Assim, há um indicativo de que para ambas as metodologias de imobilização empregadas, quanto menor o tamanho da partícula empregada, melhor o desempenho da imobilização. Por fim, pode-se concluir que é possível imobilizar a HRP em CNP em meio orgânico, porém mais estudos envolvendo a avaliação da HRP imobilizada em CNP se fazem necessários para verificar a viabilidade de sua aplicação em grande escala.

PALAVRAS-CHAVE: Casca de noz-pecã; imobilização; peroxidase de raiz forte.

ABSTRACT: Pecan is a dried fruit, cultivated in Brazil mainly in the southern region. In 2020, Brazilian production of pecans was about 4.1 million tons, of which about 50% correspond to the fruit shell, resulting in a considerable amount of agro-industrial waste, which in most cases is discarded in landfills due to its low added value. Aiming at the reuse of pecan nut shell (CNP), the present study aims to evaluate the immobilization of horseradish peroxidase (HRP) in pecan nut shell (CNP), through two different methodologies: physical adsorption and binding covalent. For this, three different CNP granulometries (32, 35 and 100 MESH) were used, and immobilization was carried out in an organic medium (hexane). For the immobilization by covalent bond, the CNP was previously treated with NaOH, and the influence of the activation of the support with glutaraldehyde was also evaluated. In order to verify the immobilization performance according to each treatment used, the yield, efficiency and recovery of enzymatic activity were evaluated. It was found that in the immobilization by physical adsorption, the CNP with granulometry of 35 and 100 MESH showed activity recovery of 115.4% and 124.8%, respectively. For immobilization by covalent bond, CNP/NaOH-100 and CNP/NaOH-G100 presented the best results, with a recovery of 126.7% and 129.7%, respectively, indicating a favoring of the enzymatic catalytic activity caused by the immobilization. Thus, there is an indication that for both methods of immobilization used, the smaller the particle size used, the better the immobilization performance. Finally, it can be concluded that it is possible to immobilize HRP in CNP in an organic medium, but more studies involving the evaluation of HRP immobilized in CNP are necessary to verify the feasibility of its application on a large

scale.

KEYWORDS: Pecan shell; immobilization; horseradish peroxidase.

1 | INTRODUÇÃO

A noz-pecã é um fruto seco de uma planta arbórea conhecida popularmente como nogueira-pecã (*Carya Illinoensis*), pertencente à família das Juglandaceae e nativa do sul do Estado Unidos e norte do México (MACIEL et al., 2020). O cultivo da planta no Brasil começou no início do século XX, trazida por imigrantes estadunidenses que se estabeleceram no estado de São Paulo (ROVANI; WOLLMANN, 2018). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2022), a produção anual brasileira de noz-pecã em 2020 foi de 4,1 milhões de toneladas, sendo o estado do Rio Grande do Sul o maior produtor, seguido pelos estados do Paraná e Santa Catarina.

O processamento industrial da noz-pecã possui elevada geração de resíduos, uma vez que a casca do fruto representa aproximadamente 50,0% da massa total. A casca da noz-pecã (CNP) é composta, em média, por 9,0 a 26,0% de hemicelulose, 30,0 a 33,0% de celulose, 41,0 a 48,3% de lignina e 15,0% de outros compostos, como fenóis, flavonoides e taninos (ENGEL et al, 2020; ANDRADE; PIAZZA; POLLETO, 2021). Comumente, a CNP acaba por ser descartada em aterros, e visando o seu reaproveitamento, pesquisas visando sua empregabilidade no tratamento de água, produção de bioenergia e biocombustível vêm sendo realizadas (MARTÍNEZ-CASILLAS et al, 2019; MUMBACH et al, 2022).

Dentre as inúmeras possibilidades de reaproveitamento de resíduos agroindustriais, está a utilização como suportes para a imobilização enzimática, permitindo benefícios econômicos significativos e uma redução dos problemas de disposição de resíduos (GIRELLI; ASTOLFI; SCUTO, 2020). Comumente, para a empregabilidade de resíduos lignocelulósicos como suportes enzimáticos, faz-se necessária a realização de um pré-tratamento alcalino, cuja a função é a deslignificação, hidrólise incompleta da hemicelulose, descristalização e diminuição da polimerização da celulose, aumento da superfície de contato e da porosidade (THAKUR et al, 2020).

As enzimas são excelentes biocatalisadores naturais, apresentando como principal vantagem a alta seletividade. No entanto, elas podem ser desativadas facilmente por mudanças de temperatura, pH ou presença de determinados íons e solventes orgânicos (ALMULAIKY et al, 2019; SHELDON; BRANDY; BODE, 2020). Logo, uma maneira para diminuir essas desvantagens, é a imobilização enzimática em um substrato inerte, como a CNP, contribuindo para a manutenção da estabilidade e promovendo a reutilização da enzima (XIE et al, 2019; VERMA et al, 2020). Dentre os diferentes tipos de enzimas, a peroxidase de raiz forte (*Horseradish Peroxidase* - HRP) possui destaque por pertencer à classe das oxidoredutases, as quais utilizam comumente uma fonte de peróxido com acceptor de elétrons, catalisando a reação de oxidação em diversos substratos orgânicos

e inorgânicos (HAAS, 2019), sendo empregadas no processamento de alimentos, biossensores, degradação de compostos fenólicos e corantes (EL-NAGGAR et al., 2021).

Diferentes processos de imobilização enzimática podem ser empregadas, como por exemplo, a adsorção física e a ligação covalente (BASSO; SERBAN, 2019). A adsorção física consiste na união entre a molécula enzimática e um suporte inerte por meio de ligações hidrogênio, forças de Van der Waals e interações hidrofóbicas. Para que a imobilização por adsorção seja eficiente, deve-se haver uma afinidade entre a enzima e o suporte, garantida por meio da presença de grupos ativos específicos no suporte (JESIONOWSKI; ZDARTA; KRAJEWSKA, 2014; NGUYEN; KIM, 2017). Na formação de ligações covalentes, a enzima é ligada ao suporte por intermédio de ligações químicas covalentes, comumente estabelecidas entre os aminogrupos primários e o anel fenólico dos aminoácidos constituintes da enzima com os grupos reativos do suporte utilizado. Dentre as vantagens fornecidas pela imobilização covalente está a baixa lixiviação da enzima e melhora da estabilidade enzimática (LIMA et al., 2001; NGUYEN; KIM, 2017; RODRÍGUEZ-RESTREPO; ORREGO, 2020). Comumente, agentes ativadores, como o glutaraldeído, podem ser empregados para a imobilização por ligação covalente, atuando como um espaçador e facilitando a atividade catalítica (ANDRADES et al, 2019).

Desta forma, visando o reaproveitamento da CNP e os benefícios conferidos às enzimas devido a imobilização enzimática, este trabalho tem como objetivo avaliar a imobilização da HRP em CNP através de duas metodologias distintas: adsorção física e ligação covalente, em meio orgânico.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A enzima peroxidase de raiz forte (HRP) (CAS 9003-99-0, 77332, pó liofilizado, 40 kDa, 173 U/mg), glutaraldeído 50% (v/v) e aminopropiltriétoxissilano (APTS) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). O fosfato de sódio dibásico anidro P.A. (Na_2HPO_4) foi adquirido da Vetec Química (RJ, Brasil), o ácido orto-fosfórico (H_3PO_4) 85% P.A. da Nuclear (SP, Brasil), o hidróxido de sódio (NaOH) P.A. da Êxodo Científica (SP, Brasil), o guaiacol ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$) da Neon (SP, Brasil) e o peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2) da Química Moderna (SP, Brasil). A casca de noz-pecã (CNP) foi gentilmente doada pela empresa Nozes Pitol Ltda, localizada em Anta Gorda, Rio Grande do Sul, Brasil.

2.2 Pré-tratamento do suporte orgânico

Primeiramente, a CNP foi coletada junto a empresa cedente, transportada em temperatura ambiente e triturada em liquidificador industrial. Após, a CNP foi lavada com água deionizada e seca a 60 °C até se obter um valor de massa constante. Para a imobilização por adsorção, procedeu-se com a classificação do tamanho de partículas, por

meio de um conjunto de peneiras, separando-se as frações retidas nas peneiras -28 +32 (CNP32), -32 +35 (CNP35) e -80 +100 (CNP100) MESH, visando-se verificar a influência do tamanho de partícula na imobilização.

Para a imobilização por ligação covalente, fez-se o tratamento do suporte conforme metodologia adaptada de Borsoi et al. (2019). Para isto, transferiu-se 20 g de CNP seca para um erlenmeyer, adicionou-se NaOH 10% na proporção 1:20 (CNP:NaOH 10%), aqueceu-se a 50 °C em chapa magnética com agitação mecânica e manteve-se nestas condições por 90 minutos. Transcorrido o tempo necessário, fez-se a lavagem da CNP utilizando-se água deionizada até neutralização do pH e secou-se em estufa a 60 °C por 24 horas. Então, fez-se a classificação granulométrica das partículas de CNP tratadas e secas, coletando-se as frações retidas nas peneiras -28 +32 (CNP/NaOH32), -32 +35 (CNP/NaOH35) e -80 +100 (CNP/NaOH100) MESH.

2.3 Ativação da CNP com glutaraldeído

Para a ativação do suporte com glutaraldeído, utilizou-se a metodologia adaptada de Rigo et al. (2021). Assim, separou-se 1 g de cada suporte (CNP/NaOH32, CNP/NaOH35 e CNP/NaOH100), adicionou-se 10 mL de solução de glutaraldeído 2,5% e agitou-se em chapa magnética à temperatura ambiente por 2 horas. Então, filtrou-se e lavou-se três vezes com água deionizada e secou-se em estufa a 60 °C até a massa constante. Após a ativação com glutaraldeído, os suportes foram denominados de CNP/NaOH-G32, CNP/NaOH-G35 e CNP/NaOH-G100.

2.4 Atividade enzimática

Para a determinação da atividade enzimática seguiu-se a metodologia adaptada de Queiroz et al. (2018), utilizando-se como substrato o guaiacol. Deste modo, em uma cubeta adicionou-se 2,7 mL de tampão fosfato de sódio 0,1 M pH 6,0, 0,1 mL de H₂O₂ 0,01 M, 0,1 mL de guaiacol 0,1 M e 0,1 mL de solução enzimática ou 0,05 g de suporte/enzima imobilizada. A absorvância do tetraguaiacol formado foi verificada após 1 min de reação a 470 nm em Espectrofotômetro de Absorção Molecular na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) (Genesys 10S, Thermo Scientific, USA). Para o branco, substituiu-se a solução enzimática por tampão. Para o cálculo da atividade enzimática, utilizou-se a Equação 1, onde uma unidade de atividade enzimática (U) corresponde a quantidade de enzima necessária para catalisar a transformação de 1 μmol de guaiacol por minuto.

$$\text{Atividade enzimática (U/mL)} = \frac{(Abs(t) - Abs(0)) * V_{total} * 1000}{\epsilon * V_{enzima} * t} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde $Abs(t)$ corresponde à absorvância verificada após 1 minuto, $Abs(0)$ a absorvância no tempo 0, V_{total} ao volume total de solução na cubeta (3 mL), ϵ corresponde ao coeficiente de absorvância molar do guaiacol (26600 L/mol*cm), V_{enzima} corresponde ao volume (mL) de solução enzimática adicionada à cubeta e t ao tempo (min) transcorrido.

2.5 Imobilização enzimática

Para a imobilização enzimática seguiu-se a metodologia proposta por Queiroz et al. (2018) e Rigo et al. (2021), com pequenas modificações. Inicialmente, preparou-se uma solução enzimática em tampão fosfato 0,1 M pH 6,0, com atividade de 4,3 U/mL. Para ambos os métodos de imobilização (adsorção física ou ligação covalente), pesou-se 100 mg de cada suporte, e transferiu-se para diferentes erlenmeyers. A cada erlenmeyer, adicionou-se 9,5 mL de hexano P.A. e agitou-se em chapa magnética por 15 minutos. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de solução enzimática, agitou-se à temperatura ambiente por 3 horas e então, armazenou-se em condição estática por 24 horas a 4 °C. Ao final, filtrou-se o suporte e lavou-se com três alíquotas de 20 mL de hexano. Por fim, os suportes contendo a enzima imobilizada foram postos em um dessecador por 24 horas para remover o excesso de umidade e acondicionados em tubos eppendorf (a 4 °C) até a realização dos demais ensaios.

2.6 Rendimento e eficiência de imobilização

Para a determinação do rendimento e da eficiência de imobilização, seguiu-se a metodologia proposta por Sheldon e Van Pelt (2013). O rendimento da imobilização enzimática descreve a porcentagem da atividade enzimática total da solução de enzima livre que está imobilizada, calculado conforme a Equação 2.

