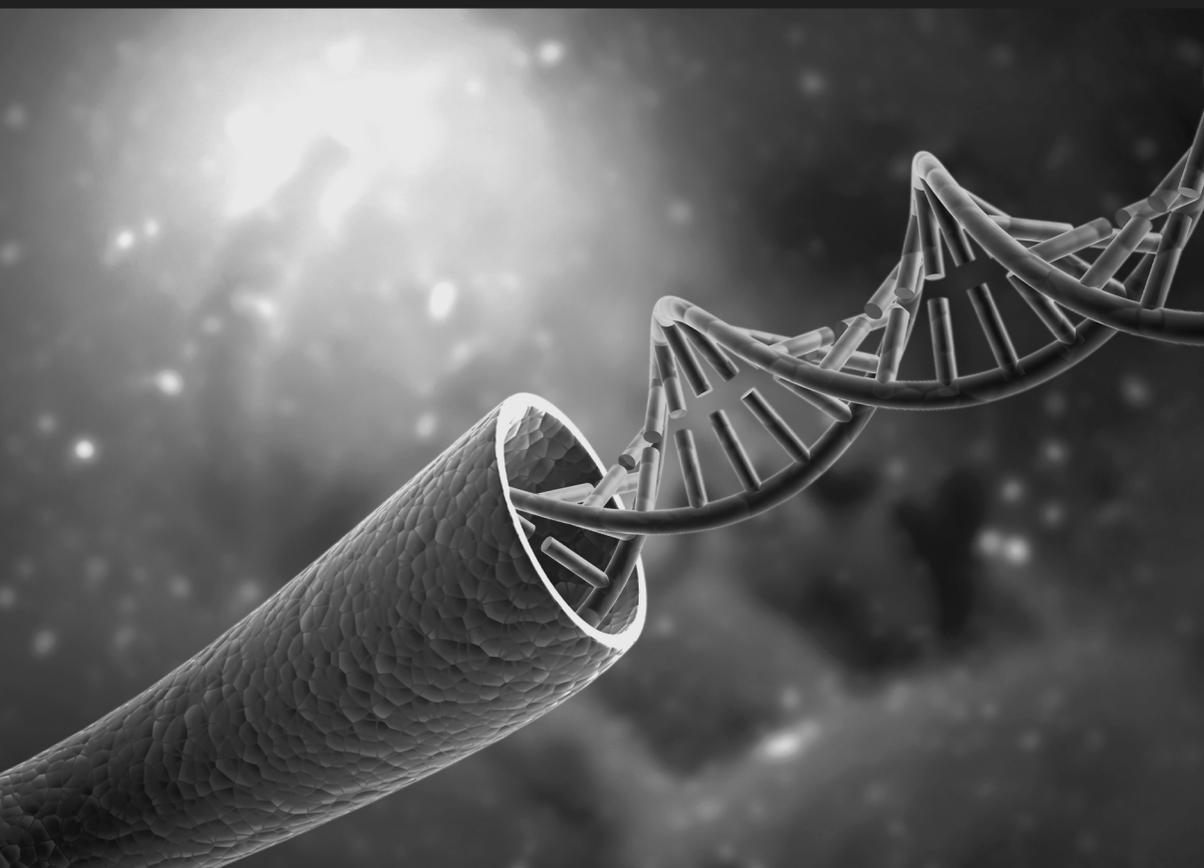




GERAÇÃO DE CONHECIMENTO E TECNOLOGIA VOLTADOS À APLICAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Érica de Melo Azevedo
(Organizadora)



GERAÇÃO DE CONHECIMENTO E TECNOLOGIA VOLTADOS À APLICAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Érica de Melo Azevedo
(Organizadora)

Atena
Editora

Ano 2020

Editora Chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Assistentes Editoriais

Natalia Oliveira

Bruno Oliveira

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto Gráfico e Diagramação

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Imagens da Capa

Shutterstock

Edição de Arte

Luiza Alves Batista

Revisão

Os Autores

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.



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.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Daniel Richard Sant’Ana – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Dilma Antunes Silva – Universidade Federal de São Paulo
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas
Profª Drª Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Profª Drª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Prof^a Dr^a Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof^a Dr^a Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves -Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Prof^a Dr^a Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Prof^a Dr^a Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof^a Dr^a Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof^a Dr^a Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
Prof^a Dr^a Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Prof^a Dr^a Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof^a Dr^a Maria Tatiane Gonçalves Sá – Universidade do Estado do Pará
Prof^a Dr^a Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^a Dr^a Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino
Prof^a Dr^a Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
Prof^a Dr^a Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Prof^a Dr^a Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof^a Dr^a Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof^a Dr. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Prof^a 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
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Linguística, Letras e Artes

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
Profª Drª Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

Conselho Técnico Científico

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Me. Adalto Moreira Braz – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva – Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí
Prof. Me. Alexsandro Teixeira Ribeiro – Centro Universitário Internacional
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Ma. Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Faculdade da Amazônia
Profª Ma. Anelisa Mota Gregoleti – Universidade Estadual de Maringá
Profª Ma. Anne Karynne da Silva Barbosa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
Prof. Me. Armando Dias Duarte – Universidade Federal de Pernambuco
Profª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Profª Drª Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas
Prof. Me. Clécio Danilo Dias da Silva – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília
Profª Ma. Daniela Remião de Macedo – Universidade de Lisboa
Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás
Prof. Me. Edevaldo de Castro Monteiro – Embrapa Agrobiologia
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases
Prof. Me. Eduardo Henrique Ferreira – Faculdade Pitágoras de Londrina
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Me. Ernane Rosa Martins – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí
Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Me. Givanildo de Oliveira Santos – Secretaria da Educação de Goiás
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro
Profª Ma. Isabelle Cerqueira Sousa – Universidade de Fortaleza
Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Me. Javier Antonio Alborno – University of Miami and Miami Dade College
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará
Prof. Dr. José Carlos da Silva Mendes – Instituto de Psicologia Cognitiva, Desenvolvimento Humano e Social
Prof. Me. Jose Elyton Batista dos Santos – Universidade Federal de Sergipe
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
Profª Drª Juliana Santana de Curcio – Universidade Federal de Goiás
Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA
Prof. Dr. Kárpio Márcio de Siqueira – Universidade do Estado da Bahia
Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR
Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Ma. Lillian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior

Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo

Profª Ma. Maria Elanny Damasceno Silva – Universidade Federal do Ceará

Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal

Prof. Me. Robson Lucas Soares da Silva – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Me. Sebastião André Barbosa Junior – Universidade Federal Rural de Pernambuco

Profª Ma. Silene Ribeiro Miranda Barbosa – Consultoria Brasileira de Ensino, Pesquisa e Extensão

Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo

Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana

Profª Ma. Thatianny Jasmine Castro Martins de Carvalho – Universidade Federal do Piauí

Prof. Me. Tiago Silvio Dedoné – Colégio ECEL Positivo

Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Geração de conhecimento e tecnologia voltados à aplicação em processos químicos e bioquímicos

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Bibliotecária: Janaina Ramos
Diagramação: Luiza Alves Batista
Correção: Giovanna Sandrini de Azevedo
Edição de Arte: Luiza Alves Batista
Revisão: Os Autores
Organizadora: Érica de Melo Azevedo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G354 Geração de conhecimento e tecnologia voltados à aplicação em processos químicos e bioquímicos / Organizadora Érica de Melo Azevedo. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2020.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5706-566-2

DOI 10.22533/at.ed.662201811

1. Bioquímica. 2. Conhecimento. 3. Tecnologia. 4. Aplicação. 5. Processos Químicos e Bioquímicos. I. Azevedo, Érica de Melo (Organizadora). II. Título.

CDD 572

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.

APRESENTAÇÃO

O livro “Geração de Conhecimento e Tecnologia voltados à Aplicação em Processos Químicos e Bioquímicos” apresenta artigos na área de pesquisa na área de Tecnologia, Ensino e desenvolvimento de processos Químicos e Bioquímicos. A obra contém 10 capítulos, que abordam temas sobre aproveitamento de resíduos agroindustriais, ensino de bioquímica, fermentação, produção de enzimas, projetos e dimensionamento de equipamentos para processos bioquímicos industriais, adsorção de corantes, preparo de membranas poliméricas, estudo de efeitos tóxicos de xenobióticos, e síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados.

Os objetivos principais do presente livro são apresentar aos leitores diferentes aspectos das aplicações e pesquisas em tecnologia e processos químicos e bioquímicos de forma prática e contextualizada.

Os artigos constituintes da coleção podem ser utilizados para o desenvolvimento de projetos de pesquisa, para o ensino dos temas abordados e até mesmo para a atualização do estado da arte nas áreas de tecnologia química, processos e ensino desses temas.

Após esta apresentação, convido os leitores a apreciarem e consultarem, sempre que necessário, a obra “Geração de Conhecimento e Tecnologia voltados à Aplicação em Processos Químicos e Bioquímicos”. Desejo uma excelente leitura!

Érica de Melo Azevedo

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE ENZIMAS CELULOLÍTICAS POR *STREPTOMYCES CAPOAMUS*

Tháís Santiago do Amaral
Lucas de Souza Falcão
Victória Carolina Siqueira Mena Barreto
Sergio Duvoisin Junior
Patrícia Melchionna Albuquerque
Rafael Lopes e Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.6622018111

CAPÍTULO 2..... 9

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE POLIGALACTURONASE POR *ASPERGILLUS BRASILIENSIS* UTILIZANDO CASCA DE CUPUAÇU COMO SUBSTRATO

Lucas de Souza Falcão
Patrícia Melchionna Albuquerque

DOI 10.22533/at.ed.6622018112

CAPÍTULO 3..... 21

ATIVIDADE DE EXTENSÃO COMO FERRAMENTA DE ENSINO E APRENDIZAGEM EM BIOQUÍMICA II

Marcia Mourão Ramos Azevedo
Alexander Silva Aguiar
Walter Lucas Corrêa Santana
Idelvina Souza da Silva
Jessyca Kelly Ferreira de Sousa
Pedro Lucas das Neves de Oliveira
Maniusia da Mota Rocha
Francinelza Socorro Nogueira dos Santos
Cecila Leal de Sousa
Jéssica Tayanne Ramos Azevedo
Candria Taina de Sena Duarte
Milena Dias Dorabiato
Maria Vicencia Penaforte Maia

DOI 10.22533/at.ed.6622018113

CAPÍTULO 4..... 32

ESTUDO DO EMPREGO DE PINHÃO PROVENIENTE DA *Araucaria angustifolia* (Bertol.) O. Kuntze) PARA PRODUÇÃO DE VODCA

Victor Erpen Broering
Darlan Nardi
Sabrina de Bona Sartor

DOI 10.22533/at.ed.6622018114

CAPÍTULO 5..... 40

PROJETO DE INDÚSTRIA CERVEJEIRA: DA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ECONÔMICO

AO DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS

Carolina Smaniotto Fronza
Dinalva Schein
Gabriela Aline Kroetz Bremm
Enrique Chaves Peres
Andréia Monique Lermen
Naiara Jacinta Clerici
Júlia Cristina Diel

DOI 10.22533/at.ed.6622018115

CAPÍTULO 6.....52

BIORREATORES DE LEITO EMPACOTADO PARA FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO: UM PANORAMA ATUAL DO ESTADO DA ARTE

Natalia Alvarez Rodrigues
Danielle Otani Marques de Sá
Fernanda Perpétua Casciatori