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 * \frac{\text{Atividade imobilizada}}{\text{Atividade inicial}} \quad (\text{Equação 2})$$

A atividade imobilizada foi determinada por meio da verificação da atividade enzimática residual total que permanece na solução enzimática após a imobilização, ou ainda, aquela presente nas soluções remanescentes da imobilização (solução de imobilização e de lavagem), subtraída da atividade inicial total (SHELDON; VAN PELT, 2013).

A eficiência de imobilização descreve a porcentagem da enzima ligada que é observada no imobilizado, ou seja, o percentual de enzima que se manteve ativo e acessível (funcional) após a imobilização (SHELDON; VAN PELT, 2013). Assim, calculou-se a eficiência da imobilização conforme a Equação 3.

$$\text{Eficiência (\%)} = 100 * \frac{\text{Atividade observada}}{\text{Atividade imobilizada}} \quad (\text{Equação 3})$$

2.7 Recuperação da atividade

Segundo Sheldon e Van Pelt (2013), a recuperação da atividade é o rendimento da imobilização multiplicado pela eficiência da imobilização, permitindo ter-se uma ideia do sucesso do processo de imobilização total. Para calcular a recuperação da atividade, utilizou-se a Equação 4.

$$\text{Recuperação da atividade (\%)} = \frac{\text{Atividade observada}}{\text{Atividade inicial}} \quad (\text{Equação 4})$$

2.8 Análise estatística

Os resultados obtidos para cada ensaio foram submetidos à análise de variância (ANOVA) seguido do teste de Tukey com $p < 0,05$, utilizando-se o *software* PAST versão 4.03 (HAMMER, 2020).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Imobilização da HRP em CNP por adsorção física

A influência do tamanho da partícula (32, 35 e 100 MESH) na imobilização de HRP em CNP por adsorção física pode ser visualizada na Figura 1.

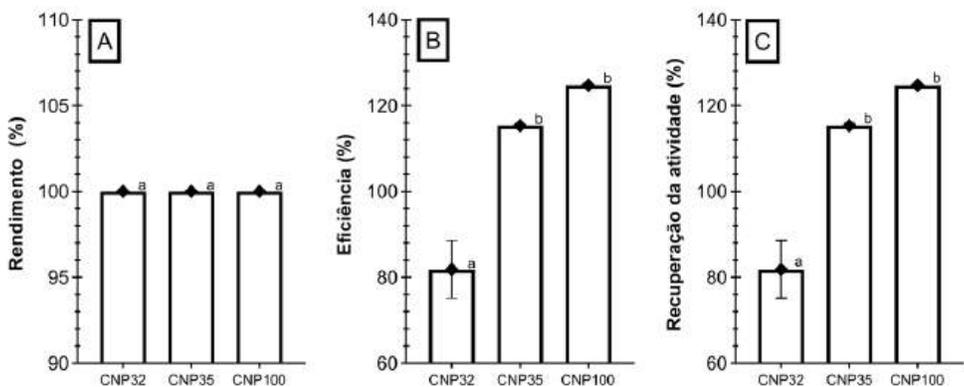


Figura 1 - Rendimento (A), eficiência (B) e recuperação da atividade enzimática (C) da imobilização de HRP em CNP com diferentes tamanhos de partículas por adsorção física

Fonte: Dos autores (2022). Letras minúsculas diferentes para um mesmo parâmetro indicam diferença estatística significativa ($p < 0,05$).

Pela Figura 1, pode-se verificar que as diferentes granulometrias da CNP não influenciaram nos valores de rendimento da imobilização, uma vez que não se verificou diferença estatística significativa entre os tratamentos. Verificou-se também que, para todas as granulometrias, o rendimento foi de 100%, ou seja, toda a enzima fornecida ao sistema foi adsorvida ao suporte. Por outro lado, nota-se que para a eficiência de imobilização, quanto menor o tamanho da partícula, maior o percentual observado. Isto se deve muito provavelmente ao fato de que reduzindo-se o tamanho da partícula, aumenta-se a área superficial de contato, permitindo-se que uma maior quantidade de enzima esteja em contato com o substrato em uma mesma massa do complexo enzima-suporte (CASTRO; MAURER; COLPONI, 2021).

Para a HRP imobilizada em CNP35 e CNP100 verificou-se uma eficiência superior a 100%, de cerca de 115,4% e 124,8%, indicando que a imobilização por adsorção física nestas condições favoreceu a atividade catalítica. A recuperação da atividade enzimática, por sua vez, refletiu os resultados verificados para a eficiência, tendo em vista que para todos os tamanhos de partícula avaliados, o rendimento foi de 100%. O desempenho de imobilização obtido no presente estudo foi superior ao verificado em outros estudos, como os de Queiroz et al. (2018), no qual a eficiência da imobilização de HRP com bagaço de cana-de-açúcar por adsorção física foi de 31,0%, de Hooda e Archita (2018), no qual a recuperação da atividade enzimática da imobilização de HRP em fibra de coco foi de cerca de 66,0% e de Silva et al. (2019), onde a recuperação foi de 72,4% para a imobilização de HRP em goma de caju.

3.2 Imobilização de HRP em CNP por ligação covalente

Na imobilização de HRP por ligação covalente em CNP verificou-se, assim como para a imobilização por adsorção física, altos percentuais de rendimento, eficiência e recuperação da atividade.

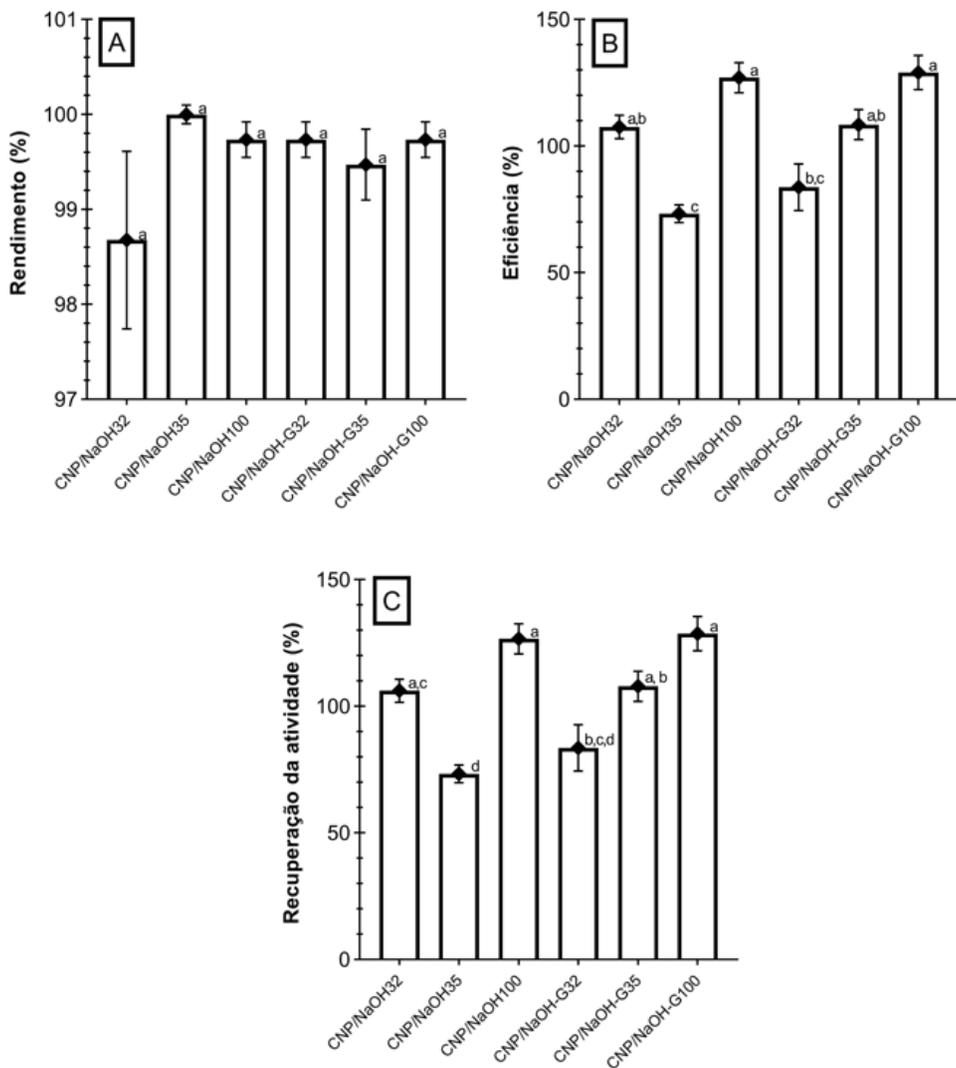


Figura 2 - Rendimento (A), eficiência (B) e recuperação da atividade enzimática (C) da imobilização de HRP em CNP por meio de ligação covalente

Fonte: Dos autores (2022). Letras minúsculas diferentes para um mesmo parâmetro indicam diferença estatística significativa ($p < 0,05$).

Verificou-se que não houve influência significativa dos diferentes tratamentos empregados na CNP com diferentes tamanhos de partículas no rendimento da imobilização (Figura 2A), uma vez que todos os percentuais obtidos apresentaram-se estatisticamente iguais, indicando que havia a presença de sítios de ligação suficientes para que toda a enzima oferecida se ligasse ao suporte.

Para a eficiência de imobilização (Figura 2B), apesar de a CNP com tamanho de partícula de -28 +32 MESH ter resultado em um decréscimo no percentual após a ativação

com glutaraldeído, esta variação não apresentou diferença estatística significativa. Já para os demais tamanhos de partículas, verificou-se um acréscimo na eficiência após a ativação do suporte com glutaraldeído, pois este contribui para uma ligação mais forte entre a enzima e o suporte, além de atuar como um espaçador, podendo facilitar a atividade catalítica (THAKUR et al, 2020). Outro ponto de destaque, foi que o tamanho da partícula influenciou na eficiência de imobilização para a CNP tratada e ativada, sendo o maior percentual obtido para a CNP/NaOH-G100, de 128,7%, havendo um favorecimento da atividade catalítica. Para a recuperação da atividade (Figura 2C), observou-se o mesmo perfil verificado para a eficiência, resultado este esperado, tendo em vista que para o rendimento não houve diferença estatística significativa entre os percentuais obtidos.

Quando comparados os resultados obtidos no presente estudo a outros estudos nos quais avaliou-se a imobilização de HRP por ligação covalente em resíduos agroindustriais, verifica-se que a CNP demonstra-se como uma alternativa promissora, uma vez que apresentou resultados superiores aos obtidos por Silva (2019) na imobilização de HRP por ligação covalente em goma de caju, onde obteve-se uma recuperação da atividade de 93,1%, aos de Hooda e Archita, que obtiveram uma recuperação de 89,0% para a imobilização em fibra de coco e aos de Queiroz et al. (2018), onde obteve-se uma eficiência enzimática de 35,0% para a imobilização de HRP em bagaço de cana-de-açúcar.

4 | CONCLUSÃO

A CNP mostrou-se como um resíduo agroindustrial com alto potencial para servir como suporte para imobilização de HRP, visto que obteve-se altos percentuais de recuperação da atividade enzimática quando comparado a outros resíduos agroindustriais encontrados na literatura. A imobilização por ligação covalente da CNP/NaOH-G100 apresentou os melhores resultados, com uma recuperação da atividade de 128,7%, seguida da CNP/NaOH, com uma recuperação de 126,7%. Entretanto, a imobilização por adsorção da CNP100 apresentou recuperação da atividade de 124,8%, demonstrando-se que ambas as formas de imobilização utilizando-se a CNP com granulometria de 100 MESH apresentam bom desempenho. Pode-se notar que, em geral, a granulometria da CNP demonstrou influenciar principalmente na eficiência de imobilização, e conseqüentemente, na recuperação da atividade. Ressalta-se que faz-se necessária a realização de mais estudos acerca da imobilização de HRP em CNP para verificação de sua viabilidade de aplicação em grande escala, uma vez que o comportamento da enzima imobilizada em diferentes condições de pH, temperatura, ciclos de reuso, dentre outros, devem ser avaliados.

REFERÊNCIAS

- ALMULAIKY, Y. Q.; EL-SHISHTAWY, R.; ALDHARI, M.; MOHAMED, S. A.; AFIFI, M.; ABDULAAL, W. H.; MAHYOUB, J. A. Amidrazone modified acrylic fabric activated with cyanuric chloride: A novel and support for horseradish peroxidase immobilization and phenol removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 140, n. 1, p. 949-958, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.179>. Acesso em: 20 ago. 2022.
- ANDRADE, M. P.; PIAZZA, D.; POLETTO, M. Pecan nutshell: morphological, chemical, and thermal characterization. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 13, p. 2229-2238, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.106>. Acesso em: 20 ago. 2022.
- ANDRADES, D.; GRAEBIN, N. G.; KADOWAKI, M. K.; AYUB, M. A. Z.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; RODRIGUES, R. C. Immobilization and stabilization of different B-glucosidases using the glutaraldehyde chemistry: optimal protocol depends on the enzyme. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 672-678, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.057>. Acesso em: 26 ago. 2022.
- BASSO, A.; SERBAN, S. Industrial applications of immobilized enzymes-A review. **Molecular Catalysis**, v. 479, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110607>. Acesso em 26 ago. 2022.
- BORSOI, C.; HANSEN, B.; GEMMER, R. E.; DAHLEM JÚNIOR, M. A.; FRANCISQUETTI, E. L.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C.; CATTO, A. L. Effect of different surface treatments on polypropylene composites reinforced with yerba mate fibers: physical, mechanical, chemical, and morphological properties. **Journal of Applied Polymer**, v. 138, n. 45, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.51350>. Acesso em: 01 set. 2022.
- CASTRO, L. E. N.; MAURER, F.; COLPINI, L. M. S. Estudo da aplicação de bagaço de malte com adsorvente para remoção de óleo lubrificante em meio aquoso. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 12, p. 120522- 120527, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv7n12-698>. Acesso em: 04 set. 2022.
- EL-NAGGAR, M. E.; ABDEL-ATY, A. M.; WASSEL, A. R.; ELARABY, N. M.; MOHAMED, S. A. Immobilization of horseradish peroxidase on cationic microporus starch: Physico-bio-chemical characterization and removal of phenolic compounds. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 181, p. 734-742, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.171>. Acesso em: 20 ago. 2022.
- ENGEL, J. B.; GINITY, M. M.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C.; SPADA, J. C. Reuse of Different Agroindustrial Wastes: Pinhão and Pecan Nutshells Incorporated into Biocomposites Using Thermocompression. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 5, p. 1431-1440, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01696-w>. Acesso em: 26 ago. 2022.
- GIRELLI, A. M.; ASTOLFI, M. L.; SCUTO, F. R. Agro-industrial wastes as potential carriers for enzyme immobilization: A review. **Chemosphere**, v. 244, n. 125368, p. 1-12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125368>. Acesso em: 02 ago. 2022.
- HAAS, A; VAZ, C; KEMPKA, A. P. Extração e purificação de peroxidases de vegetais: uma Revisão. **Periódico Tchê Química**, v. 16, n. 31, p. 692-703, 2019. Disponível em: <https://journals.indexcopernicus.com/api/file/viewByFileId/898810.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2022.
- HAMMER, O. **PAST: Paleontological statistics software package**. 2020

HOODA, V.; ARCHITA. Enzyme loaded chitosan/ coconut fibre/ zinc oxide nanoparticles strip for polyamine determination. **Food Chemistry**, v. 239, p. 1100-1109, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.057>. Acesso em: 28 ago. 2022.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. **Produção de Noz**. 2022 Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/noz/br>. Acesso em: 26 ago. 2022.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial: processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo, Editora Blucher Ltda, v. 3, 2001.

MACIEL, L. G.; RIBEIRO, F. L.; TEIXEIRA, G. L.; MOLOGNONI, L.; SANTOS, J. N.; NUNES, I. L.; BLOCK, J. M. The potential of the pecan nut cake as an ingredient for the food industry. **Food Research International**, v. 127, p. 1-10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108718>. Acesso em: 20 ago. 2022.

MARTÍNEZ-CASILLAS, D. C.; MASCORRO-GUTIÉRREZ, I.; ARREOLA-RAMOS, C. E.; VILLAFÁN-VIDALES, H. I.; ARANCIBIA-BULNES, C. A.; RAMOS-SÁNCHEZ, V. H.; CUENTAS-GALLEGOS, A. K. A sustainable approach to produce activated carbons from pecan nutshell waste for environmentally friendly supercapacitors. **Carbon**, v. 148, p. 403-412, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.017>. Acesso em: 26 ago. 2022.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G.; DOMENICO, M. D.; ARIAS, S.; PACHECO, J. G. A.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Prospecting pecan nutshell pyrolysis as a source of bioenergy and bio-based chemicals using multicomponent kinetic modeling, thermodynamic parameters estimation, and py-GC/MS analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 152, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111753>. Acesso em 20 ago. 2022.

NGUYEN, H. H.; KIM, M. An Overview of Techniques in Enzyme Immobilization. **Applied Science and Convergence Technology**, v. 26, n. 6, p. 157–163, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5757/ASCT.2017.26.6.157>. Acesso em: 04 set. 2022.

QUEIROZ, M. L. B.; CONCEIÇÃO, K. C.; MELO, M. N.; SÁNCHEZ, O. C.; ALVAREZ, H. M.; SOARES, C. M. F.; FRICKS, A. T. Imobilização de peroxidase de raiz forte em bagaço de cana-de-açúcar. **Quim Nova**, v. 41, n. 9, p. 1019-1024, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170279>. Acesso em 20 ago. 2022.

RIGO, D.; SANTOS, P. N. A.; FISCHER, B.; VENDRUSCOLO, M. D.; FERNANDES, I. A.; FRICKS, A. T.; DALLAGO, R. M.; ZENI, J. Covalent immobilization of lipase in residual yerba mate stick (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.). **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 14564-14579, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.33263/BRIAC116.1456414579>. Acesso em: 30 ago. 2022.

RODRÍGUEZ-RESTREPO, Y. A.; ORREGO, C. E. Immobilization of enzymes and cells on lignocellulosic materials. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 787–806, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00988-w>. Acesso em: 04 set. 2022.

ROVANI, F. F. M.; WOLLMANN, C. A. Análise sazonal e anual dos requisitos climáticos do cultivo da noqueira pecã (*Carya illinoensis*) no Rio Grande do Sul. **Geosp- Espaço e Tempo**, v. 22, n. 1, p. 191-209, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/issn.2179-0892.geosp.2018.122043>. Acesso em: 20 ago. 2022.

SHELDON R. A.; BRADY, D.; BODE, M. L. The hitchhiker's guide to biocatalysis recent advances in the use of enzymes in organic synthesis. **Chem. Sci.**, v. 11, p. 2587-2605, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9SC05746C>. Acesso em: 26 ago. 2022.

SHELDON, R. A.; VAN PELT, S. Enzyme immobilization in biocatalysis: why, what and how. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 15, p. 6223-6235. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3CS60075K>. Acesso em: 31 ago. 2022.

SILVA, T. M.; BORGES, L. L.; SOUZA, E. R. B.; CARAMORI, S. S. Synthesis of immobilized biocatalysts for wastewater decontamination. **Polímeros**, v. 29, n. 4, p. 1-8, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.08918>. Acesso em 29 ago. 2022.

THAKUR, V.; SHARMA, E.; GULERIA, A.; SANGAR, S.; SINGH, K. Modification and management of lignocellulosic waste as an ecofriendly biosorbent for the application of heavy metal ions sorption. **Materials Today: Proceedings**, v. 32, n. 4, p. 608-619, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.756>. Acesso em: 26 ago. 2022.

VERMA, M. L.; KUMAR, S.; DAS, A.; RANDHAWA, J. S.; CHAMUNDEESWARI, M. Chitin and chitosan-based support materials for enzyme immobilization and biotechnological applications. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 315-323, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00942-5>. Acesso em 26 ago. 2022.

XIE, X.; LUO, P.; HAN, J.; CHEN, T.; WANG, Y.; CAI, Y.; LIU, Q. Horseradish peroxidase immobilized on the magnetic composite microspherula for high catalytic ability and operational stability. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 122, p. 26-35, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2018.12.007>. Acesso em: 20 ago. 2022.

REAÇÃO DE BIOTRANSFORMAÇÃO DE FUNGOS ENDOFÍTICOS, UTILIZANDO O FUNGO *Aspergillus flavus*: EM BUSCA DE SUBSTÂNCIAS BIOATIVAS

Data de submissão: 07/09/2022

Data de aceite: 12/11/2022

Renan Arruda da Costa

Universidade Federal do Pará, Faculdade
de Química, Curso de Licenciatura em
Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/6125549475003968>

Marivaldo José Costa Corrêa

Universidade Federal do Pará, Programa
de Pós-graduação em Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/3604276222907354>

RESUMO: A Amazônia é a maior floresta tropical do mundo e se destaca por ter a maior diversidade de plantas e microrganismos, entre eles os fungos de enorme potencial para a obtenção de novos produtos. Os fungos endofíticos são vistos como promissores para várias áreas, como a medicinal, química, farmacêutica, biotecnológica, entre outras, devido à descoberta de muitas e novas substâncias bioativas. Em paralelo a isso, a necessidade de atender a uma grande demanda por novos compostos permite o estudo desses microrganismos, com o intuito de descobrir novas classes químicas com atividades bioativas. O presente

trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de biotransformação do fungo endofítico *Aspergillus flavus* frente às chalconas sintéticas e acetofenona. No primeiro momento, foi feita a escolha e reativação do fungo *A. flavus* isolado. Em seguida, foi feita a síntese das chalconas, as quais foram confirmadas pelos seus espectros de RMN ¹H, e foram submetidas a biotransformação. Após isso, foram obtidos os extratos reacionais, os quais também foram submetidos a análise por RMN ¹H, sendo comparados com os espectros das chalconas de partida. Foi visto que o fungo mostrou a capacidade de biorredução da dupla ligação α,β -carbonilada das chalconas: (2E) - 1,3 - difenil - prop - 2 - en - 1 - ona (**S1**), (2E) - 1 - fenil - 3 - (3,4,5 - trimetóxi - fenil) - prop - 2 - en - 1 - ona (**S2**) e (2E)-1-(4-metoxifenil)-3-(2,3,4-trimetoxifenil)-prop-2-en-1-ona (**S3**), o que resultou nas respectivas dihidrochalconas: 1,3-difenil-propan-1-ona (**S4**), 3-(3,4,5-trimetóxi-fenil)-1-fenilpropan-1-ona (**S5**), 3-(2,3,4-trimetóxi-fenil)-1-(4-metoxifenil)-propan-1-ona (**S6**); todas confirmadas pelos seus devidos espectros de RMN ¹H. Além disso, o endófito foi capaz de modificar o substrato acetofenona e formar o álcool feniletan-1-ol. Por fim, os

resultados mostram a eficiência do microrganismo nas reações de biotransformação e a importância da continuidade da pesquisa.

PALAVRAS-CHAVE: Biotransformação; *Aspergillus flavus*; Fungos Endofíticos.

BIOTRANSFORMATION REACTION OF ENDOPHYTIC FUNGI, USING THE FUNGUS *Aspergillus flavus*: IN SEARCH OF BIOACTIVE SUBSTANCES

ABSTRACT: The Amazon is the largest tropical forest in the world and stands out for having the greatest diversity of plants and microorganisms, including fungi with enormous potential for obtaining new products. Endophytic fungi are seen as promising for several areas, such as medicinal, chemical, pharmaceutical, biotechnology, among others, due to the discovery of many new bioactive substances. In parallel to this, the need to meet a great demand for new compounds allows the study of these microorganisms, in order to discover new chemical classes with bioactive activities. The present work aims to evaluate the biotransformation potential of the endophytic fungus *Aspergillus flavus* against synthetic chalcones and acetophenone. In the first moment, the choice and reactivation of the isolated *A. flavus* fungus was carried out. Then, the synthesis of the chalcones was performed, which were confirmed by their ¹H NMR spectra, and were subjected to biotransformation. After that, the reaction extracts were obtained, which were also subjected to analysis by ¹H NMR, being compared with the spectra of the starting chalcones. It was seen that the fungus showed the ability to bioreducing the α,β -carbonylated double bond of chalcones: (2E)-1,3-diphenyl-prop-2-en-1-one (**S1**), (2E)-1-phenyl-3-(3,4,5-trimethoxy-phenyl)-prop-2-en-1-one (**S2**) and (2E)-1-(4-methoxyphenyl)-3-(2,3,4-trimethoxyphenyl)-prop-2-en-1-one (**S3**), which resulted in the respective dihydrochalcones: 1,3-diphenyl-propan-1-one (**S4**), 3-(3,4,5-trimethoxy-phenyl)-1-phenylpropan-1-one (**S5**), 3-(2,3,4-trimethoxyphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-propan-1-one (**S6**); all confirmed by their appropriate ¹H NMR spectra. Furthermore, the endophyte was able to modify the acetophenone substrate and form the phenylethan-1-ol alcohol. Finally, the results show the efficiency of the microorganism in the biotransformation reactions and the importance of the continuity of the research.