DOI 10.22533/at.ed.6622018116

CAPÍTULO 7.....65

ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM ARGILA ORGANOFÍLICA COMERCIAL

Ramiro Picoli Nippes
Tháisa Frossard Coslop
Fernando Henrique da Silva
Gabriela Nascimento da Silva
Paula Derksen Macruz
Patricia Lacchi da Silva
Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante

DOI 10.22533/at.ed.6622018117

CAPÍTULO 8.....78

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA 11 PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE REÚSO

Rayanne Penha Wandenkolken Lima
Eloi Alves da Silva Filho
Camila Alves Schimidel

DOI 10.22533/at.ed.6622018118

CAPÍTULO 9.....89

EFEITOS TÓXICOS DE XENOBIÓTICOS ORIUNDOS DE COSMÉTICOS

Sara Gabrielle Moreira Barroso
Manuela Ferreira de Pinho
Ríndhala Jadão Rocha Falcão
Daniel Rocha Pereira
Ronildson Lima Luz
Monique Santos do Carmo

DOI 10.22533/at.ed.6622018119

CAPÍTULO 10.....	100
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PSEDOBOEMITA (PB) ESTRUTURADA COM NANOCARGA CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	
Fábio Jesus Moreira de Almeida	
Antonio Hortencio Munhoz Jr	
Bruno Luís Soares de Lima	
Igor José Dester Ladeira	
Karina Laura Fernandes Cardoso	
Leila Figueiredo de Miranda	
Nei Carlos Oliveira Souza	
DOI 10.22533/at.ed.66220181110	
SOBRE A ORGANIZADORA.....	132
ÍNDICE REMISSIVO.....	133

CAPÍTULO 1

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE ENZIMAS CELULOLÍTICAS POR *STREPTOMYCES CAPOAMUS*

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 05/08/2020

Thaís Santiago do Amaral

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia.
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/4839208159979532>

Lucas de Souza Falcão

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Ciências da Saúde.
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/5773105726389744>

Victória Carolina Siqueira Mena Barreto

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Normal Superior.
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/0436047172532015>

Sergio Duvoisin Junior

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia.
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/1737235899259374>

Patrícia Melchionna Albuquerque

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia.
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/1177407730126204>

Rafael Lopes e Oliveira

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia.
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/4950481491863642>

RESUMO: As celulasas são enzimas hidrolíticas que possuem diversos potenciais de aplicação. No entanto, a produção dessa enzima é cara, de forma que seu preço acaba sendo um obstáculo na sua aplicabilidade, nesse sentido se estuda a utilização de resíduos agroindustriais como substratos na produção enzimática, de forma que leve a uma redução do custo da mesma. Sendo assim, o trabalho tem o objetivo de utilizar resíduos de bagaço de malte e cascas de abacaxi como fonte de carbono para a produção de celulasas utilizando a actinobactéria *Streptomyces capoamus*. Os resíduos foram obtidos em mercados da cidade de Manaus/AM. Foi feito o pré-inóculo da actinobactéria, em seguida, a solução foi cultivada em Erlenmeyers contendo meio ISP2 modificado, onde as fontes de carbono foram substituídas pelos resíduos agroindustriais, posteriormente foram cultivados em shaker e alíquotas diárias foram retiradas para análises da quantificação enzimática, seguida da escolha da melhor fonte de carbono. O cultivo utilizando bagaço de malte obteve 2,9 U/mL como sua melhor atividade, no segundo dia de cultivo, já o cultivo utilizando a casca de abacaxi, apresentou um pico de 8,47 U/mL. Dessa forma, o resíduo de abacaxi foi selecionado como o resíduo que mais favorece a produção de celulasas por *Streptomyces capoamus*, visando um aumento da atividade enzimática, deve-se buscar a otimização das condições de cultivo, além da purificação do extrato enzimático.

PALAVRAS-CHAVE: Celulasas, fermentação, actinobactéria.

UTILIZATION OF AGRO-INDUSTRIAL RESIDUES FOR THE PRODUCTION OF CELLULOLYTIC ENZYMES BY *STREPTOMYCES CAPOAMUS*

ABSTRACT: Cellulases are hydrolytic enzymes that have multiple potentials of application. However, the production of this enzyme is expensive, so its price ends up being an obstacle in its applicability, in this way the use of agro-industrial residues as substrates in the enzymatic production is studied, in a way that leads to a reduction in the cost of it. Therefore, the present work aimed to use malt bagasse residues and pineapple peels as a carbon source for the production of cellulases using the actinobacteria *Streptomyces capoamus*. The residues were obtained in markets in the city of Manaus / AM. The actinobacteria pre-inoculum was done, then the solution was grown in Erlenmeyers containing modified ISP2 medium, where the carbon sources were replaced by agro-industrial residues, later they were grown in a shaker and daily aliquots were removed for analysis of enzymatic quantification, followed by the choice of the best carbon source. Cultivation using malt bagasse obtained 2.9 U/mL as its best activity, on the second day of cultivation, whereas cultivation using pineapple, showed a peak of 8.47 U/mL. Thus, the pineapple residue was selected as the residue that most favors the production of cellulases by *Streptomyces capoamus*, aiming at increasing the enzymatic activity, the optimization of the cultivation conditions should be pursued, in addition to the purification of the enzymatic extract.

KEYWORDS: Cellulases, fermentation, actinobacteria.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Bioprocessos

Bioprocessos, também conhecidos como processos fermentativos, são utilizados há gerações na humanidade, mesmo que por vezes de forma intuitiva, como, por exemplo, na aplicação de leveduras para produzir bebidas alcoólicas fermentadas. Atualmente, é peça central em indústrias de diversos setores, como no setor de produção de energia, farmacêutica, química e alimentícia (Singh *et al.*, 2016; Singh *et al.*, 2017).

Dentre os bioprocessos, destacam-se dois tipos fundamentais para obtenção de extratos enzimáticos, a fermentação submersa (FS) e a fermentação em estado sólido (FES) (Fernandes, 2007; Orlandelli *et al.*, 2012).

A fermentação submersa (FS) é caracterizada por ter uma maior facilidade quanto ao crescimento dos microrganismos, mediante as condições do meio que são controladas, sua viabilidade na recuperação enzimática, volumes maiores do meio, a absorção dos nutrientes oferecidos ao microrganismo e a síntese de metabólitos secundários, que são feitos com maior eficácia, ocasionando em um tempo menor empregado no processo, gerando maior rendimento, e conseqüentemente menores custos. Como desvantagem da FS, podemos citar o grande risco de contaminação, facilitada pela grande quantidade de água que é utilizada (Aguiar & Menezes, 2000; Fernandes, 2007; Monteiro & Silva, 2009; Orlandelli *et al.*, 2012).

Geralmente, materiais utilizados em tais bioprocessos podem ter um preço elevado, se tornando assim um obstáculo na obtenção de biomoléculas de interesse, surge então a necessidade do estudo de materiais que possam ser utilizados como fontes de carbono para tais bioprocessos, abrindo assim a possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais, que normalmente são biomassas lignocelulósicas ricas em carbono, e que possuem um baixo valor de mercado, substituindo substratos convencionais que possuem maior custo (Oliveira *et al.*, 2013).

Tais bioprocessos possuem uma perspectiva positiva no Brasil, que é um dos países que mais se destaca em relação aos estudos sobre a produção de enzimas utilizando processos fermentativos (dos Santos *et al.*, 2018).

1.2 Enzimas Hidrolíticas

Enzimas são moléculas, normalmente de origem proteica, que possuem estruturas capazes de catalisar e acelerar a velocidade de reações químicas específicas, sendo aplicadas em diversos setores da indústria. As enzimas são fundamentais em uma vasta gama de processos biotecnológicos, nos quais estas possuem um papel central e podem ser obtidas tanto de fontes vegetais, animais ou microbianas, estas últimas sendo as mais utilizadas nas indústrias, especialmente aquelas obtidas de bactérias e leveduras (Monteiro & Silva, 2009; Dos Santos *et al.*, 2013).

Dentre o grande número de enzimas utilizadas industrialmente, tem-se as celulasas, que compreendem um importante grupo de enzimas hidrolíticas que são relacionadas à degradação e reciclagem da biomassa na natureza, sendo um processo importante, mediante a quantidade de celulose presente nos materiais vegetais (Singhania *et al.*, 2010). Este grupo de enzimas são biocatalisadoras específicas que atuam na liberação da glicose, a partir do polímero de celulose, tendo assim uma grande aplicabilidade industrial, como por exemplo na conversão de biomassa a etanol (Castro & Pereira Jr, 2010).

Entretanto, o alto custo de uma enzima é um dos principais fatores que determinam a economia desse processo, tornando assim fundamental a redução de custos na produção para as aplicações industriais das mesmas (Park *et al.*, 2002; dos Santos *et al.*, 2013).

Dessa forma, uma das estratégias para se diminuir o custo de produção destes produtos é a utilização de resíduos agroindustriais, que costumam possuir um baixo valor econômico, como fonte de carbono para processos de produção enzimática (Schmidell *et al.*, 2001).

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo a produção de enzimas celulolíticas pela actinobactéria *Streptomyces capoamus* utilizando resíduos de bagaço de malte, provenientes de uma indústria cervejeira e cascas de abacaxi.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo do Pré-Inóculo

Primeiramente, a cultura contendo a actinobactéria *Streptomyces capoamus* foi reativada em placa de Petri, proveniente da Coleção de Microrganismos do laboratório do Grupo de Pesquisa Química Aplicada a Tecnologia, foram realizados repetidos inóculos, até a obtenção de uma cultura pura.

Posteriormente, em Erlenmeyer de 125 mL, com meio ISP2 (extrato de levedura, extrato de malte, dextrose e água destilada) foram adicionados discos com aproximadamente 1,0 cm de diâmetro da cultura de *S. capoamus* (esta com 7 dias de crescimento) e incubadas por 48 horas, sob agitação de aproximadamente 180 rpm e temperatura de 37°C. O ensaio do pré-inóculo foi feito em triplicata.

2.2 Preparo dos Resíduos Agroindustriais

O resíduo de malte e de abacaxi foi colocado em estufa de circulação de ar pelo período de 7 dias, em temperatura de 45°C. Posteriormente, esses resíduos foram triturados em moinho de facas até chegarem a consistência de pó, armazenados em sacos e guardados até sua utilização.

2.3 Preparo do Inóculo e Obtenção do Extrato Celulolítico

Em seguida, um volume de 1,0 mL da solução de cultivo do pré-inóculo foi inoculado em Erlenmeyers de 125 mL, que continham 50 mL de meio líquido ISP2 modificado, contendo água destilada, extrato de levedura e a fonte de carbono que consistia no resíduo agroindustrial escolhido (Resíduo de bagaço de malte ou as cascas de abacaxi), onde se acrescentou 10% (5 g) deste em cada ensaio.

Os frascos foram encubados em shaker, sob agitação de 150 rpm, por 7 dias, a 37°C, sendo retiradas 1 alíquota (~2,0 mL) por dia para análises de quantificação da atividade enzimática. Os ensaios foram realizados em triplicata.

2.4 Quantificação da Atividade Enzimática

A atividade enzimática foi quantificada de acordo com a metodologia modificada de Silva & Carmona (2008) utilizando o reagente de DNS para determinação de açúcares redutores segundo Miller (1959).