KEYWORDS: Biotransformation; *Aspergillus flavus*; Endophytic Fungi.

1 | INTRODUÇÃO

Os fungos endofíticos são seres que vivem no interior de diversos tecidos vegetais, como folhas, frutos, sementes, caules e raízes. Um ponto interessante é que essa relação de simbiose entre a planta e o fungo endofítico não causa nenhum efeito adverso ou doença visíveis. Pelo contrário, esses seres naturais auxiliam positivamente nas atividades fisiológicas do vegetal, promovendo uma melhor assimilação de nutrientes, proteção antimicrobiana e de herbívoros e, consecutivamente, o crescimento da mesma e, em troca, a planta hospedeira contribui fornecendo um habitat e nutrientes ao fungo (El-sayed et al., 2022).

Esses microrganismos são considerados como uma relevante fonte de descoberta e diversidade de produtos naturais bioativos, tanto já conhecidos, como novos, com

grandes aplicações na agricultura, medicina e indústria. Tais compostos quando isolados e elucidados podem ser classificados como alcalóides, derivados de isocumarina, esteróides, flavonóides, fenóis, ligninas, terpenóides, xantonas, entre outros, que podem ser amplamente explorados no comércio, como antioxidantes, antibióticos, antivirais, antiprotozoários, antidiabéticos, antimicrobianos, antimaláricos, anticancerígenos, inseticidas, imunossupressores (Habisukan; Zheng et al., 2021).

Vale a pena ressaltar que a possibilidade de encontrar novos e inéditos metabólitos secundários bioativos advindos de fungos simbiotes é muito alta. Este cenário é devido, principalmente, à grande diversidade de espécies de fungos endofíticos, pouco exploradas, e pela produção de vastas substâncias bioativas, as quais podem ter atividades farmacológicas iguais ou próximas àquelas identificadas nas plantas hospedeiras. Portanto, o estudo dos endófitos é uma excelente estratégia para a obtenção de substâncias de alto poder bioativo (Patil, 2016).

Assim, as reações de biotransformações são importantes para auxiliar na busca de compostos bioativos, exibindo um processo biológico pelo qual um composto químico (substratos naturais e sintéticos) sofre alterações químicas ou estruturais, em geral, ocasionadas por enzimas celulares; que promovem reações de difícil obtenção na síntese orgânica convencional (Mohammadipeyhani, 2022). Logo, uma determinada substância é modificada — com ocorrência de transformação em grupos funcionais com ou sem degradação do esqueleto carbônico — e resultando na formação de novos produtos úteis (Muffler, 2011).

O emprego de enzimas é uma excelente alternativa devido à grande diversidade de espécies e quantidade na natureza. A aplicação dessas enzimas, como as de microrganismos, como biocatalisadores, mostra-se vantajosa, já que são de origem natural e quase sempre sem toxicidade, sendo estes fatos indispensáveis para a proteção do meio ambiente (Choudhary et al., 2021). Dessa maneira, as enzimas derivadas de fungos se tornam atrativas para o estudo e utilização nos mais diversos segmentos antrópicos (Gao et al., 2022).

A aplicação dos processos de biotransformação, em especial, utilizando como catalisadores os fungos, mostram-se promissora, com obtenção direta de compostos de alto potencial bioativo, melhoria das propriedades farmacológicas e diversificação química das estruturas. (Delius et al., 2022). Um dos estudos mais descritos na literatura é a obtenção de esteróides por biotransformações, devido à sua importância medicinal, já que se apresentam como um potencial anti-inflamatório, como a biotransformação da progesterona por meio de um fungo endofítico, sendo obtida a cortisona (Oliveira, 2012; Perkins et al., 2016).

Todavia, outras espécies químicas podem ser usadas como substratos em reações de biotransformação, como as chalconas. As chalconas são precursoras dos flavonoides caracterizadas pelo sistema α,β -insaturado da carbonila. Essas substâncias

são amplamente distribuídas nas plantas e seus constituintes, como caules, frutas, raízes, flores e sementes, e em grãos, chás, vinhos, presentes no consumo regular do ser humano. Devido a seu esqueleto conjugado, essas cetonas são capazes de exibir uma coloração amarelada nas pétalas de flores de algumas espécies vegetais, o que confirma sua presença nessas plantas (Ferreira et al., 2018; Nowakowska, 2007).

Essas moléculas e seus derivados tem despertado grande interesse na indústria, principalmente a química e farmacológica. A classe das chalconas possui diversas descrições de atividade biológica, como antituberculose, anti-inflamatória, antioxidante, anticonvulsivante, antibacteriano, entre outros, por exemplo. Tais potenciais são vistos tanto em chalconas naturais como nos seus análogos sintéticos, sendo estes responsáveis pelo acelerado progresso da descoberta e produção de novos compostos bioativos de diferentes padrões estruturais (Ghirga, 2021).

Diante disso, buscou-se a obtenção de substâncias bioativas com os mais diversos potenciais para aplicações futuras por meio de reações de biotransformação, utilizando o fungo *Aspergillus flavus*. Devido aos seus potenciais, foram usadas como substratos orgânicos as chalconas de origem sintética: (2E)-1,3-difenil-prop-2-en-1-ona (**S1**), (2E)-1-fenil-3-(3,4,5-trimetóxi-fenil)-prop-2-en-1-ona (**S2**), (2E)-1-(4-metoxifenil)-3-(2,3,4-trimetoxifenil)-prop-2-en-1-ona (**S3**) e a cetona aromática acetofenona, adquirida comercialmente. Em paralelo a isso, este trabalho tem o interesse em contribuir para o conhecimento da diversidade e do potencial químico e biológico dos microrganismos do bioma amazônico, como também no estudo de chalconas e aumento da diversidade química.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reativação do fungo *Aspergillus flavus*

O fungo *Aspergillus flavus* foi selecionado para o desenvolvimento das reações de biotransformação deste trabalho e já se encontrava isolado em água estéril, localizado em laboratório. Para a reativação foram retirados pequenos fragmentos do fungo *A. flavus* e foram transferidos para uma placa de Petri contendo meio Sabouraud (composição: 10 g de peptona de carne, 20 g de D-glicose anidra, 20 g de Ágar e 1 g de cloranfenicol, para um 1 L de água destilada). Em seguida, a placa foi colocada em estufa incubadora para o crescimento da cultura e desenvolvimento das hifas por 24h a 30°C.

2.2 Obtenção das chalconas sintéticas

Para a síntese das chalconas **S1**, **S2** e **S3** foi utilizado um balão de fundo chato e boca esmerilhada (125 mL), o qual foi colocado em banho de gelo. Em seguida, foram adicionados respectivamente: 15 mL de EtOH, a cetona, 15 mL de solução de NaOH 10% e o aldeído de escolha, com excesso de 10%; onde a cetona e o aldeído utilizados foram

diferentes para cada chalcona sintetizada. A mistura de reação foi mantida em agitação magnética à 40°C por 40 minutos. Posteriormente, foi resfriada e deixada em freezer durante 48h. Após esse período foi feita uma filtração a vácuo. O produto obtido foi recristalizado em metanol.

A chalcona **S1** foi sintetizada utilizando acetofenona (1,2 g) e benzaldeído (1,1 g), como materiais de partida. Já, a chalcona **S2** foi sintetizada utilizando acetofenona (1,3 g) e 3,4,5-trimetoxibenzaldeído (2,3 g). Por fim, a substância **S3** foi sintetizada utilizando os compostos 4-metoxi-acetofenona (1,6 g) e 2,3,4-trimetoxibenzaldeído (2,3 g). Os dados obtidos de RMN ¹H das substâncias estão de acordo com os dados da literatura, confirmando-as.

2.3 Biotransformação

No primeiro momento, em 7 frascos de Erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se 250 mL do meio de cultura Sabouraud, o qual foi reduzido a fonte de carbono em 50%, onde foram autoclavados a 121°C durante 15 minutos, e 1,0 g/L de cloranfenicol. Em seguida, o fungo *A. flavus* foi retirado da placa de Petri e o inóculo foi transferido para cinco frascos, de forma asséptica. Após isso, foram adicionados os substratos, sendo 50 mg das chalconas, que foram dissolvidas em 0,5 mL de DMSO, e 50 µL de acetofenona, em cinco frascos de Erlenmeyer. Desta forma, a distribuição dos frascos ficou da seguinte maneira: Três frascos ficaram para controle onde (um ficou somente com o meio, outro com meio mais substrato e o último ficou com meio e fungo), e quatro ficaram com meio, fungo e substrato (meio reacional). Todos os frascos com o sistema reacional e os de controle ficaram sob agitação no shaker orbital (160 rpm, 30 °C), por um período de dez dias.

Depois, o material foi filtrado, obtendo-se o filtrado e o micélio. O filtrado foi submetido à partição líquido-líquido com acetato de etila e ao micélio foi acrescentado metanol e, após cinco horas, foram filtrados e concentrados, assim obtendo-se os extratos reacionais da biotransformação, levados para análise em RMN ¹H. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Por fim, o parâmetro utilizado para atestar a ocorrência ou não do processo de biotransformação consistiu na comparação entre os espectros de RMN ¹H dos produtos obtidos com os espectros dos substratos testados.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas reações de biotransformação indicaram que a chalcona **S1** sofreu biorredução por *A. flavus*, confirmada por RMN ¹H e forneceu como produto a dihidrochalcona 1,3-difenil-propan-1-ona (**S4**), com rendimento de 70%. A figura 5 mostra a reação de biotransformação da chalcona **S1** por *A. flavus*.

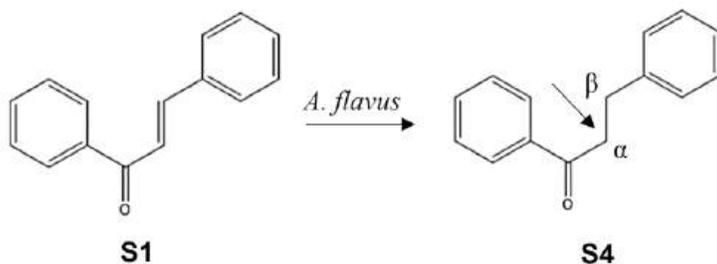


Figura 5. Reação de biotransformação da chalcona **S1**.

O extrato obtido foi analisado por RMN ^1H , onde se verificou a formação do produto. No espectro de **S4** em mistura com **S1** é observado o aparecimento de sinais referentes aos hidrogênios metilênicos em δ_{H} 3,10 (t , $J = 7,2$ Hz, 2H) e δ_{H} 3,30 (t , $J = 7,02$ Hz, 2H). As figuras 6 e 7 mostram os espectros de **S1** e do extrato reacional de **S4** em mistura com **S1**.

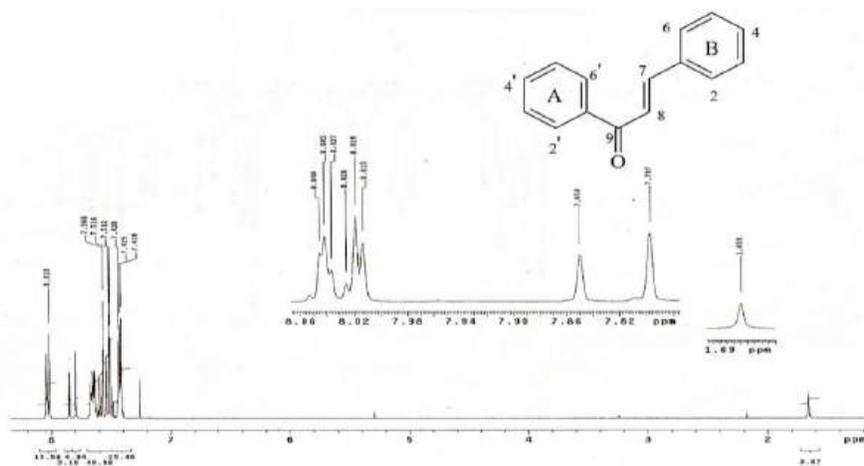


Figura 6. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de **S1**.

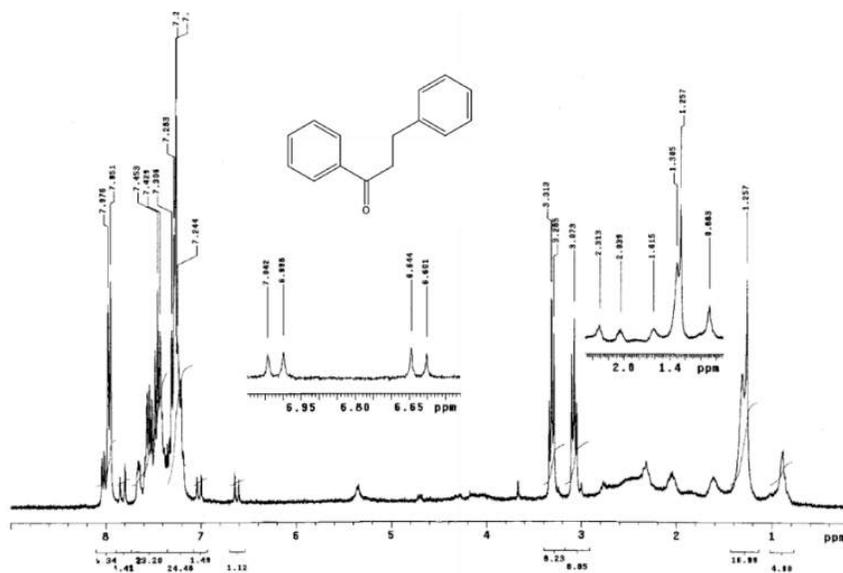


Figura 7. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de **S4** em mistura com **S1**.

Na reação de biotransformação de **S2** foi observada a biorredução da dupla $\text{C}=\text{C}$ do sistema α,β -insaturado, como é representada na figura 8. A análise se deu pela comparação entre o espectro de RMN ^1H de **S2** e o espectro da substância 3-(3,4,5-trimetóxi-fenil)-1-fenilpropan-1-ona (**S5**) obtida, mostrados nas figuras 8 e 9. Foram observados sinais referentes aos hidrogênios metilênicos benzílicos $\text{H}-\beta$ em δ_{H} 3,01 (t , 2H, $J = 7,5$ Hz), aos hidrogênios α -carbonilados $\text{H}-\alpha$ em δ_{H} 3,31 (t , 2H, $J = 7,5$ Hz) e dd em δ_{H} 7,40 e δ_{H} 7,60 referentes aos sinais dos hidrogênios H-8 e H-7 da chalcona **S2**. Assim, os sinais de RMN ^1H confirmam a reação e obtenção de **S5** pelo fungo *A. flavus*, com rendimento de 39%.

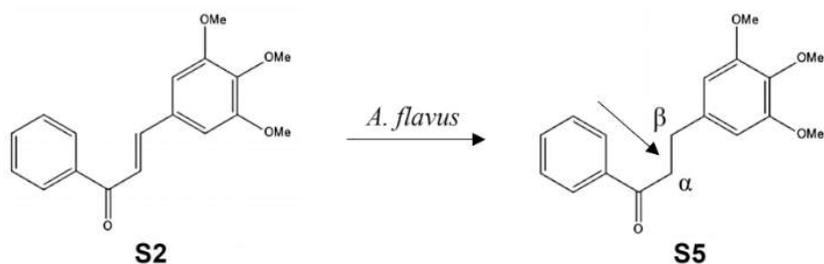


Figura 8. Reação de biotransformação da chalcona **S2**.

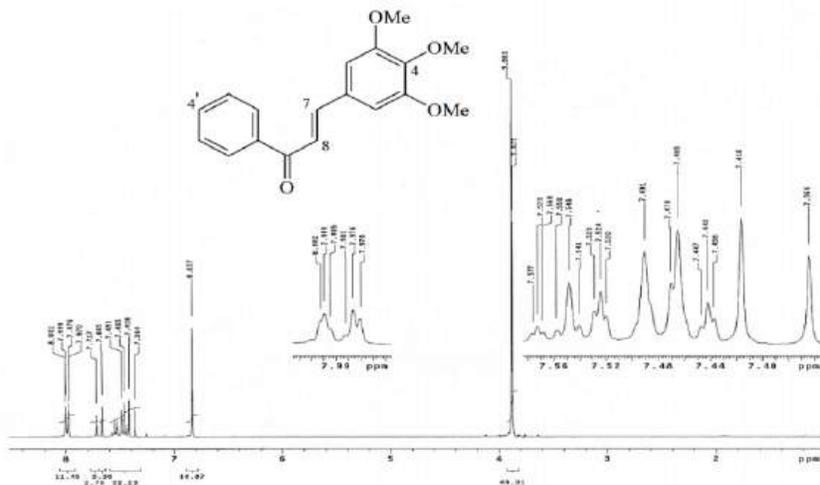


Figura 9. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) de S2.

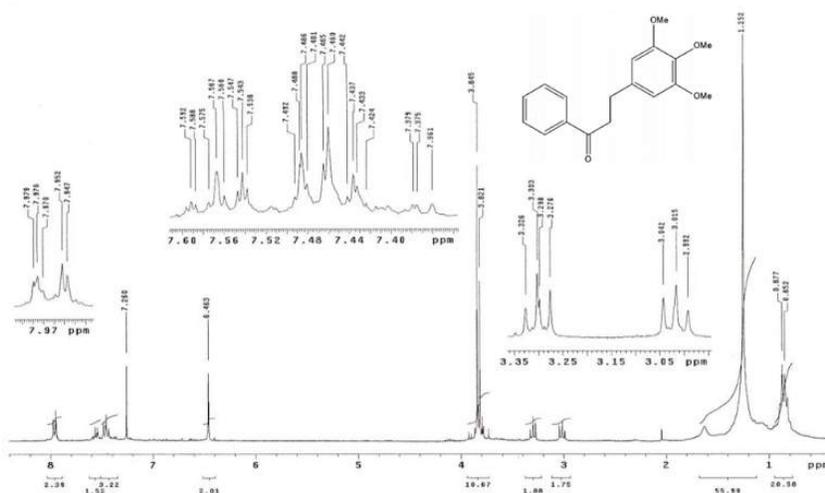


Figura 10. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) de S5 em mistura com S2.

A chalcona S3 também foi utilizada em biotransformação, onde houve a modificação estrutural do substrato provocada pelo fungo, como mostra o esquema da figura 11 a seguir, obtendo a dihidrochalcona 3-(2,3,4-trimetóxi-fenil)-1-(4-metoxifenil)-propan-1-ona (S6), com rendimento de 18%.

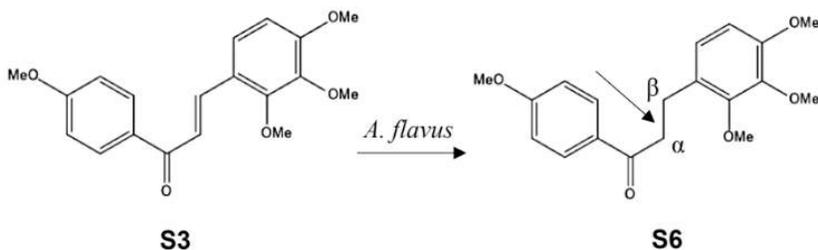


Figura 11. Reação de biotransformação da chalcona **S3**.

A substância foi confirmada pela comparação entre os espectros de RMN ^1H da chalcona de partida (**S3**) e o produto final (**S6**), mostrados na figura 12 e 13, onde são observados sinais referentes aos hidrogênios metilênicos benzílicos H- β em δ_{H} 2,96 (*t*, 2H, $J = 8,4$ Hz), aos hidrogênios α -carbonilados H- α em δ_{H} 3,18 (*t*, 2H, $J = 8,4$ Hz) e a presença de *dd* em δ_{H} 7,97 e δ_{H} 7,56 são referentes aos sinais dos hidrogênios H-7 e H-8 da chalcona **S3**.

Como observado, o rendimento das reações de biorreduções diminuem à medida que as chalconas de partida vão sendo substituídas por grupos de metóxilas (OCH_3), o que pode ser explicado por efeitos estéricos e eletrônicos provocados pelos substituintes.

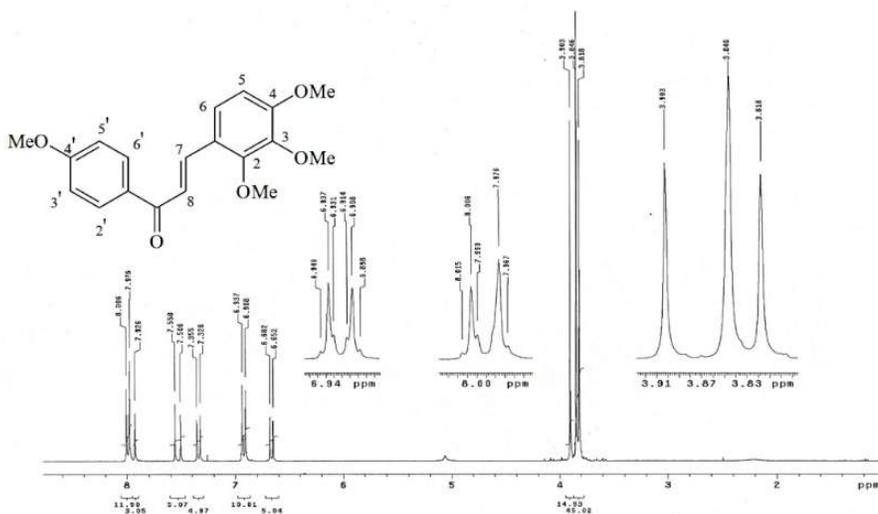


Figura 12. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de **S3**.

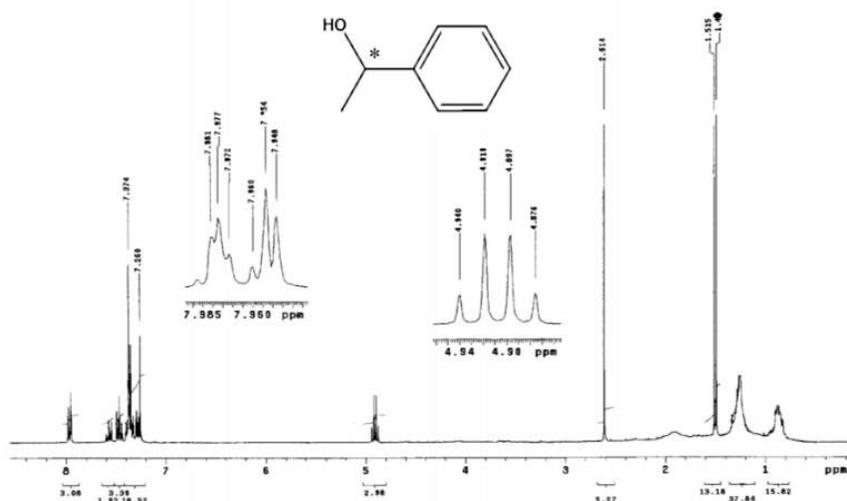


Figura 15. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) de feniletan-1-ol.

4 | CONCLUSÃO

De acordo com o estudo realizado sobre as reações de biotransformação utilizando o fungo *Aspergillus flavus*, de excelente desenvolvimento, foi possível verificar a capacidade de biorredução da dupla ligação α,β -carbonilada das chalconas **S1**, **S2** e **S3**, o que resultou nas respectivas dihidrochalconas **S4**, **S5** e **S6**; confirmadas pelos seus devidos espectros de RMN ¹H. Já, o endófito frente a acetofenona foi capaz de modificar o substrato e formar o feniletan-1-ol, também confirmado por RMN ¹H.