Primeiramente, foram adicionados em microtubos de 2mL, 50µL da solução de CMC 1% em tampão acetato-fosfato, seguido de 50 µL do extrato enzimático e então incubados em Termo shaker a 50°C por 30 minutos. Passado o tempo da reação, foram adicionados 100µL do reagente DNS (ácido 3,5-dinitrossalicílico) e incubados novamente em Termo shaker por 5 minutos. Após este período de reação, foram adicionados 800µL de água destilada.

Posteriormente, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro a 540 nm, verificando a absorbância obtida e sendo calibradas com seus padrões brancos respectivos de cada ensaio. Ao final, os resultados obtidos foram comparados a uma curva padrão de glicose para obtenção da atividade enzimática.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cinética enzimática obtida utilizando o resíduo de bagaço de malte como fonte de carbono para o cultivo está representada na Figura 1.

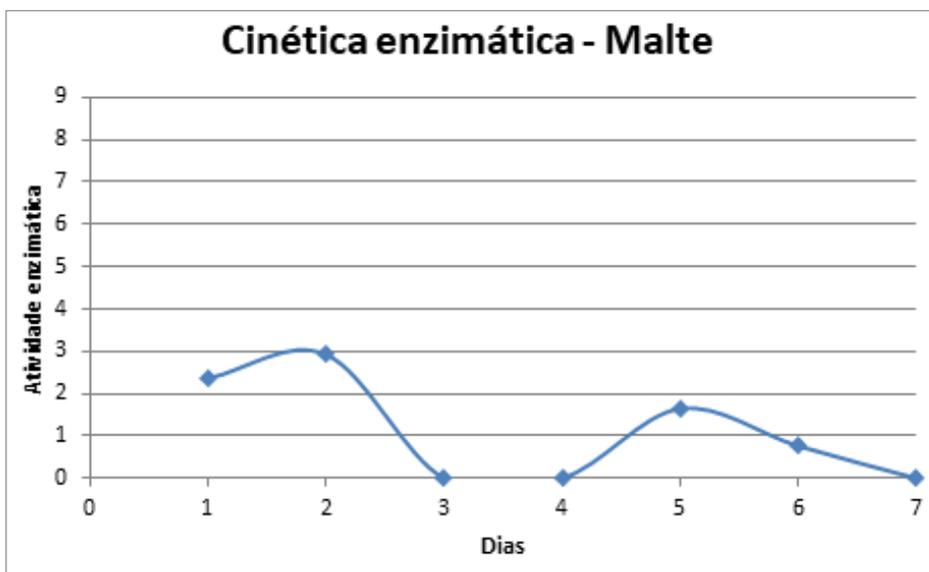


Figura 1: Cinética enzimática obtida pela actinobactéria *Streptomyces capoamus* utilizando resíduo de malte como fonte de carbono.

Pode-se observar que a maior atividade enzimática obtida foi apresentada no segundo dia de cultivo, onde atingiu-se uma atividade de $4,38 \pm 0,59$ U/mL. Na Figura 2, pode-se observar a cinética enzimática obtida em resíduo de casca de abacaxi.

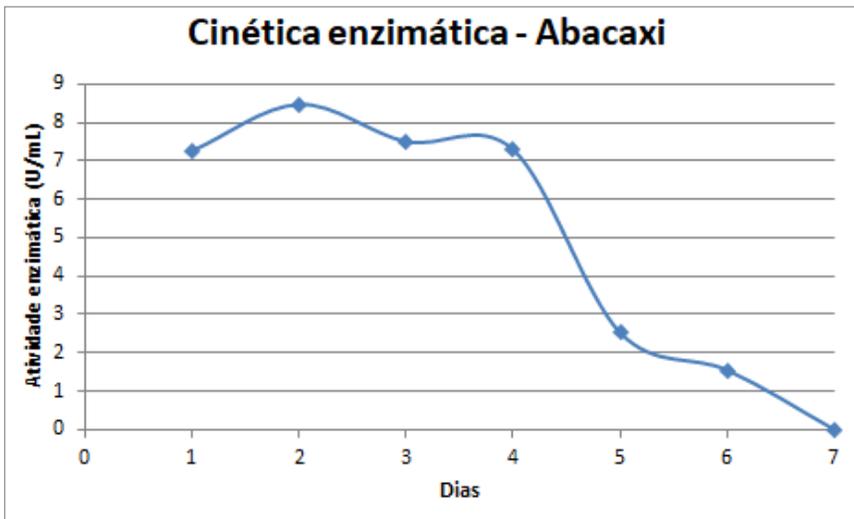


Figura 2: Cinética enzimática obtida pela actinobactéria *S. capoamus* utilizando resíduo de abacaxi como fonte de carbono.

A maior atividade enzimática foi obtida no segundo dia de cultivo, com uma atividade de $10,68 \pm 1,18$ U/mL, maior do que aquela atingida em resíduo de malte.

Portanto, pode-se constatar que a actinobactéria conseguiu atingir sua maior atividade enzimática com 2 dias de produção em ambos resíduos, resultado semelhante aos de Oliveira e colaboradores (2016) que utilizaram carboximetilcelulose, resíduo de maracujá e espiga de milho como substrato para *S. capoamus*, nos três tipos de substratos a maior atividade foi detectada no segundo dia de crescimento, onde atingiu-se 0,139U/mL utilizando como fonte de carbono a carboximetilcelulose. Em estudos com *Streptomyces viridobrunneus*, da Vinha e colaboradores (2011) detectaram a maior atividade celulolítica no quinto dia de cultivo em meio complementado com o liquor da maceração do milho e farelo de trigo e obtiveram uma atividade de 2 U/mL. Em um outro estudo utilizando linhagens de *Streptomyces*, Rodrigues et al. (2019) fizeram a produção de celulases utilizando como substratos: CMC, sabugo de milho, casca de maracujá, resíduo sólido urbano e resíduo da hidrodestilação de pau-rosa, e obtendo uma melhor atividade enzimática com o resíduo de pau rosa, em 96 horas, com 0,11 U/mL. Fica claro assim o potencial destes resíduos agroindustriais, especialmente a casca de abacaxi.

Visando o aumento da atividade enzimática obtida neste trabalho, deve-se otimizar a produção por meio de estudos de variáveis, como por exemplo a temperatura e o pH, a importância destes fatores pode ser analisada em trabalhos como o de Rathnan e colaboradores (2011) onde realizou a produção de celulases utilizando resíduos de frutas como substrato para *Streptomyces sp* e atingiu-se uma atividade 20 U/mL no pH 5,00 e se chegou a uma perda de 50% de atividade em outras faixas de pH, atingindo assim, em

sua condição ótima, um resultado superior ao relatado no presente trabalho, demonstrando assim a importância de tais condições na produção enzimática.

4 | CONCLUSÕES

Os resíduos agroindustriais utilizados nesse estudo se mostraram como potenciais substratos para a produção enzimática utilizando *S. capoamus*, especialmente se tratando do Abacaxi, que obteve resultados superiores a dados presentes na literatura para o gênero *Streptomyces*, em fases posteriores do trabalho, deve-se visar a otimização do bioprocesso e a purificação da enzima.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e da Universidade do Estado do Amazonas (UEA) pelo apoio financeiro. À Universidade do Estado do Amazonas (UEA), ao Laboratório de Microbiologia Aplicada da Escola Superior de Tecnologia da UEA (EST/UEA) e ao Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia (QAT) pelo apoio.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, C. L.; MENEZES, T. J. B. **Produção de celulasas e xilanase por *Aspergillus niger* IZ-9 usando fermentação submersa sobre bagaço de cana de açúcar.** B. CEPPA. v.18, n.1, p. 57-70, jan.-jun., Curitiba, 2000.

CASTRO, A. M.; PEREIRA JR, N. **Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise de resíduos agroindustriais.** Química Nova, v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

DOS SANTOS, P. S.; SOLIDADE, L. S.; SOUZA, J. G. B. LIMA, G. S. JR BRAGA, A. C. R.; DE ASSIS, F. G. V.; LEAL, P. L. **Fermentação em estado sólido em resíduos agroindustriais para a produção de enzimas: uma revisão sistemática.** The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC, v. 4, n. 2, 2018.

DOS SANTOS, T.C.; ROCHA, T.J.O.; OLIVEIRA, A.C.; ABREU FILHO, G.; FRANCO, M. ***Aspergillus niger* como produtor de enzimas celulolíticas a partir de farelo de cacau (*Theobroma cacao*).** Arquivo Instituto Biologia, São Paulo, v.80, n1, p.65-71, jan./mar., 2013.

FERNANDES, M. L. M. **Produção de lipases por fermentação no estado sólido e sua utilização em biocatálise.** 2007. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MILLER, G. L. **Use of dinitrosalicilic acid reagent for determination of reducing sugar.** Analytical Chemistry, v. 31, p. 426-428, 1959.

MONTEIRO, V.N.; SILVA, R.D.N. Aplicações Industriais da Biotecnologia Enzimática. Revista Processos Químicos, v.3, p. 9-23, 2009.

OLIVEIRA, A. C. D.; VARGAS, J. V. C.; RODRIGUES, M. L. F.; MARIANO, A. B. **Utilização de resíduos da agroindústria para a produção de enzimas lipolíticas por fermentação submersa.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. v.15, n.1, p.19-26, Campina Grande, 2013.

OLIVEIRA, R. L.; BORBA, C. B. A.; JUNIOR, S. D.; ALBUQUERQUE, P. M.; GUSMÃO, N. B.; SILVA, L. A. O. **Production and characterization of endoglucanase secreted by *Streptomyces capoamus* isolated from Caatinga.** African Journal of Biotechnology, v.15, n. 42, p. 2394-2401, outubro, 2016.

ORLANDELLI, R. C.; SPECIAN, V.; FELBER, A. C.; PAMPHILE, J. A. **Enzimas de interesse industrial: Produção por fungos e aplicações.** SaBios: Revista de Saúde e Biologia. V.7, n.3, p.97-109, set.-dez., 2012.

PARK, Y.; KANG, S.; LEE, J.; HONG, S.; KIM, S. **Xylanase production in solid state fermentation by *Aspergillus niger* mutant using statistical experimental designs.** Applied Microbiology and Biotechnology, v.58, n.6, p.761-766, 2002.

RATHNAN, R. K.; AMBILI, M. **Cellulase enzyme production by *Streptomyces* Sp using fruit waste as substrate.** Australian Journal of Basic and Applied Sciences, p. 1114-1118, 2011.

RODRIGUES, J. G. C.; GURGEL, R. S.; OLIVEIRA, R. L.; ALBUQUERQUE, P. M.; DUVOISIN JUNIOR, S. **Produção de celulasas por actinobactérias cultivadas em diferentes substratos.** Brazilian Journal of Development, v. 5, n. 7, 2019.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica**, v.2. São Paulo: Blucher, 2001.

SILVA, L. A. O.; CARMONA, E. C. **Production and characterization of cellulase free xylanase from *Trichoderma inhamatum*.** Applied Biochemistry and Biotechnology, v.150, p. 117-125, 2008.

SINGH, R.; KUMAR, M.; MITTAL, A.; MEHTA, P. K. **Microbial enzymes: industrial progress in 21st century.** 3 Biotech, 2016.

SINGH, V.; HAQUE, S.; NIWAS, R. SRIVASTAVA, A.; PASUPULETI, M.; TRIPATHI, C. K. M. **Strategies for Fermentation Medium Optimization: Na In-Depth Review.** Frontiers in Microbiology. v.7, Jan., 2017.

SINGHANIA, R.R.; SUKUMARAN, R.K.; PATEL, A.K.; LARREOCHE, C.; PANDEY, A. **Advancement and comparative profiles in the production technologies using solid-state and submerged fermentation for microbial cellulases.** Enzyme and microbial technology, v.46, p.541-549, 2010.

VINHA, F. N. M.; GRAVINA-OLIVEIRA, M. P.; FRANCO, M. N.; MACRAE, A.; BOM, E. P. S.; NASCIMENTO, R. P.; COELHO, R. R. R. **Cellulase production by *Streptomyces viridobrunneus* SCPE-09 using lignocellulosic biomass as inducer substrate,** Applied Biochemistry and Biotechnology, p. 256-267, 2011.

CAPÍTULO 2

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE POLIGALACTURONASE POR *ASPERGILLUS BRASILIENSIS* UTILIZANDO CASCA DE CUPUAÇU COMO SUBSTRATO

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 05/08/2020

Lucas de Souza Falcão

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Ciências da Saúde Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/5773105726389744>

Patrícia Melchionna Albuquerque

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/1177407730126204>

RESUMO: Resíduos como cascas de frutas possuem o potencial de serem utilizados como substrato sólido em bioprocessos, uma vez que por meio do cultivo microbiano essa biomassa pode ser convertida em produtos de alto valor agregado, como as enzimas hidrolíticas. As pectinases são hidrolases de grande aplicação industrial, em especial na indústria de alimentos e bebidas. Neste trabalho avaliou-se a produção da enzima poligalacturonase pelo fungo *Aspergillus brasiliensis*, utilizando cascas de cupuaçu como substrato. Os resíduos foram secos a 45°C por 7 dias e moídos. Para avaliação das variáveis mais significativas para o bioprocessos foi realizado um planejamento experimental fatorial 2⁵⁻¹. O cultivo do fungo *A. brasiliensis* ATCC 16404 foi realizado em 7 g de resíduo sólido, com soluções de nutrientes em concentrações pré-determinadas. Após a

extração das enzimas foi avaliada a atividade enzimática por meio do método do DNS. A maior atividade de poligalacturonase obtida foi de 6,94 U/mL, com o experimento a 30°C, 8 dias de cultivo, 80% de umidade, 3% de fonte de fósforo e 6% de fonte de nitrogênio. As variáveis mais significativas foram: concentração de fósforo, que teve uma influência positiva, o tempo de cultivo e a concentração de nitrogênio, que tiveram efeito negativo, além de 7 interações entre variáveis. Conclui-se assim que, visando a otimização do bioprocessos e aumento da produção enzimática, deve-se testar faixas superiores de concentração de fósforo, e inferiores de tempo de cultivo e fonte de nitrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: Bioprocessos, pectinases, resíduos agroindustriais.

POLYGALACTURONASE PRODUCTION BY *ASPERGILLUS BRASILIENSIS* USING CUPUASSU PEEL AS SUBSTRATE

ABSTRACT: Residues, such as fruit peels, have the potential to be utilized as solid substrates in bioprocesses, since they can be converted using microorganisms in high-value products, such as hydrolytic enzymes. Pectinases are hydrolytic enzymes with many industrial applications, especially in food and beverage industries. In this study, we evaluated the production of polygalacturonase using the fungi *Aspergillus brasiliensis* and cupuassu shells as substrate. The residues were dried at 45°C for 7 days and then milled. To evaluate the most significant variables in the bioprocess, a 2⁵⁻¹ factorial experimental design was used. The cultivation

of *A. brasiliensis* ATCC 16404 was performed on 7 g of solid residue with nutrient solutions in pre-determined conditions. After the enzymatic extraction, we evaluated the enzymatic activity using the DNS method. The highest polygalacturonase activity obtained was 6.94 U/mL, at 30°C, after 8 days of growth, 80% humidity, 3% phosphorus supplementation and 6% nitrogen supplementation. The most significant variables were the phosphorus concentration, which had a positive influence, the time of growth and the nitrogen concentration which had a negative influence, as well as 7 interactions among the variables. Thus, in order to optimize and improve the enzymatic production, higher values of phosphorus concentration and lower values of time of growth and nitrogen concentration should be tested.

KEYWORDS: Bioprocess, pectinase, agro-industrial residues.

1 | INTRODUÇÃO

Muitas definições já foram usadas para descrever um bioprocesso em fase sólida. Segundo Pandey et al. (2003) é um processo fermentativo envolvendo sólidos na ausência (ou quase ausência) de água; já segundo Rahardjo et al. (2006) é um processo no qual o crescimento microbiano ocorre em um substrato úmido com umidade suficiente para manter o crescimento e o metabolismo microbiano. No entanto, a maior parte das definições concordam que é um processo de fermentação microbiana que ocorre na ausência (ou quase) de água. Mesmo sendo um processo utilizado há milhares de anos, somente na parte final do último século aconteceu realmente uma expansão no desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo os bioprocessos em fase sólida, muito utilizado para a produção de alimentos, enzimas hidrolíticas, ácidos orgânicos, biopesticidas, entre outros, sendo também utilizado na indústria farmacêutica e também na alimentícia, para modificação de sabores (MANAN e WEBB, 2017).

Dentre os fatores que influenciam a eficiência do cultivo em meio sólido, pode-se destacar a umidade inicial do substrato, onde baixos níveis podem dificultar o acesso aos nutrientes, inibindo o crescimento microbiano, enquanto que, níveis muito altos podem levar à inibição da atividade enzimática. Estudos demonstram que o nível de umidade inicial do substrato pode ser complementado de acordo com a necessidade. Outros fatores podem limitar a atividade enzimática durante a fermentação sólida, como o tamanho das partículas, o que interfere especialmente na área de contato que o microrganismo terá com os nutrientes; o pH, que pode causar a desnaturação das enzimas e uma diminuição em sua produção; e a temperatura, que interfere no crescimento microbiano e na produção enzimática (MAURYA, 2012).

A escolha do substrato utilizado e do microrganismo são os fatores mais relevantes para o bioprocesso em fase sólida. A seleção do substrato depende de fatores como custo de produção e disponibilidade do material. Dessa forma, é importante a busca por resíduos agroindustriais abundantes que possam ser aplicados como substrato (SOCCOL et al., 2017; KETIPALLY e RAGHU, 2018).

Meios de cultura sintéticos possuem alto custo, especialmente quando comparados a resíduos agroindustriais, que normalmente são biomassas lignocelulósicas ricas em carbono, possibilitando assim o seu uso como substrato para bioprocessos. Os resíduos são especialmente interessantes em bioprocessos de fase sólida, levando assim à redução do custo de produção de um grande número de metabólitos de interesse industrial, incluindo as enzimas hidrolíticas (HANSEN et al., 2015; ARAÚJO, MACHADO e VILARILHO, 2019).

As enzimas hidrolíticas são agentes biocatalíticos que clivam ligações químicas. Estas enzimas são produzidas por uma grande diversidade de espécies, em meio líquido e em meio sólido, e atuam sobre diferentes substratos. As pectinases, dentre as quais tem-se a poligalacturonase, são enzimas que catalisam a degradação de substâncias pécicas. São muito utilizadas na indústria alimentícia, auxiliando a extração de sucos, fermentação do café e de chá, extração de óleos e na produção de vinho. As pectinases representam por volta 10% do total de enzimas produzidas mundialmente (KHATRI et al., 2015; GUPTA et al., 2016; SINGH, 2016; KAMALAMBIGESWARI et al., 2018).

A necessidade de se obter enzimas de maneira economicamente viável motiva a busca por matérias-primas renováveis de baixo custo para seu processo de produção, uma vez que seu custo é um dos fatores limitantes para a sua utilização (ANWAR, GULFRAZ E IRSHAD, 2014). Sendo assim, neste trabalho foram determinadas as variáveis que influenciam a produção de poligalacturonase pelo fungo *Aspergillus brasiliensis* utilizando cascas de cupuaçu como substrato para o bioprocessos em fase sólida.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Resíduo Sólido

Cascas de *Theobroma grandiflorum* (cupuaçu) foram utilizadas como substrato em bioprocessos em fase sólida. Os frutos foram obtidos em uma feira de Manaus-AM. Após obtenção das cascas, o material foi seco em estufa com circulação de ar forçada por 7 dias a 45°C e posteriormente foi triturado em moinho de facas com tela de 3 mm.

2.2 Preparo do Inóculo

Foi utilizada a espécie *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404. O fungo foi mantido em meio batata-água-dextrose (BDA), e repicado periodicamente. Para o preparo do inóculo, o fungo foi cultivado em BDA e incubado em estufa BOD durante sete dias a 28°C. A partir das placas cultivadas com o fungo esporulado, foi preparada a suspensão de esporos, padronizada a 1×10^7 esporos/mL, utilizando câmara de Neubauer.

2.3 Estudo das Variáveis de Cultivo

O fungo foi cultivado em 7 g do resíduo sólido, complementado com soluções contendo a quantidade determinada de nutrientes e incubado em BOD. Para avaliar o efeito das diferentes concentrações das fontes de nitrogênio e de fósforo, diferentes

percentagens de NH_4NO_3 e KH_2PO_4 foram avaliadas, assim como a quantidade de água adicionada aos substratos secos e moídos, para avaliação de diferentes umidades. Tempo e temperatura também foram avaliados, a fim de se encontrar as condições de cultivo que proporcionassem as maiores atividades enzimáticas. Após o cultivo, realizou-se a extração enzimática através de adição de 20 mL de água destilada e filtração a vácuo com auxílio de funil de Büchner. As amostras foram então armazenadas em freezer para posterior avaliação da atividade enzimática.

Para avaliação da influência das variáveis foi realizado um planejamento experimental fracionado 2^{5-1} . Os níveis das variáveis foram: Temperatura (T) 30°C (-1) e 34°C (+1); tempo (t) 8 dias (-1) e 14 dias (+1); fonte de Nitrogênio (N) 3% (-1) e 6% (+1); fonte de Fósforo (P) 0% (-1) e 3% (+1); e Umidade (U) 60% (-1) e 80% (+1). Para a análise dos dados utilizou-se o software Statistica10.0, com $p < 0,05$.

2.4 Ensaio de Atividade de Poligalacturonase

Para a avaliação da atividade pectinolítica, foi utilizada a metodologia descrita por Phutela e colaboradores (2005), com adaptações. Os testes consistiram na adição de 125 μL de extrato enzimático bruto e 125 μL de substrato (ácido poligalacturônico). As soluções foram então incubadas em banho-maria por 40 min a 37°C e posteriormente foram adicionados 250 μL de DNS para determinação dos açúcares redutores (MILLER, 1959). As amostras foram então incubadas novamente por 5 min a 100°C para desativação das enzimas. Após resfriamento e adição de 500 μL de água destilada foram feitas as leituras da absorbância em espectrofotômetro a 540 nm para determinação da atividade enzimática, com o auxílio de uma curva padrão de ácido D-galacturônico. Uma unidade de atividade enzimática (U) foi definida como a quantidade de enzima necessária para que seja formado 1 μmol de ácido D-galacturônico por mL de extrato enzimático.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A maior atividade de poligalacturonase foi obtida no ensaio 13 do planejamento experimental, atingindo 6,94 U/mL, como pode ser observado na Tabela 1. Este resultado é semelhante a outros encontrados na literatura, como no trabalho desenvolvido por Barman e colaboradores (2015) onde se obteve a produção de pectinases de *Aspergillus niger* utilizando cascas de banana como substrato (6,6 U/mL).