A utilização de *Aspergillus flavus* nas biotransformações de chalconas evidenciou a redução da dupla ligação entre os carbonos C- α e C- β das chalconas de partida, indicando um caminho seguro para a obtenção de dihidrochalconas, evitando a utilização de solventes nocivos à saúde e ao ambiente e também o uso de catalisadores, normalmente de valores econômicos elevados. Por outro lado, não foram observadas modificações nas ligações da carbonila do sistema α - β -insaturado, fato que pode ser explicado pela diferença de energia de ligação de C=C e de C=O, o que pode fazer a ruptura da ligação C=C ser mais favorável. Por fim, foi observado que à medida que as chalconas são substituídas por grupos metoxilas, o rendimento da biorredução é baixo, o que pode ser explicado pela dificuldade da assimilação destas substâncias pelo fungo, provavelmente devido à efeitos tanto estéricos, quanto eletrônicos provocados por esses substituintes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFPA, CAPES e ao CNPq pelo apoio na execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

- CHOUHDHARY M.; GUPTA, S.; DHAR, M. K.; KAUL, S. **Endophytic Fungi-Mediated Biocatalysis and Biotransformations Paving the Way Toward Green Chemistry**. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. v. 9, n. 664705, 2021.
- DELIUS, J.; EMMERICH, M.; ÖZYURT, V.; HAMSCHER, G. **Biotransformation of Tetracyclines by Fungi: Challenges and Future Research Perspectives**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 70, n. 5, p. 1454-1460, 2022.
- EL-SAYED, E. et al. **Bioprospecting endophytic fungi for bioactive metabolites and use of irradiation to improve their bioactivities**. *AMB Express*, v. 12, n. 46, 2022.
- FERREIRA, M. K. A. et al. **Potencial Farmacológico de Chalconas: Uma Breve Revisão**. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 5, p. 1455-1473, 2018.
- GAO, Y. et al. **Immobilized fungal enzymes: Innovations and potential applications in biodegradation and biosynthesis**. *Biotechnology Advances*. v. 57, n. 107936, 2022.
- GHIRGA, Francesca et al. **A unique high-diversity natural product collection as a reservoir of new therapeutic leads**. *Organic Chemistry Frontiers*, v. 8, n. 5, p. 996-1025, 2021.
- HABISUKAN, U.; ELFITA, E.; WIDJAJANTI, H.; WIDJAJANTI, H.; SETIAWAN, A. **Secondary metabolite and antioxidant activity of Endophytic Fungi isolated from *Syzygium aqueum* Leaves Stalk**. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. v. 12, n. 6, p. 7584-7595, 2021.
- MOHAMMADIPEYHANI, H. et al. **Expanding biochemical knowledge and illuminating metabolic dark matter with ATLASx**. *Nature communications*, v. 13, n. 1, p. 1-12, 2022.
- MUFFLER, K. et al. **Biotransformation of triterpenes**. *Process Biochemistry*, v. 46, n. 1, p. 1-15, 2011.
- NOWAKOWSKA, Z. **A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones**. *Eur. J. Med. Chem.*, v. 42, p. 125-137, 2007.
- OLIVEIRA, K. B.; OLIVEIRA, B. H. **Obtenção de substâncias bioativas através da biotransformação de produtos naturais**. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2012.
- PATIL, R. H.; PATIL, M. P.; MAHESHWARI, V. L. **Bioactive secondary metabolites from endophytic fungi: a review of biotechnological production and their potential applications**. *Studies in natural products chemistry*, v. 49, p. 189-205, 2016.
- PERKINS, Carrie et al. **Biotechnological applications of microbial bioconversions**. *Critical reviews in biotechnology*, v. 36, n. 6, p. 1050-1065, 2016.
- ZHENG, R. et al. **Biological activities of some new secondary metabolites isolated from endophytic fungi: A review study**. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 22, n. 2, p. 959, 2021.

REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA E OXIDATIVA COM O CATALISADOR 1%CU/5%NI/ NB₂O₅-12%CEO₂

Data de aceite: 12/11/2022

Laura dos Santos Costa

(PIBITI/CNPq/UEM)
Universidade Estadual de Maringá/
Departamento de Engenharia Química/
Centro de Tecnologia

Marcelino Luiz Gimenes

Universidade Estadual de Maringá/
Departamento de Engenharia Química/
Centro de Tecnologia

Marcos de Souza

Universidade Estadual de Maringá/
Departamento de Engenharia Química/
Centro de Tecnologia

Isabela Dancini Pontes

Universidade Estadual de Maringá/
Departamento de Engenharia Química/
Centro de Tecnologia

Gabriel Lucas Prado Santos

Universidade Estadual de Maringá/
Departamento de Engenharia Química/
Centro de Tecnologia

Aline Domingues Gomes

Universidade Estadual de Maringá/
Departamento de Engenharia Química/
Centro de Tecnologia

PALAVRAS-CHAVE: Reforma do etanol, hidrogênio, energia, combustível, seletividade.

INTRODUÇÃO

O hidrogênio (H₂) consiste em um combustível alternativo o qual é ausente de emissões tóxicas, podendo ser empregado na geração de energia elétrica. Existem variadas formas de se obter hidrogênio, dentre elas pode-se citar a reforma do etanol. Há três tipos de reforma do etanol: oxidação parcial do etanol; reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol. Neste trabalho utilizou-se as duas últimas para obtenção de H₂. Os processos citados requerem água, etanol e O₂ (para a reforma oxidativa), ademais, apresentam um rendimento relativamente alto de H₂. A produção de H₂ através da reforma do etanol depende, dentre outros fatores, do catalisador empregado e diversas formulações catalíticas vem sendo estudadas. Este trabalho foi conduzido de maneira a contribuir para o

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro concedido e ao suporte dado por meus orientadores durante o projeto.

GERAÇÃO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR CORANTES TÊXTEIS E A POSSIBILIDADE DA TRATAMENTO POR ADSORÇÃO

Data de submissão: 12/11/2022

Data de aceite: 12/11/2022

Mateus Gonçalves dos Santos

Universidade Federal do Espírito Santo,
Alegre, Espírito Santo, Brasil
ID Lattes: 0826083580469849
Orcid ID: 0000-0002-3106-3595

Damaris Guimarães

Universidade Federal do Espírito Santo,
Alegre, Espírito Santo, Brasil
ID Lattes: 6576377621734943
Orcid ID: 0000-0002-4932-3252.

Paulo Henrique Leite Quintela

Universidade Federal de Sergipe, São
Cristóvão, Sergipe, Brasil
ID Lattes: 4174741039165156

RESUMO: A indústria têxtil consiste em um setor de grande relevância do ponto de vista econômico e social, porém apresenta elevado potencial contaminante da água dos lagos, rios e oceanos, visto que é um dos setores que mais consome água em virtude dos grandes volumes gastos no processo de tingimento. O tratamento a partir de processos físico-químicos é a principal opção utilizada pelas empresas que o fazem antes do descarte de seus efluentes. Deste modo, o presente trabalho visa apresentar a possibilidade de tratamento do efluente

gerado no tingimento dos tecidos por meio da adsorção utilizando materiais sólidos alternativos, com foco para a remoção do corante vermelho congo em zeólitas.

PALAVRAS-CHAVE: Indústria têxtil, Vermelho Congo, Adsorção, Zeólitas.

GENERATION OF EFFLUENTS CONTAMINATED BY TEXTILE DYE AND THE POSSIBILITY OF ADSORPTION TREATMENT

ABSTRACT: The textile industry is a sector of great importance from an economic and social point of view but it has a high potential for polluting the water of lakes, rivers and oceans, since it is one of the sectors that consumes the most water due to the large volumes spent in the process of dyeing. Treatment from physical-chemical processes is the main option used by companies that do it before disposing of their effluents. Thus, the present work aims to present the possibility of treating the effluent generated in the dyeing of fabrics by means of adsorption using alternative solid materials, focusing on the removal of Congo red dye in zeolites.

KEYWORDS: Textile industry, Congo red, Adsorption, Zeolites.

1 | INDÚSTRIA TÊXTIL

1.1 História, importância e poluição aquática

O tingimento de objetos e tecidos é bem antiga. Na literatura esta prática é reportada de 2000 a.C. pelos fenícios (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Em alguns países da Europa, América do Norte, Ásia e também no Brasil, a história do tingimento têxtil do ponto de vista industrial é recente, cerca de 200 anos atrás, contando com sucessos e fracassos em virtude das crises durante este período (FUJITA; JORENTE, 2015).

O setor têxtil apresenta relevância no tocante à cultura, economia, política e dimensões sociais, influenciando tendências e costumes no modo de vida em diferentes períodos históricos (NASCIMENTO; PEDROSA; SOUZA, 2021). A importância deste seguimento é tamanha ao ponto de perderem apenas para o setor de alimentação (MADHAV *et al.*, 2018).

O crescente desenvolvimento industrial provocado pelas necessidades humanas resultou em inúmeros produtos de uso diário. Dentre os variados produtos estão as roupas e tecidos, oriundos dos processos industriais têxteis e de seus métodos de tintura que utilizam inúmeros corantes. O uso extensivo dos corantes pelas indústrias tem desencadeado uma série de problemas ambientais como, por exemplo, a contaminação de corpos d'água por efluentes gerados durante este processo (FUJITA; JORENTE, 2015).

Estima-se que diariamente cerca de 5000 pessoas morrem devido à ingestão de água contaminada, e 1/6 da população mundial não tem acesso à água potável (SILVEIRA, 2017). A escassez de água limpa está intimamente atrelada ao descarte inadequado de efluentes como os produzidos pela indústria têxtil, e que quando não são gerenciados por sistemas de tratamento eficazes prejudicam drasticamente a qualidade de vida das comunidades abastecidas por estas águas, além de prejudicar outras formas de vida do planeta (CARDOSO; BESSEGATO; ZANONI, 2016).

A Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) reconhece o Brasil como o quinto maior produtor têxtil do mundo e quarto maior produtor de malhas e peças de vestuário no mundo, produzindo anualmente cerca de nove bilhões de peças. No Brasil, o setor engloba 25,5 mil empresas formais, as quais garantiram em 2019, 1,5 milhões de empregos diretos e 8 milhões de empregos indiretos. Em 2022, devido à pandemia de Covid-19, o setor apresentou desaceleração, com queda no número de empregos e faturamento, porém com o fim de ano e a redução nos casos de contaminação pelo vírus SARS-CoV-2, a expectativa é que a produção do setor têxtil apresente alta (ABIT, 2022).

No ramo industrial, o setor têxtil é um dos que mais geram efluentes líquidos, aproximadamente 150 litros de água são consumidos para a produção de um quilo de tecido, de forma que 88% deste volume é descartado como efluente líquido e 12% são evaporados durante as etapas produtivas (LEÃO *et al.*, 2013).

A elevada solubilidade dos corantes em água facilita sua absorção por vários

organismos vivos por meio da reação com as proteínas e células vegetais, provocando alterações em suas atividades (ZAMORA *et al.*, 2002). Diante desta problemática, a indústria têxtil busca meios de remoção destes corantes de forma eficiente e de baixo custo.

Ferrarini *et al.* (2014) destacam que a indústria têxtil precisa aprimorar seus meios de produção a fim de reduzir os impactos ambientais por ela causados. Para isso, vários métodos têm sido implementados visando à remoção dos corantes presente nos efluentes como, por exemplo, a adsorção em carvão ativado (NASCIMENTO; PEDROSA; SOUZA, 2021).

Diversos métodos químicos, físicos, físico-químicos e biológicos são estudados a fim de remover corantes e pigmentos resultantes das indústrias têxteis. Dentre estes, um dos mais promissores é a adsorção, também conhecida como extração em fase sólida (DEBRASSI, 2011).

Ribeiro (2019) cita em seus estudos que são poucas as empresas do setor têxtil que tratam seus efluentes, e as que o fazem, normalmente não utilizam a adsorção, optam por realizar processos de baixa eficiência, como a coagulação-floculação ou tratamento biológico. No caso dos tratamentos biológicos, embora seja possível uma alta eficiência na remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO), não é possível eliminar a cor, em virtude da biodegradabilidade da maioria dos corantes. Já os métodos físico-químicos apesar de possibilitarem a remoção de compostos suspensos e coloidais, bem como a cor, são inviáveis do ponto de vista econômico, pela grande quantidade de lodo produzido e a baixa remoção de DQO (GUNES; GONDER, 2021). Nesse contexto, Geankoplis (1993) considera o processo físico de adsorção como um dos mais efetivos para a remoção de corantes presentes em efluentes têxteis, por não apresentar formação de intermediários e depender principalmente de fatores como pH, temperatura e tempo de contato.

1.2 Corantes

Os corantes são utilizados para dar cor aos mais diversos produtos, que variam de roupas até alimentos industrializados. Eles são utilizados desde a antiguidade e foram observados inicialmente em gravuras nos interiores das cavernas. No passado, as áreas internas dos palácios egípcios eram decoradas com pinturas produzidas por pigmentos retirados da própria natureza e que tinham representação simbólica. Por exemplo, o vermelho representou a realeza durante muitos anos. O corante que gerava essa cor tinha extração difícil e custo muito elevado, impossibilitando o acesso a qualquer pessoa (GUARATINI; ZANONI; 2000).

De acordo com os estudos de Mello e Suarez (2012), o primeiro corante sintético foi produzido por Willian Henry Perkin. Sua fábrica foi responsável por criar diversos corantes, dentre eles o índigo, que foi sintetizado em 1880. O uso mais acentuado do corante índigo ocorre no tingimento do jeans e está entre os corantes mais utilizados atualmente. O maior uso de corantes sintéticos frente aos corantes naturais tem se justificado pelo menor

custo de produção, vasta possibilidade de síntese com grupos cromóforos e auxocrômicos diferenciados que ampliam a diversidade de cores e tonalidades, maior grau de pureza, alto controle de fidelidade da cor e maior fixação na superfície (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

Segundo Hunger (2002) e Zollinger (1991), os corantes são classificados quanto ao uso ou métodos de aplicação e essa classificação está intimamente relacionada ao tipo de fibra empregada. As fibras são classificadas em naturais e não naturais. As fibras naturais podem ser obtidas de materiais vegetais como algodão, sisal e o linho; oriundas de fontes animais como a lã, couro e seda ou de minerais, como o amianto. As fibras não naturais subdividem-se em artificiais e sintéticas, sendo que a diferença entre elas consiste no fato de que as fibras artificiais, ou regeneradoras, são resultantes do tratamento químico da celulose.