As variáveis foram analisadas quanto a sua influência sobre a produção de poligalacturonase ($p < 0,05$), como pode ser observado no diagrama de Pareto na Figura 1. Três variáveis isoladas foram definidas como significativas para a produção de poligalacturonase, além de outras 7 interações entre variáveis, demonstradas em gráficos de superfície de resposta (Figuras 2 a 8).

Ensaio	VARIÁVEIS CODIFICADAS					AP (U/mL)
	T (°C)	t (dias)	N (%)	P (%)	U (%)	
1	-1	-1	-1	-1	+1	4,93
2	+1	-1	-1	-1	-1	5,50
3	-1	+1	-1	-1	-1	6,79
4	+1	+1	-1	-1	+1	4,09
5	-1	-1	+1	-1	-1	4,69
6	+1	-1	+1	-1	+1	6,51
7	-1	+1	+1	-1	+1	0,00
8	+1	+1	+1	-1	-1	1,97
9	-1	-1	-1	+1	-1	5,18
10	+1	-1	-1	+1	+1	5,58
11	-1	+1	-1	+1	+1	5,62
12	+1	+1	-1	+1	-1	5,89
13	-1	-1	+1	+1	+1	6,94
14	+1	-1	+1	+1	-1	6,46
15	-1	+1	+1	+1	-1	4,85
16	+1	+1	+1	+1	+1	6,03
17	0	0	0	0	0	5,18
18	0	0	0	0	0	5,36
19	0	0	0	0	0	5,66

Tabela 1 - Atividade enzimática de poligalacturonase obtida a partir do planejamento experimental fatorial fracionado 2⁵⁻¹.

T = temperatura (°C); t = tempo (dias); N = nitrogênio (NH₄NO₃); P = fósforo (KH₂PO₄); U = umidade (%); AP= Atividade de poligalacturonase (U/mL).

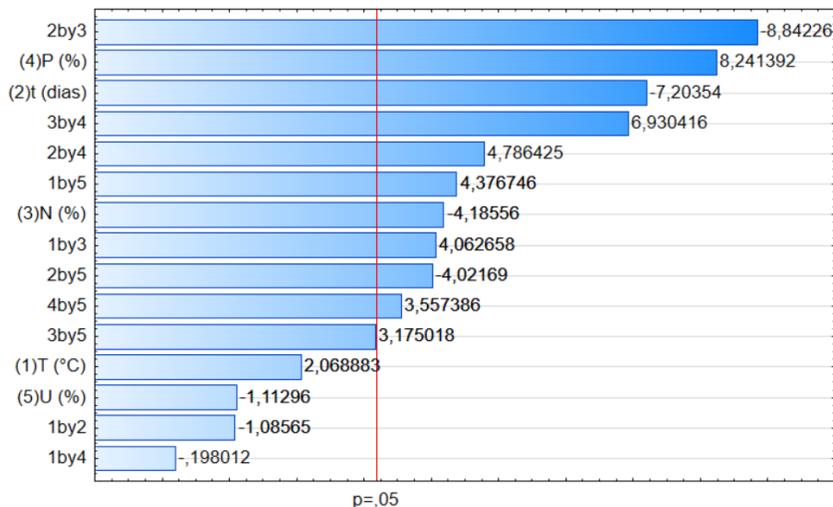


Figura 1 - Diagrama de Pareto para a atividade de poligalacturonase obtida através de cultivo do fungo *Aspergillus brasiliensis* em resíduo de cupuaçu.

T = temperatura (°C); (2) t = tempo (dias); (3) N = fonte de nitrogênio (NH_4NO_3); (4) P = fonte de fósforo (KH_2PO_4); (5) U = umidade (%).

Na Figura 2 pode-se observar que um menor tempo de cultivo, simultaneamente com uma maior concentração da fonte de nitrogênio, pode gerar um aumento da atividade enzimática.

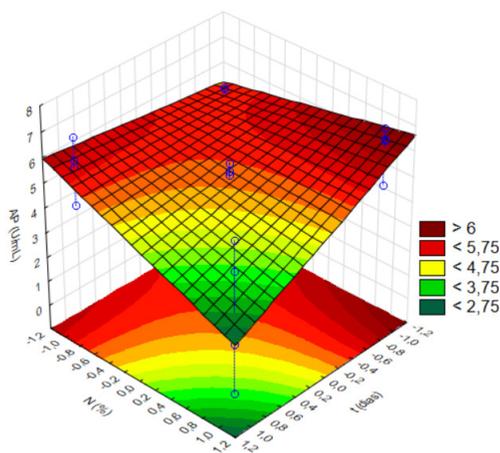


Figura 2 – Superfície de resposta para a atividade de poligalacturonase em função das variáveis “fonte de nitrogênio” e “tempo de cultivo”.

AP = atividade de poligalacturonase; N = fonte de nitrogênio (NH_4NO_3); t = tempo de cultivo.

Na interação entre as variáveis “fonte de nitrogênio” e “fonte de fósforo”, presente na Figura 3, pode-se observar que os maiores níveis de atividade enzimática estão presentes quando as concentrações de ambos os nutrientes estão mais altas, no entanto, é importante ressaltar que mesmo em regiões de menor concentração de nitrogênio, a atividade enzimática ainda se mantém relativamente alta.

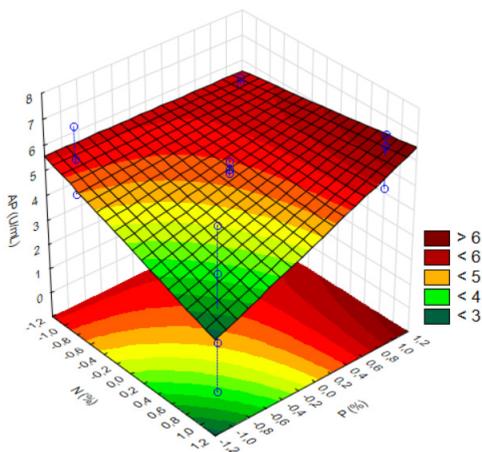


Figura 3 – Superfície de resposta para a atividade de poligalacturonase em função das variáveis “fonte de nitrogênio” e “fonte de fósforo”.

AP = atividade de poligalacturonase; N = fonte de nitrogênio (NH_4NO_3); P = fonte de fósforo (KH_2PO_4).

Na Figura 4 pode-se observar que os maiores níveis de atividade enzimática estão presentes quando se tem menores tempos de cultivo e maiores concentrações de suplementação de fósforo.

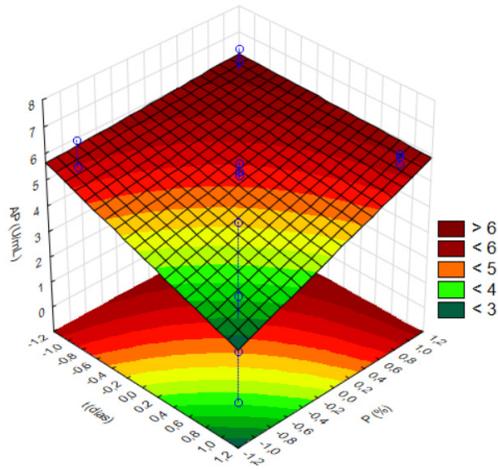


Figura 4 – Superfície de resposta para a atividade de poligalacturonase em função das variáveis “tempo de cultivo” e “fonte de fósforo”.

AP = atividade de poligalacturonase; t = tempo de cultivo; P = fonte de fósforo (KH_2PO_4).

Na interação entre umidade e temperatura, representada no gráfico de superfície de resposta na Figura 5, existem duas regiões de alta atividade enzimática, no entanto, esta se mostra levemente superior na região de alta temperatura e alta umidade.

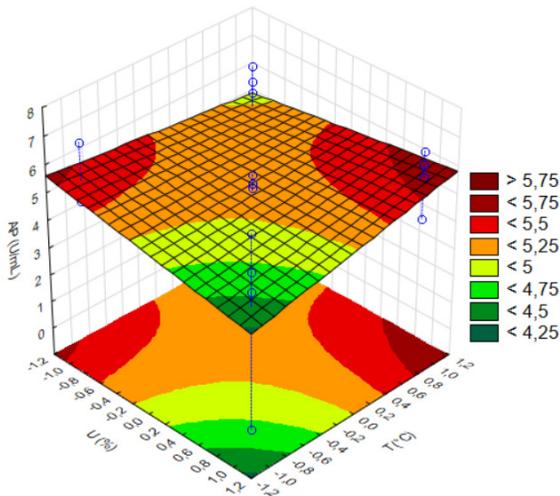


Figura 5 – Superfície de resposta para a atividade de poligalacturonase em função das variáveis “umidade” e “temperatura”.

AP = atividade de poligalacturonase; U = umidade; T = temperatura.

Na Figura 6, onde está sendo representada a interação entre temperatura e concentração de nitrogênio, pode-se observar que baixas concentrações de nitrogênio favorecem uma alta atividade enzimática, especialmente quando em interação com baixas temperaturas.

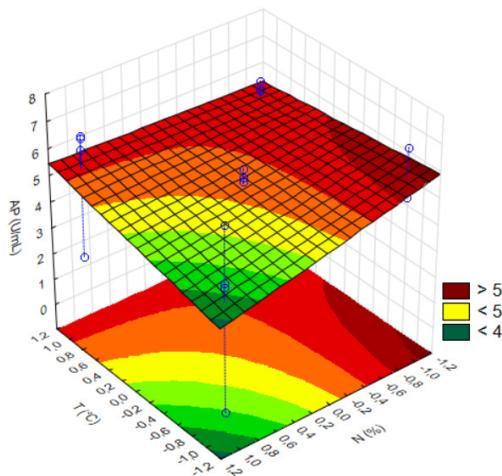


Figura 6 – Superfície de resposta para a atividade de poligalacturonase em função das variáveis “temperatura” e “fonte de nitrogênio”.

AP = atividade de poligalacturonase; T = temperatura; N = fonte de nitrogênio (NH_4NO_3).

Na interação entre a umidade e o tempo de cultivo, representada na Figura 7, pode-se observar que altos níveis de umidade e menores tempos de cultivo levam a uma maior atividade enzimática.

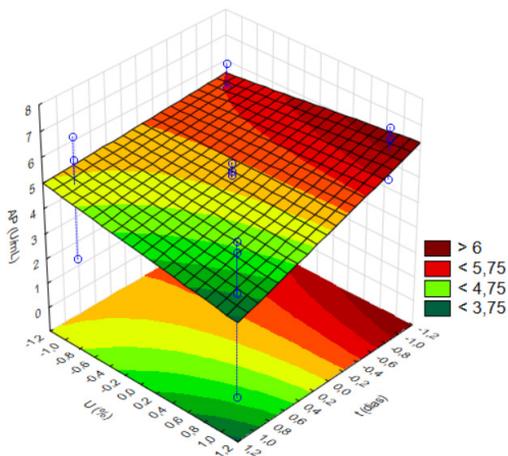


Figura 7 – Superfície de resposta para a atividade de poligalacturonase em função das variáveis “umidade” e “tempo de cultivo”.

AP = atividade de poligalacturonase; U = umidade; t = tempo de cultivo.

Na Figura 8, pode-se observar que altas concentrações de suplementação de fósforo e altos níveis de umidade levam a uma maior atividade enzimática.