Os corantes têxteis são conhecidos comercialmente por nomes genéricos definidos pela *Colour Index* por meio do número e nome, ou ainda pelo número e nome no *Chemical Abstract* (CAS number). Porém, a forma mais utilizada para classificar os corantes é caracterizando-os de acordo com o grupo funcional ou de acordo com a fixação à fibra (HUNGER, 2002; ZOLLINGER, 1991).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), embora o Brasil produza grandes quantidades de corantes, ele ainda não é autossuficiente (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Nos últimos anos, a demanda provocou intenso crescimento nas importações de corantes, necessários sobre tudo para o desenvolvimento da indústria têxtil brasileira (HAAG; BONATI; IBSCH, 2022).

Em seus trabalhos, Fennema *et al.* (2010) e Zollinger (1991) relatam que alguns fatores incrementaram a utilização dos corantes sintéticos nos processos industriais tais como a alta estabilidade na cor conferida, alto poder tintorial, isenção de contaminação microbiológica e custo de produção relativamente baixo. Porém, por fatores relacionados à saúde, os corantes sintéticos estão sendo substituídos gradativamente pelos corantes naturais.

De acordo com Zollinger (1991), o grupo cromóforo representa a estrutura responsável pela coloração do corante cuja absorção ocorre na região do ultravioleta e visível do espectro, especialmente por causa das transições eletrônicas de um sistema conjugado de duplas ligações.

Os corantes utilizados em processos industriais são substâncias orgânicas complexas com alta absorvidade, contendo centros cromóforos baseados em grupos funcionais diversificados, tais como azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano, xantano, cumarino, dentre outros. Esses compostos também apresentam, nos diversos tipos de fibras, propriedades físico-químicas diversificadas essencialmente para fixação. Dessa maneira, eles podem ser classificados comercialmente como: reativos; diretos; ácidos; à cuba; sulfurosos; dispersos; pré-metalizados e branqueadores óticos (RIBEIRO, 2019). Em uma visão geral, os principais tipos de corantes são utilizados em diferentes

ramos como têxteis, alimentícios, curtumes e tintura de cabelo (FUNGARO *et al.*, 2009).

Durante a complexa produção industrial dos corantes têxteis, cerca de 1% a 2% dos corantes produzidos são perdidos durante o processo. Em virtude da baixa taxa de fixação, aproximadamente 20% a 50% dos corantes empregados na indústria têxtil se perdem durante a etapa de tintura e cerca de 70% dos corantes utilizados na indústria de produtos para cabelo são descartados junto com a água de lavagem, tornando-se rejeito. Assim, grandes quantidades desses compostos são lançadas diariamente no meio ambiente, sem muitas vezes passarem por tratamentos adequados, provocando com isso, seria contaminação ambiental com graves riscos à flora e à fauna (ZAMORA *et al.*, 2002).

1.2.1 Vermelho Congo

O corante vermelho congo é um sal sódico, que apresenta fórmula molecular $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ e massa molar 696,66 g/mol. Em seu trabalho, Zollinger (1991) afirma que cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo fazem parte do grupo dos azocorantes, cujo vermelho congo se enquadra; estes são caracterizados por conterem um ou mais grupamentos $-N=N$ ligados a um anel aromático e por apresentarem estrutura orgânica estável, tendo como consequência a dificuldade de biodegradação e a estabilidade à incidência de luz ambiente (FARIAS *et al.*, 2014). A maior aplicação industrial do vermelho congo ocorre no tingimento de seda, porém o mesmo é também utilizado na indicação de pH, cuja mudança de cor ocorre entre 3,0 e 5,2 de azul para vermelho, em impressões de papel, na fabricação de borrachas e plásticos e também na medicina como possível determinador do diagnóstico de amiloidose (FUNGARO *et al.*, 2009). Por metabolizar a benzidina, substância com elevado potencial carcinogênico a seres humanos, o vermelho congo passou a não ser utilizado em alguns países, porém no Brasil, México, Índia e Argentina ainda é possível seu emprego em processos industriais. A estrutura do vermelho congo está ilustrada na Figura 1.

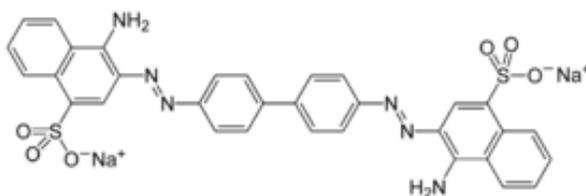


Figura 1 -Estrutura do vermelho congo.

Fonte: Zanoni, (2016).

De acordo com Ribeiro (2019), o vermelho congo pode ser descolorido por ação enzimática, ou seja, a atividade enzimática pode ser constatada pelo uso deste corante. Na

literatura, há relatos de que alguns meios de cultura podem ser formulados com a utilização do vermelho congo, como por exemplo, o ágar-vermelho congo (RUEGGER, 2004). Lima *et al.* (2021) observaram a tolerância e sensibilidade de muitas espécies de fungos na presença do vermelho congo. Já Csillag *et al.* (2022), investigaram como o crescimento de *Aspergillus nidulans* e *Aspergillus niger* é afetado em meios de culturas com o vermelho congo, em diferentes pHs.

2 | ADSORÇÃO

Cisneros, Espinoza e Litter (2002) relatam que o crescimento do setor têxtil desencadeou maior volume de água consumida durante os processos produtivos e efluentes que precisam passar por tratamentos adequados. A quantidade de rios e lagos contaminados por corantes oriundos das indústrias têxteis estão cada vez mais aumentando, reflexo do pouco tratamento realizados pelas empresas. São poucas as indústrias que submetem seus efluentes aos processos de tratamento antes do descarte e as que o fazem, corriqueiramente, utilizam processos biológicos ou físico-químicos de coagulação-floculação, os quais não mostram grande eficácia já que geram outros rejeitos como o lodo industrial que apresenta elevado teor de poluentes (BUSS *et al.*, 2015; SOARES e CLIMACO, 2016).

Dentre os vários desafios a serem vencidos pelo homem, um deles é a descoberta de métodos eficazes para o tratamento de efluentes industriais. Quando se trata de efluentes resultantes da indústria têxtil o desafio se torna ainda maior em virtude da diversidade de corantes e suas propriedades físicas e químicas que são particulares em cada composto (GHALY *et al.*, 2014).

De acordo com a definição clássica de Schmal (2011), a adsorção consiste em um processo de separação de um ou mais componentes presentes em uma fase líquida ou gasosa, os quais ficam retidos em uma superfície ou em poros de um material sólido, conhecidos como adsorventes. Quando o sólido não consegue mais reter o adsorvato, ele é dito saturado e pode passar pelo processo de dessorção, isto é, o produto retido na superfície realiza sentido oposto e retorna para o meio fluido.

Moreira (2008) descreve a adsorção como uma operação unitária de transferência de massa com elevada eficiência em tratamento de águas e águas residuais. É um processo que avalia a interação ou habilidade de materiais sólidos de reter na sua superfície determinadas substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos tornando o sistema isento destes materiais.

A separação causada pelo processo de adsorção baseia-se em três mecanismos: o mecanismo estéril, o mecanismo de equilíbrio e nos mecanismos cinéticos. No mecanismo estéril, o procedimento é similar ao realizado em uma peneira, ou seja, os poros presentes no sólido adsorvente apresentam dimensões que possibilitam a passagem da molécula

para o seu interior, descartando as demais. O mecanismo de equilíbrio consiste em habilidades diferentes para os diversos sólidos de forma que ocorra a acomodação dos adsorvatos preferencialmente a outros compostos. Os mecanismos cinéticos baseiam-se nas difusividades das espécies presentes nos poros dos adsorventes (RUTHVEN, 1984).

A adsorção aparece como uma técnica de elevada eficiência na remoção de poluentes frente aos métodos convencionais. No caso de corantes, sua remoção de meios aquosos pode ocorrer por meio de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, os quais são afetados por fatores físico-químicos dos corantes e do adsorvente como área superficial do sólido, tamanho das partículas, temperaturas, pH e tempo de contato (ROBINSON, 2011).

Geankoplis (1993) subdivide a adsorção de acordo com as especificidades de cada processo em: adsorção física e adsorção química, também conhecidas como fisissorção e quimissorção, respectivamente.

A quimissorção apresenta-se como altamente específica, por isso, nem todas as moléculas do adsorvato conseguem se aderir na superfície do sólido que não possui sítios ativos por toda sua extensão (COSTA, 2018). Só conseguem ser adsorvidas quimicamente, as moléculas que apresentam capacidade de ligar-se com os sítios ativos, as forças são do tipo covalente forte e a cobertura do sólido em única camada, tornando o processo irreversível. Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção química envolve acima de 20 Kcal/mol de calor de reação (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A adsorção física é dita não localizada porque ocorre em toda a superfície do sólido. Para que ocorra a fisissorção é necessário que a forças intermoleculares de atração entre as moléculas na fase fluida seja menor que as forças moleculares entre as moléculas presentes na fase fluida e a superfície sólida (GUIMARÃES e LEÃO, 2014). De acordo com FOUST *et al.* (1982), a velocidade da adsorção física é alta e a adsorção é considerada reversível devido às forças de atração intermoleculares entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas serem fracas. Por não haver formação ou quebra de ligação, ou seja, alteração na natureza química do adsorvente, é possível que ocorram múltiplas camadas de moléculas adsorvidas no sólido (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Em seu trabalho, Fungaro *et al.*, (2009) cita a adsorção como uma técnica eficiente e que vem sendo amplamente utilizada com sucesso na remoção de corantes presentes em efluentes têxteis. O uso do processo de adsorção está atrelado à sua elevada taxa de remoção e baixo custo operacional, além de em alguns casos permitir a recuperação do corante e o reaproveitamento do material adsorvente.

O processo de adsorção é estudado a partir de alguns parâmetros, como exemplo a cinética de adsorção, que consiste em determinar a taxa de remoção do material na fase fluida em função do tempo (SCHMAL, 2011). A cinética de adsorção pode ser obtida a partir de alguns modelos matemáticos, dentre os quais Oliveira (2010) destaca os seguintes como os que geralmente apresentam resultados satisfatórios na remoção de corantes: modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de difusão intrapartícula.

Ainda de acordo com Oliveira (2010), o mecanismo de adsorção de corantes têxteis é influenciado por alguns fatores como: natureza do adsorvente; natureza do corante e condições operacionais. A natureza do adsorvente é determinada a partir de suas características como área superficial, tamanho e abertura dos poros, presença de grupos funcionais na superfície, densidade e hidrofobicidade do material. Em contrapartida, os corantes, que são os adsorvatos, dependem de sua natureza em relação à polaridade, solubilidade, tamanho da molécula e ainda acidez ou basicidade. Já as principais condições operacionais que afetam o processo de adsorção são temperatura, pH e a natureza do solvente (NASCIMENTO; PEDROSA; SOUZA, 2021)

Os processos com taxa de adsorção dependente do transporte intrapartícula apresentam alta dependência do tamanho da espécie. A polaridade do adsorvato também é destacada como outra característica de forte influência, uma vez que espécies polares terão maior afinidade para solventes e adsorventes com mesma polaridade (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Na literatura, Wang; Xu e Song (2021) relatam que a alteração na temperatura de um sistema provoca mudança na capacidade de adsorção. Desta forma, a elevação na temperatura pode alterar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Além disso, a mudança na temperatura do processo de adsorção também pode alterar a velocidade de adsorção, ou seja, aumento da energia cinética.

Além dos efeitos já citados, Nascimento *et al.* (2020) destacam que a temperatura tem outros dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção que é a elevação da taxa de difusão das moléculas na camada limite externa e interna nos poros do adsorvente, provocados pelo aumento da temperatura do sistema; e a alteração no estado de equilíbrio da adsorção de um determinado adsorvato.

As alterações causadas no pH da solução afetam o processo adsorvativo por meio da dissociação dos grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor a depender do adsorvente, de modo que as cargas da superfície do adsorvente estão intimamente ligadas à sua composição. O pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) é um parâmetro definido como o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto acima deste valor é negativa. E para que ocorra maior interação entre adsorvente e adsorvato faz-se necessário que as cargas elétricas sejam opostas (SARMA; MAHIUDDIN, 2014).