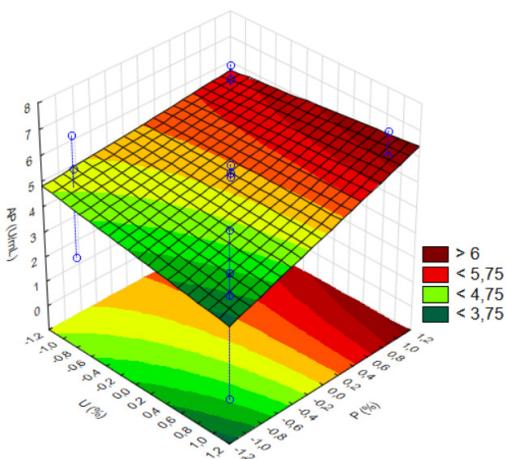


Figura 8 – Superfície de resposta para a atividade de poligalacturonase em função das variáveis “umidade” e “fonte de fósforo”.

AP = atividade de poligalacturonase; U = umidade; P = fonte de fósforo (KH_2PO_4).

El Enshasy e colaboradores (2018) também obtiveram como variáveis significativas as concentrações de nitrogênio e de fósforo, além da fonte de carbono. Os autores obtiveram uma atividade enzimática 2,8 vezes maior que a obtida inicialmente após o uso de planejamento experimental, corroborando a importância desta ferramenta para a otimização das condições de cultivo visando a produção de enzimas.

Por meio do diagrama de Pareto e dos gráficos de superfície de reposta pode-se observar que a variável concentração de fósforo deve ser aumentada em etapas posteriores da otimização, uma vez que este fator apresentou um efeito positivo isoladamente e em interações com outras variáveis, como na interação de concentração de fósforo e concentração de nitrogênio, além de concentração de fósforo e tempo de cultivo. Já as variáveis tempo de cultivo e concentração de nitrogênio tiveram um efeito negativo na produção de poligalacturonase, de forma que devem ser testados cultivos mais curtos e com uma menor suplementação de nitrogênio. Além disso, a temperatura e a umidade devem ser mantidas em seus níveis mais altos, como visto na interação entre ambas as variáveis e nas interações entre umidade e tempo de cultivo e entre umidade e concentração de fósforo.

CONCLUSÕES

A casca de cupuaçu se mostrou um resíduo adequado para a produção de poligalacturonase, sendo as variáveis mais significantes para o bioprocessamento a concentração de fósforo, o tempo de cultivo e a concentração de nitrogênio, sendo então necessária a otimização dessas condições para uma maior produção de poligalacturonase pelo fungo *A. brasiliensis*.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, FAPEAM e ao grupo de pesquisa Química Aplicada à Tecnologia da UEA.

REFERÊNCIAS

ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. **Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review**. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, v. 7, p. 163-173, 2014.

ARAÚJO, D. J. C.; MACHADO, A. V.; VILARINHO, M. C. L. G. **Availability and suitability of agroindustrial residues as feedstock for cellulose-based materials: Brazil case study**. Waste and Biomass Valorization, v. 10, p. 2863-2878, 2019.

BARMAN, S.; SIT, N.; BADWAIK, L.S.; DEKA, S.C. **Pectinase production by *Aspergillus niger* using banana (*Musa balbisiana*) peel as substrate and its effect on clarification of banana juice**. Journal of Food Science and Technology, v. 52, n. 6, p. 3579-3589, 2015.

EL ENSHASY, H. A.; ELSAYED, E. A.; SUHAIMI, N.; MALEK, R. A.; ESAWY, M. **Bioprocess optimization for pectinase production using *Aspergillus niger* in a submerged cultivation system.** BMC Biotechnology, p. 18-71, 2018.

GUPTA, V. K.; KUBICEK, C. P.; BERRIN, J. G.; WILSON, D. W.; COUTURIER, M.; BERLIN, A.; FILHO, E. X. F.; EZEJI, T. **Fungal Enzymes for Bio-Products from Sustainable and Waste Biomass.** Trends in Biochemical Sciences, v. 41, p. 631-645. 2016.

HANSEN, G. H.; LÜBECK, M.; FRISVAD, J. C.; LÜBECK. **Production of cellulolytic enzymes from ascomycetes: Comparison of solid state and submerged fermentation.** Process Biochemistry, v. 50, p.1327-1341, 2015.

KAMALAMBIGSWARI, R.; YADAV, S. A.; SIVASWAMY, N.; USHANI, U. **Isolation, identification and optimization of pectinase producing soil fungi (*Aspergillus brasiliensis*).** International Journal of Research in Pharmaceutical Sciences, v. 9, n. 3, p. 762-768, 2018.

KHATRI, B. P.; BHATTARAI, T.; SHRESTHA, S.; MAHARJAN, J. **Alkaline thermostable pectinase enzyme from *Aspergillus niger* strain MCAS2 isolated from Manaslu Conservation Area, Gorkha, Nepal.** SpringerPlus, v. 4, p. 488-496, 2015.

KETIPALLY, R.; RAM, M. R. **Optimization of Pectinase Production by *Aspergillus Oryzae* RR 103.** Current Agriculture Research Journal, v. 6, n. 1, p. 37-44, 2018.

MANAN, M. A.; WEBB, C. **Modern microbial solid state fermentation technology for future biorefineries for the production of added-value products.** Biofuel Research Journal, v. 16, p. 730-740, 2017.

MAURYA, D. P.; SINGH, D.; PRATAP, D.; MAURYA, J. P. **Optimization of solid state fermentation conditions for the production of cellulase by *Trichoderma reesei* NCIM 992.** Journal of Environmental Biology, v. 33, p. 3-8, 2012.

MILLER, G. L. **Use of dinitrosalicilic acid reagent for determination of reducing sugar.** Analytical Chemistry, v. 31, p. 426-428, 1959.

PANDEY, A. **Solid-state fermentation.** Biochemistry Engineering Journal, v. 13, p. 81-84, 2003.

PHUTELA, U.; DHUNA, V.; SANDHU, S.; CHADHA, B. S. **Pectinase and polygalacturonase production by a thermophilic *aspergillus fumigatus* isolated from decomposting orange peels.** Brazilian Journal of Microbiology, v. 36, p. 63-69, 2005.

RAHARDJO, Y. S.; TRAMPER, J.; RINZEMA, A. **Modeling conversion and transport phenomena in solid-state fermentation: A review and perspectives.** Biotechnology Advances, v. 24, n. 2, p. 161-179, 2006.

SINGH, R.; KUMAR, M.; MITTAL, A.; MEHTA, P. K. **Microbial enzymes: industrial progress in 21st century.** 3 Biotech, v. 6, n. 174, p. 1-15, 2016.

SOCCOL, C. R.; DA COSTA, E. S. F.; LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; WOICIECHOWSKI, A.L.; VANDENBERGHE, L. P. S. **Recent developments and innovations in solid state fermentation.** Biotechnology Research & Innovation, v. 1, n. 1, p. 52-71, 2017.

CAPÍTULO 3

ATIVIDADE DE EXTENSÃO COMO FERRAMENTA DE ENSINO E APRENDIZAGEM EM BIOQUÍMICA II

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 10/08/2020

Marcia Mourão Ramos Azevedo

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/7179377526151324>

Alexander Silva Aguiar

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/5680087556777773>

Walter Lucas Corrêa Santana

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/3121368599059919>

Idelvina Souza da Silva

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/1439706418735224>

Jessyca Kelly Ferreira de Sousa

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/3775485420750502>

Pedro Lucas das Neves de Oliveira

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/1683161850493931>

Manusia da Mota Rocha

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/0010186074755620>

Francinelza Socorro Nogueira dos Santos

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/8574440284021432>

Cecila Leal de Sousa

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/7490876623610470>

Jéssica Tayanne Ramos Azevedo

<http://lattes.cnpq.br/2336647871958885>

Candria Taina de Sena Duarte

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/1450015665118876>

Milena Dias Dorabiato

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/9624149242486917>

Maria Vicencia Penaforte Maia

Universidade Federal do Oeste do Pará,
Instituto de Biodiversidade e Florestas
Santarém - Pará
<http://lattes.cnpq.br/8890671722882925>

RESUMO: As atividades de extensão, além de complementarem a formação dos alunos, propiciam a socialização do saber acadêmico com a comunidade. Nesse sentido, metodologias de ensino diferenciadas estimulam a participação dos alunos, sendo fundamental para a construção do seu conhecimento. Desta forma, este trabalho objetivou relatar a utilização do evento de extensão “Ciência na Orla” como instrumento de ensino e aprendizagem na disciplina de Bioquímica II. Para a realização das atividades, foram formadas três equipes com temas sorteados em: Metabolismo litotrófico, Metabolismo metanogênico e Silagem, seguindo as etapas de produção: revisão de literatura, exposição do trabalho na forma de seminário, montagem de banner, exposição ao público externo na Orla de Santarém, PA. e aplicação de questionário. A prática extencionista como ferramenta pedagógica proporcionou aos discentes o domínio dos conteúdos expostos, fornecendo um conhecimento mais dinâmico e exemplificado, possibilitando ao público uma interação da bioquímica com o cotidiano. O total de 100% dos alunos entrevistados afirmaram que a atividade de extensão contribuiu para a sua formação pessoal e profissional, demonstrando o impacto que esse tipo de evento promove sobre a vida acadêmica. As atividades realizadas no evento tiveram efeitos positivos nos alunos, que obtiveram uma experiência única e gratificante de aprendizagem com a comunidade externa.

PALAVRAS-CHAVE: Conhecimento, Experiência, Exposição, Metodologias.

EXTENSION ACTIVITY AS A TEACHING AND LEARNING TOOL IN BIOCHEMISTRY II

ABSTRACT: The extension activities, besides complementing the formation of the students, provide the socialization of academic knowledge with the community. In this sense, differentiated teaching methodologies stimulate the participation of students, being fundamental for the construction of their knowledge. Thus, this work aimed to report on the use of the extension event “Ciência na Orla” as a teaching and learning instrument in the discipline of Biochemistry II. To carry out the activities, three teams were formed with themes raffled in: Lithotrophic Metabolism, Methanogenic Metabolism and Silage, following the stages of production: literature review, exhibition of the work in the form of a seminar, banner assembly and exposure to the external public at Orla de Santarém, PA. and questionnaire application. The extentionist practice as a pedagogical tool provided the students with a mastery of the exposed contents, providing a more dynamic and exemplified knowledge, allowing the public an interaction of biochemistry with the daily reality. The total of 100% of the interviewed students evaluated that this activity contributed to their personal and professional formation, demonstrating the impact that this type of event promotes on academic life. The activities carried out at the event had positive effects on the students, who had a unique and rewarding learning experience with the external community.

KEYWORDS: Knowledge, Experience, Exposure, Methodologies.

1 | INTRODUÇÃO

O estudo da disciplina, Bioquímica II, é de fundamental importância para a compreensão do metabolismo celular, ou seja, o anabolismo e o catabolismo dos carboidratos, dos lipídios, das proteínas e dos ácidos nucleicos, assim como, a regulação e a integração do metabolismo. Estuda ainda, os processos de fotossíntese, fermentações, metabolismos litotróficos e metabolismo metanogênico. Tais conhecimentos são essenciais para a formação profissional além de ser uma disciplina que dará suporte aos conhecimentos básicos de outras disciplinas do curso de Biotecnologia.