Cavalcante e Soares (2018) relatam a importância de remover corantes têxteis presentes em efluentes industriais, já que estes apresentam elevados perigos para as diversas espécies de seres vivos. Em seus estudos, a utilização de biossorventes oriundos de indústria alimentícia foi testada para remoção do corante vermelho congo. Os autores relatam que houve adsorção de 75% da solução de corante com concentração de 20 mg/L de vermelho congo em um tempo de 90 minutos.

A adsorção de corantes como o vermelho congo tem ocorrido com o uso de diferentes

materiais adsorventes de forma que cada um apresenta vantagens e desvantagens (DEBRASSI *et al.*, 2011). Ferrarini (2014) avaliou em seus estudos os modelos cinéticos pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e modelo de difusão intrapartícula a partir da adsorção do corante vermelho congo por um compósito ferromagnético. Neste trabalho, entre os três principais modelos cinéticos estudados para a remoção de corantes têxteis, o modelo pseudoprimeira ordem foi o que obteve melhor ajuste em seu trabalho, o que sugere que o mecanismo de sorção entre o adsorvato e o adsorvente é do tipo reversível quando atinge o equilíbrio, que é característico de adsorção física.

A adsorção do vermelho congo em fase líquida também foi estudada por Ribeiro (2015). Em seu trabalho, foi avaliado o potencial adsorptivo de microesferas de alginato/quitosana, o qual apresentou um potencial para ser empregado na remoção do corante vermelho congo em meio aquoso, chegando à remoção cerca de 60% do corante e alcançando o equilíbrio nos primeiros 20 minutos de teste.

Já Ribeiro (2019) avaliou a remoção do corante vermelho congo em fase líquida a partir do uso da zeólita NaY e o material mesoporoso MCM-41 com e sem lantânio. Como resultado, mostrou que o adsorvente MCM-41 apresentou maior eficiência na remoção do corante estudado em comparação com o material NaY, de forma que os resultados encontrados estão diretamente relacionados com a maior área, volume e diâmetros de poros da MCM-41.

Desse modo, o presente estudo mostra por meio de estudos científicos a eficácia do processo de adsorção utilizando materiais sólidos adsorventes alternativos no tratamento de efluentes contendo corantes têxteis, os quais podem acarretar danos irreversíveis a saúde humana e ao meio ambiente, quando descartados sem o tratamento adequado.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química e Produtos Derivados), **Anuário da Indústria Química**, 2008.

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor#sthash.Dqb2QtO9.dpuf>, acesso em 12/11/2022.

ALCANTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.

BUSS, M. V.; RIBEIRO, E. F.; SCHNEIDER, I. A. H.; MENEZES, J. C. S. Tratamento dos Efluentes de uma lavanderia Industrial: Avaliação da Capacidade de Diferentes Processos de Tratamento. **Revista de Engenharia Civil IMED**, v. 2, p. 2-10. 2015.

CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. C.; ZANONI, M. V. B. **Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis**. São Paulo, 2016.

CAVALCANTE, D. F.; SOARES, D. W. F. Adsorção do corante vermelho congo utilizado fibra da indústria alimentícia como adsorvente. **Mostra de pesquisa em Ciência e Tecnologia**, Fortaleza, 2018.

CISNERO, R. L.; ESPINOZA A. G.; LITTER, M. I.: Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393-399. 2002.

COSTA, J. W. D. S.; **Utilização das Zeólitas Y e ZSM-5 na Adsorção Do 1-2- Dicloroetano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 83 f. 2018.

CSILLAG, K.; EMRI, T.; RANGEL, D. E. N.; PÓCSI, I. pH-dependent effect of Congo Red on the growth of *Aspergillus nidulans* and *Aspergillus niger*. **Fungal Biology**, 2022.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do Corante Vermelho Congo por Derivados da O-Carboxilmetilquitosana Hidrofobicamente Modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 764-770. 2011.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimentos de Fennema**, 4 edição, São Paulo, 2010.

FERRARINI, F.; BONETTO, L. R.; MARCO, C.; TOALDO, L. T.; CRESPO, J. S.; GEOVANELA, M. **Adsorção do corante vermelho congo por um compósito ferromagnético**, 54º Congresso Brasileiro de Química, Natal, 2014.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSON, M. **Princípios das Operações Unitárias**, 2 edição. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1982.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra e-periódico**, v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.

FUNGARO, D. A., REVA, J., IZIDORO, J. C.; Remoção de Vermelho do Congo de solução aquosa por zeólitas de cinzas de carvão: estudo cinético e análise de isotermas de equilíbrio. **Periódico Tchê Química**, Vol. 6, No. 12, Porto Alegre, RS, 2009.

GEANKOPLIS, J.; **Transport Processes and Unit Operations**, 3 edição. New Jersey: Prentice Hall, 1993.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Chemical Engineering and Process Technology**, v. 5, p.1-18, 2014.

GUARATINI, C. C. I. ZANONI, M. V. B.; Corantes Têxteis, **Química Nova**, v. 23, p 71-8, 2000.

GUIMARÃES, D.; LEÃO, V. A. Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 209-215, 2014.

GUNES, E.; GONDER, Z. B. Evaluation of the hybrid system combining electrocoagulation, nanofiltration and reverse osmosis for biologically treated textile effluent: Treatment efficiency and membrane fouling. **Journal of Environmental Management**, v. 15, p. 1-14, 113042, 2021.

HAAG, A. B.; BONATI, R.; IBSCH, M. PRODUCTION OF NATURAL COLORINGS FOR THE TEXTILE INDUSTRY. **Tecnologias: Engenharia, Produção e Construção**, n. 27, p. 80-98, 2022.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, application**. Weinheim, 2002.

LEÃO, M. M. D.; MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: Atuação do grupo de pesquisa Poa Control da UFMG. **Revista UFMG**, Belo Horizonte, v. 20, n. 2, p. 358-383, 2013.

LIMA, D. M. C. G.; COSTA, T. P. C.; EMRI, T.; POCSI, I.; PUPIN, B.; RANGEL, D. P. T. Fungal tolerance to Congo red, a cell wall integrity stress, as a promising indicator of ecological niche. **Fungal Biology**, v. 125, n. 8, p. 646-657, 2021.

MADHAV, S.; AHAMAD, A.; SINGH, P.; MISHRA, P. K. A review of the textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**, v. 27, n. 3, p. 31-41, 2018.

MELLO, V. M., SUAREZ, P. A. Z.; As formulações de tintas expressivas através da história. **Virtual Química**, v. 4, n. 1, 2012.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluentes aquosos usando bagaço de pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado Engenharia Civil e Saneamento Ambiental), Universidade Federal do Ceará, 151 f. 2008.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Estudos de Pós-Graduação**. 2 edição, 309 p. Fortaleza, 2020.

NASCIMENTO, E. V.; PEDROSA, A. M.; SOUZA, J. B. Development of LaxCa1-xMnO3 materials for Bezaktiv Blue removal in aqueous media. **Water Science & Technology**, v. 83, n. 11, p. 2793-2808, 2021.

OLIVEIRA, E. H. C. **Adsorção de Corantes da Indústria Têxtil (Indosol) em Resíduos Industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 89 f. 2010.

RIBEIRO, I. S.; SOUZA, G. K.; GOMES, A. D.; LIMA, C. J. Adsorção do corante vermelho congo em meio aquoso utilizando microesferas de alginato/quitosana como adsorventes. **55º Congresso Brasileiro de Química**, Goiânia, 2015.

RIBEIRO, T. R. S. **Estudo da adsorção em fase líquida do vermelho congo sobre adsorvente micro e mesoporosos contendo lantânio**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, 2019.

ROBINSON, T.; MULLAN, G. M.; MARCHANTT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: A critica review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-55, 2011.

RUEGGER, M.J. S.; TORNISIELO, S. M. T. Atividade de celulase de fungos isolados do solo da Estação Ecológica de Juréia-Itatins, São Paulo, Brasil. **Revista brasileira**, v. 27, n. 2, São Paulo, 2004.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorptions and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SARMA, J.; MAHIUDDIN, S. Specific ion effect on the point of zero charge of α -alumina and on the adsorption of 3,4-dihydroxybenzoic acid onto α -alumina surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 419-424, 2014.

SCHMAL, M.; **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia Editora. 2011.

SILVEIRA, B. A. **Tratamento de água de abastecimento com aplicação da Moringa oleifera líquida e em pó em diferentes concentrações de solução salina**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 61 f. 2017.

SOARES, Bruna de P.; CLIMACO Leticia R. **Avaliação do Processo Fotocatalítico na Remoção de Cor de Efluentes Sintético e Industrial**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 61 f. 2016.

WANG, X.; XU, J.; SONG, Y. Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies on chloride adsorption from simulated concrete pore solution by core@shell zeolite-LTA@Mg-Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 209, 2021.

ZAMORA, P. P.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 347 p.

ZOLLINGER, H.; **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2 edição. New York: V. C. H., 1991.

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em Química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Bacharel em Química pela Universidade de Uberaba (2011), em Ciências Biológicas (2021) e em Física (2022) pela Faculdade Única. Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012), especialista em Ensino de Ciências e Matemática pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro (2021), especialista em Ciências Naturais e Mercado de Trabalho (2022) pela Universidade Federal do Piauí (UFPI). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase no desenvolvimento de um bioadsorvente para remoção de íons As(V), Sb(III) e Se(IV) em diferentes matrizes aquáticas. Doutorado em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados [fotocatálise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e $\text{TiO}_2/\text{Solar}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) para remoção de contaminantes de preocupação emergente (CPE) em diferentes matrizes aquáticas. Realizou o primeiro estágio de Pós-Doutorado (de maio de 2019 a junho de 2021) na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase na aplicação de novos agentes oxidantes utilizando radiação solar para remoção de CPE em efluentes de uma estação de tratamento de esgoto. Atualmente está realizando sua segunda Prática de Pós-Doutorado (julho de 2021 - atual) na UFU na mesma linha de pesquisa. Atuei durante 11 anos como técnico químico no Instituto Federal de Goiás, tendo sido responsável pela análise de parâmetros físico-químicos e biológicos de água e efluentes de estação de tratamento de efluentes. Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) estudos de acompanhamento do CPE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CPE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV C}$, $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e foto-Fenton e outros) para remoção de CPE em efluentes de estação de tratamento de efluentes para reuso; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CPE em diferentes matrizes aquáticas; (vi) Educação Ambiental e; (vii) alfabetização científica e processos de alfabetização na área de Ciências Naturais, especialmente biologia e química.

A

Açaí 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

Ácidos graxos 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10

Adsorção 12, 13, 15, 17, 18, 19, 21, 40, 42, 45, 46, 47, 48, 49, 50

Amazônia 1, 4, 9, 10, 25

Anti-inflamatória 2, 28

Antioxidantes 2, 27

Aspergillus flavus 25, 26, 28, 35

Atividade catalítica 13, 15, 19, 21

Atividade enzimática 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21

B

Biocatalisadores 14, 27

Biopolímeros 1, 2, 3, 5, 7, 10

Bioprodutos 1, 3

Biorredução 25, 29, 31, 35

Biotransformação 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36

C

Casca da Noz-Pecã (CNP) 14

Castanha-do-Pará 1, 3, 5, 6

Catalisador 4, 8

Chalconas 25, 27, 28, 29, 33, 35, 36

Cromatografia gasosa (CG) 1, 4, 5

E

Enzimas 14, 15, 27

Epoxidação 1, 2, 3, 4, 9

Espectros de RMN ¹H 25, 29, 33, 35

F

Flavonóides 27

Fungos endofíticos 25, 26, 27

G

Granulometria 13, 21

I

Imobilização enzimática 14, 15, 17

Índice de iodo 1, 2, 4, 6, 7, 8

Indústria têxtil 40, 41, 42, 43, 44, 45, 48, 49, 50

J

Jupati 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

L

Lignina 14

M

Mesh 13, 16, 18, 20, 21

Microrganismos 25, 26, 27, 28

N

Noz-pecã 12, 13, 14, 15

O

Óleos vegetais 1, 2, 3, 6, 7, 8, 10

Oxidoredutases 14

P

Patauá 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

Peroxidase 12, 13, 14, 15, 22, 23, 24

Pracaxi 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

Propriedades farmacológicas 27

R

Reaproveitamento 13, 14, 15

Resíduo agroindustrial 13, 21

S

Substratos 3, 14, 27, 28, 29

V

Vermelho congo 40, 44, 45, 47, 48, 49, 50

Z

Zeólitas 40, 49

🌐 www.atenaeditora.com.br
✉ contato@atenaeditora.com.br
📷 @atenaeditora
📘 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos 3

🌐 www.atenaeditora.com.br
✉ contato@atenaeditora.com.br
📷 @atenaeditora
📘 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos 3