Neste contexto, os conhecimentos dos conteúdos da Bioquímica II são de grande relevância para os avanços na área da Biotecnologia. Entretanto, dados presentes na literatura revelam que a Bioquímica é considerada uma disciplina de difícil compreensão pelos alunos, visto que se trata de fenômenos micro e macromoleculares, difíceis de serem abstraídos e compreendidos (YOKAICHIYA et al., 2004). Dessa forma, a utilização de aulas com metodologias de ensino diferenciadas com o intuito de estimular a participação dos alunos é de fundamental importância para a construção do conhecimento pelos discentes. Assim, atividade de extensão, articulada com os conteúdos da disciplina, torna-se uma importante ferramenta para auxiliar no processo de ensino e aprendizagem dos alunos, contribuindo para uma aprendizagem mais significativa.

As atividades de extensão, além de complementar a formação dos alunos, propicia a socialização do saber acadêmico com a comunidade contribuindo para a melhoria das condições de vida da população.

Dessa forma, a extensão pode ser definida como um processo social e de ação cidadã, em que a sociedade também é sujeito de conhecimento, de saberes e práticas que ao interagir com o saber científico, se potencializam (MARINHO, SILVA e CARVALHO NETO, 2018).

Chiminazzo et al. (2018) apontam que a extensão é um meio de desenvolvimento regional através da apresentação dos conteúdos abordados em sala, no ensino superior, à comunidade. A visibilidade que os projetos têm aos olhos dos membros da sociedade mostra a importância que a universidade tem no âmbito social, o que fortalece a troca de conhecimento,

Segundo Rodrigues et al. (2013) a extensão é uma ferramenta que propicia uma melhor relação universidade – sociedade por proporcionar a troca de conhecimento entre o membro da comunidade e os discentes.

O trabalho objetivou relatar a utilização do evento de extensão “Ciência na Orla” como instrumento de ensino e aprendizagem na disciplina de Bioquímica II.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no semestre de 2019.2, na disciplina de Bioquímica II, do curso de Biotecnologia da Universidade Federal do Oeste do Pará.

Buscando envolver a comunidade externa, as atividades finais elaboradas foram apresentadas no evento intitulado “Ciência na Orla” que ocorreu em dezembro de 2019, na orla da cidade de Santarém – Pará. Os participantes foram alunos da disciplina de Bioquímica II, monitores e docente da disciplina.

A disciplina era composta por um total de 16 alunos, para a realização das atividades, foram formadas 3 equipes, sendo um tema sorteado para cada grupo, dentre eles: Metabolismo litotrófico, Metabolismo metanogênico e Silagem. As tarefas foram avaliadas e auxiliadas ao longo da sua execução tanto por monitores quanto pela docente e culminaram como parte (80%) da terceira nota da disciplina.

As etapas foram divididas em: revisão de literatura, exposição do trabalho na forma de seminário, montagem de banner, exposição ao público externo e aplicação de questionário. Sendo que para o conteúdo sobre Silagem, foram realizadas aulas práticas de confecção de silagem em minisilos experimentais (Figura 1a e 1b).



Figura 1. (a) Coleta do capim-elefante. (b) Confeção dos silos experimentais.

Na revisão de literatura foram consultados livros e artigos relacionados ao tema. A revisão bibliográfica foi fundamental para a execução das atividades posteriores. Nos seminários utilizou-se notebook e Datashow. Os banners foram confeccionados em material de papel. Para as atividades voltadas ao público utilizaram-se banners, microscópicos, estojo de lâminas e silos experimentais.

Após a revisão de literatura, os alunos apresentaram e discutiram os seus trabalhos com o auxílio de um projetor de slides, neste âmbito, todos os demais acadêmicos puderam se envolver com a temática.

Em seguida as equipes foram instruídas a confeccionar um banner contendo as principais informações do conteúdo, seguindo os modelos de eventos científicos. Buscando-

se assim, aprimorar os conhecimentos dos acadêmicos nas carreiras profissionais de caráter científico.

Na etapa final, as equipes apresentaram os banners à comunidade externa no evento intitulado “Ciência na Orla”. Os grupos que responsáveis pelos temas metabolismo litotrófico e metanogênico, além dos banners, expuseram lâminas para serem visualizadas com o auxílio do microscópio óptico, contendo alguns microrganismos que atuam nesses processos metabólicos, buscando facilitar o processo de aprendizagem.

No intuito de mostrar como são feitos os processos de silagem, os alunos da disciplina participaram de uma aula prática realizada no decorrer da disciplina de Bioquímica II no intuito de preparar silos utilizando capim e resíduos de abacaxi. As estruturas dos silos serviram de apoio para a exposição no evento ao público externo.

As atividades realizadas pelos discentes foram avaliadas ao logo da sua execução, finalizando com a realização do evento. Durante a exposição dos trabalhos à comunidade a professora responsável pela disciplina, avaliou os alunos por meio de questionamentos a cada um dos membros das equipes.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O evento “Ciência na Orla”, realizada em Santarém-PA, promoveu a socialização de conhecimentos dos acadêmicos com a comunidade, através da explanação dos temas: metabolismo metanogênico, metabolismo litotrófico e silagem. Tais conteúdos, são de grande relevância social, visto que a agropecuária é importante na região. Através da apresentação de banners, materiais utilizados em aulas práticas como os minisilo experimentais, microscópico óptico, entre outros, foi possível obter a atenção e a interação com a comunidade, promovendo um diálogo mais efetivo.

A forma de explanação do metabolismo metanogênico e do metabolismo litotrófico foram através de banners e de visualizações de lâminas em microscópios ópticos de estruturas morfológicas de microrganismos relacionados a estes metabolismos.

De acordo com Albuquerque et al., 2012, as atividades voltadas a comunidade reforçam a ligação entre ser um bom profissional com o ensino, pesquisa e extensão, indo além dos muros da universidade, desvendando um caminho de descobertas tanto para os alunos quanto para a sociedade. Segundo Rodrigues et al. (2013), o contato dos acadêmicos com o público em geral, onde as teorias aprendidas em sala de aula se concretizam, mostrando que a extensão universitária traz para a sociedade grande contribuições, pois possui papel essencial, tanto na vida dos acadêmicos, que colocam em prática tudo o que aprenderam em sala de aula, quanto na vida das pessoas que usufruem deste aprendizado. Pode-se verificar esse elo no desenvolvimento das atividades propostas neste trabalho, onde a comunidade demonstrou interesse em aprender e participar das atividades.

As figuras 2a e 2b mostram as exposições dos trabalhos sobre o metabolismo metanogênico e metabolismo litotrófico, respectivamente. Ambos os processos envolvem diversas etapas que foram explicadas pelos alunos aos visitantes de uma maneira satisfatória e despertando nestes a curiosidade e interesse pelo assunto abordado, o que gerou debates e trocas de conhecimento no decorrer do evento, sendo uma importante experiência para os acadêmicos e para a comunidade.



Figura 2. (a) Exposição de banner com o conteúdo metabolismo metanogênico. (b) Exposição de banner

Conforme explicado pelos alunos (Figura 3), a silagem é um produto originado da fermentação anaeróbica de culturas forrageiras, sua produção envolve um complexo processo bioquímico e microbiológico, da colheita até sua utilização na alimentação animal. Já a ensilagem é o processo de produção de silagem na qual a espécie forrageira após o seu corte, picagem, compactação e vedação em silos sofre a ação de microrganismos anaeróbicos que fermentam os açúcares solúveis presentes na forragem produzindo ácidos orgânicos, especialmente o ácido láctico, principal responsável pela redução do pH (aumento da acidez). Este processo visa conservar o valor nutritivo da forragem para suprir os animais no período de escassez de alimento.



Figura 3. Exposição dos silos experimentais do banner retratando o conteúdo silagem.

Para se obter uma dinâmica diferente, e servir como outra forma de disseminação de saberes, se fez o uso de lâminas com estruturas de microrganismos para serem visualizadas no microscópio óptico, além da preparação de lâminas no evento para a visualização de outros organismos no microscópio óptico (Figura 4). Esta atividade aumentou o interesse do público em participar do evento, onde foi observado grande interação entre os alunos e a comunidade.

Segundo WOMMER, MICHELOTTI e LORETO (2019), a compreensão dos conteúdos se torna mais efetiva quando se utiliza de recursos ou modelos didáticos para a exposição de um conteúdo.

Para SANTOS, ROCHA, PASSAGLIO (2016), o estímulo à reflexão entre teoria e prática é uma possibilidade de aprimorar a formação do estudante de nível superior, por meio da oportunidade de praticar os conhecimentos adquiridos em sala de aula. A partir da aprendizagem sobre os processos metodológicos, tem-se a oportunidade de executar a teoria podendo aplicar os conhecimentos construídos e vivenciar a prática profissional. Sendo estimulados a desenvolverem metodologias dinâmicas, essa troca direta com a comunidade influencia o modo como os alunos serão no futuro como profissionais, e como atuarão até mesmo com pessoas.



Figura 4. Foto dos microscópios sendo utilizados para mostra

Por meio das atividades de extensão foi possível aprofundar os conhecimentos, associar a teoria e a prática dos conteúdos estudados e debater com segurança com a população, obtendo assim uma aprendizagem significativa.

No intuito de avaliar a contribuição do evento para a aprendizagem dos acadêmicos, foi montado um questionário contendo 10 perguntas que foi aplicado aos discentes que participaram do evento. Todos que responderam o questionário afirmaram já ter participado de alguma atividade de extensão em disciplinas anteriormente.

Quando questionado sobre “o que lhe motivou a participar do evento?”, os acadêmicos responderam obter experiência (50%) e adquirir conhecimento (50%). Desta forma, pode-se entender que os alunos estavam empenhados no desenvolvimento da atividade, e com isso obtiveram uma valiosa experiência nas apresentações e demonstrações científicas para o público, além de todo o conhecimento obtido no decorrer e na realização da atividade, havendo uma enorme troca de conhecimentos e de ideias entre os discentes e o público.

Todos os discentes entrevistados (100%) responderam que a atividade de extensão propiciou interesse e motivação e ainda, auxiliou na aprendizagem significativa dos temas, culminando em um melhor desempenho dentro de sala de aula. Ressalta-se a relevância desta atividade para o aprimoramento dos conteúdos pelos acadêmicos, visto que, essas atividades ocorreram em um ambiente fora do âmbito escolar.

Em relação ao evento “Ciência na Orla” as respostas dos alunos foram:

Foi um evento que deveria sempre acontecer, por levar conhecimento a população, tanto aos alunos como ao telespectador.

O evento muito bom, simples, aberto e gratuito para população e principalmente chamando atenção do jovem cientista. Parabéns a todos os envolvidos.

Gratificante.

O evento foi muito positivo, pois proporcionou o compartilhamento de conteúdo acadêmico com a comunidade em geral, de forma simples e de fácil compreensão, e através dessa interação, tanto os discentes, quanto a comunidade foram beneficiados.

Foi muito importante pela aproximação da sociedade com a ciência.

A ciência é para todos e o evento “Ciência na Orla”, comprovou isso.

Inovador, levar a ciência para fora do campo da faculdade, o qual deveria ser algo mais comum, já que, estamos sendo formados para a sociedade, então se faz necessário essa interação com todos, não ficar somente dentro da universidade.

Foi uma ótima forma avaliativa para aprender o assunto e proporcionar disseminação de conhecimento para às pessoas que passaram pelo local.

A atividade de extensão desenvolvida durante a disciplina contribuiu para a divulgação de saberes entre a universidade e a sociedade. Na perspectiva de averiguar as opiniões dos acadêmicos, perguntou-se quais os pontos positivos do evento, os alunos relataram:

Aprendizado e socialização, uma vez que o aluno sai da sala de aula e tem a responsabilidade de repassar conhecimento a pessoas desconhecidas e fazê-las compreender o assunto em questão.

Uma grande quantidade de pessoas participando, principalmente pessoas com muitas ideias e do meio científico.

Integração do público.

Compartilhamento de conteúdo acadêmico, interação com a comunidade em geral.

Experiência acadêmica.

Divulgação do curso e sua importância.

Interação da ciência com sociedade, prestígio que a disciplina despertou no público.

Integração, companheirismo e compromisso.

Socialização, aprender para explicar e inovação para a vida do acadêmico.

Foi uma experiência que eu nunca tinha passado ainda na universidade, o que me incentivou a participar mais desse tipo de evento.

Quando questionados sobre os principais pontos negativos, os discentes citaram: “não houve ponto negativo, falta de estrutura, calor, barulho devido outras programações e falta de experiência”. Em contrapartida, 100% dos alunos responderam que participariam de outro evento similar e que este evento contribuiu para a sua formação pessoal e profissional, demonstrando o impacto desse tipo de atividade.

Segundo Costa e Nunes 2019, a apresentação de projetos em feiras de Ciências, favorece a formação do aluno e contribui, aumentando a participação em debates que remetem a problemas da atualidade. Concordando nesse aspecto, as opiniões dos alunos em relação a interação do público com o evento foram, 70 % responderam que foi excelente e 30 % responderam que foi boa, onde nota-se um maior envolvimento dos acadêmicos com a sociedade.

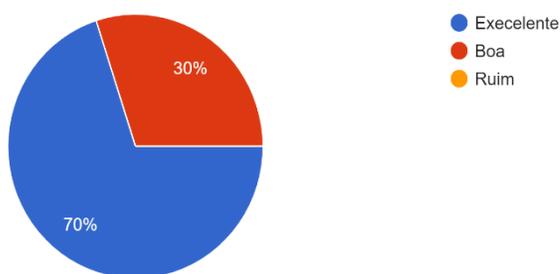


Figura 5. Respostas dos alunos em relação a interação do público com o evento.

Através do questionário aplicado, verificou-se que o evento “Ciência na Orla” contribuiu para a formação dos alunos, pois os mesmos relataram que obtiveram uma experiência única e gratificante em que a comunidade presente no evento demonstrou interesse nos conteúdos abordados criando importantes momentos de discursão, trocas de experiências e aprendizados entre os envolvidos.

4 | CONCLUSÃO

Atividades de extensão articulada com o conteúdo da disciplina desperta nos alunos o interesse em realizar as atividades propostas com responsabilidade e compromisso possibilitando uma aprendizagem significativa.

Além disso, propicia a socialização do saber acadêmico com a sociedade contribuindo para a melhoria das condições de vida da população, sendo um importante espaço de prática social e de aprendizagem.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M.A.C. et al. **Bioquímica como Sinônimo de Ensino, Pesquisa e Extensão: um Relato de Experiência.** Revista Brasileira de Educação Médica, v.36, n.1, p.137-142, 2012.

CHIMINAZZO, M. A. et al. **Expedição IFSULDEMINAS:** Valorizando as características socioambientais locais na extensão. Revista Brasileira de Extensão Universitária, v.9, n.1, p.57-64, 2018.

COSTA, L. O.; NUNES, S. M. T. **As feiras de ciências como instrumento facilitador de aprendizagem para alunos e professores da educação básica.** II Congresso Nacional de Ensino de Ciências e Formação de Professores, v. 2, p.1407-1419, 2019.

MARINHO, C. M.; SILVA, L. N. da; CARVALHO NETO, M. F. de. **Extensão universitária e aproximação dialógica: a experiência do projeto escola no campus no sertão de Pernambuco/PE – Brasil.** Revista de Extensão da UNIVASF, Petrolina, v. 6, n. 2, p. 111-124, 2018.

RODRIGUES, A. L. et al. **Contribuição da extensão universitária na sociedade.** Cadernos de Graduação, v.1, p.141-148, 2013.

SANTOS, J. H. de S.; ROCHA, B. F.; PASSAGLIO, K. T. **Extensão Universitária e Formação no Ensino Superior.** Revista Brasileira de Extensão Universitária v. 7, n. 1, p.23-28, 2016.

WOMMER, F. G. B.; MICHELOTTI, A.; LORETO, E. L. da S. **Proposta didática para o ensino de biologia celular no Ensino Fundamental: a história da ciência, experimentação e inclusão.** Brazilian Journal of Education, Technology and Society (BRAJETS). v.12, n.2, p.190-197, 2019.

YOKAICHIYA, D.K.; GALEMBECK, E.; TORRES, B.B. **O que os alunos de diferentes cursos procuram em disciplinas extracurriculares de bioquímica?** Revista Brasileira de Ensino de Bioquímica e Biologia Molecular. n.1, 2004.

ESTUDO DO EMPREGO DE PINHÃO PROVENIENTE DA *Araucaria angustifolia* (Bertol.) O. Kuntze) PARA PRODUÇÃO DE VODCA

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 31/07/2020

Victor Erpen Broering

Centro Universitário Facvest - UNIFACVEST,
Curso de Engenharia Química
Lages – SC
<http://lattes.cnpq.br/3501393544875087>

Darlan Nardi

Centro Universitário Facvest - UNIFACVEST,
Curso de Engenharia Química
Lages – SC
<http://lattes.cnpq.br/4319997519846607>

Sabrina de Bona Sartor

Centro Universitário Facvest - UNIFACVEST,
Curso de Engenharia Química
Lages – SC
<http://lattes.cnpq.br/4951199581194710>

RESUMO: A araucária (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) O. Kuntze), habitualmente chamada de Araucária ou Pinheiro-do-Paraná, foi uma das espécies nativas mais exploradas na região sul do Brasil. Suas sementes, também conhecidas como pinhões, se desenvolvem no fruto titulado como pinha e serve de alimento para inúmeras espécies animais, bem como para os seres humanos. O pinhão apresenta elevada concentração de amido, podendo ser convertido à glicose através de hidrólise enzimática, permitindo sua utilização como matéria-prima para a produção de bebidas alcoólicas fermentadas, onde a glicose presente no mosto é convertida à álcool etílico. Diante

disto, o presente trabalho teve como objetivo a avaliação da utilização do pinhão como matéria-prima base para a produção de mosto fermentável e posterior aplicação do etanol na produção de vodca. Os resultados obtidos mostram a possibilidade de se empregar as sementes da araucária como matéria-prima para a produção de vodca, representando assim, um novo e amplo campo de aplicação do pinhão, proporcionando uma melhor valorização do fruto e, portanto, maior ganho econômico regional.

PALAVRAS-CHAVE: Pinhão, Araucária *angustifolia*, Vodca, Amido.

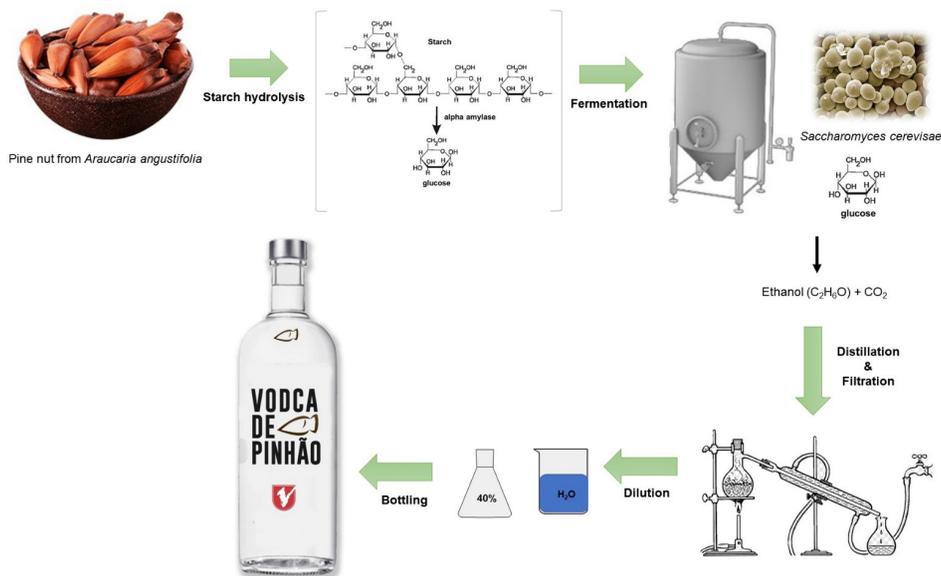
STUDY OF THE EMPLOYMENT OF THE PINE NUT SEED FROM *Araucaria angustifolia* (Bertol.) O. Kuntze) TO MANUFACTURE VODKA

ABSTRACT: The araucária (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) O. Kuntze), commonly called Araucaria or Pinheiro-do-Paraná, was one of the most exploited native species on the south of Brazil. Its seeds, also known as pine nuts, grow on the fruit titled pine cone and serve as food for countless of animal species as well as humans. The pine nut has a high starch concentration, which can be converted to glucose with the use of enzymes that promote its hydrolysis, ie, the breakdown of starch bonds. Given this feature, it enables the pine nut to be used as a raw material for the production of fermented alcoholic beverages, where glucose is converted to ethanol. One of the least complex beverages to make is vodca, which basically consists of converting starch to glucose, then preparing the wort and finally distilling the fermented product.

Given this, the present work aimed to evaluate the use of pine nuts as the base raw material for the production of a new beverage from a product with relevance in the regional economy. The results show the possibility of using *Araucaria* seeds as raw material for vodka production, thus representing a new and wide field of application of pine nuts.

KEYWORDS: Pine nut seed, *Araucária angustifolia*, Vodka. Starch.

VISUAL ABSTRACT:



1 | INTRODUÇÃO

A produção e o consumo de bebidas alcólicas são amplamente difundidos em toda a sociedade, desde os tempos mais remotos, desempenhando papel cultural, religioso e econômico (SALES, 2010).

Atualmente, as diferentes bebidas se destacam por movimentar continuamente o mercado financeiro de alimentos e bebidas (REIS, 2015). Segundo a Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação (ABIA), as indústrias do setor de alimentos e bebidas produziram em 2018 o equivalente a 9,6% do produto interno bruto (PIB) brasileiro, gerando cerca de 1,6 milhões de postos diretos para trabalho (ABIA, 2018).

A legislação brasileira define bebida como um produto industrializado, destinado à ingestão humana, em estado líquido, não tendo finalidade medicamentosa ou terapêutica, podendo ser classificada em bebida não alcoólica (com limite máximo de 0,5% em volume de álcool etílico potável a 20°C) e bebida alcoólica, com graduação alcoólica entre 0,5 e 54% em volume de álcool etílico potável a 20°C. É fundamental ainda, que o álcool

etílico seja potável e obtido por fermentação ou por destilo-retificação de mosto fermentado (BRASIL, 2009).

Dentre as bebidas alcóolicas mais populares e consumidas no mundo, encontra-se a vodca. Sua origem remonta a Europa Oriental, sendo obtida através da destilação de cereais, tais como milho, centeio, trigo, ou tubérculos, como a beterraba e a batata. Todas estas matérias primas apresentam alto teor de carboidratos, especialmente amido, permitindo sua utilização em processos de fermentação alcoólica. A vodca apresenta aspecto incolor, não manifestando sabor pronunciado, apenas ardente devido ao elevado teor alcoólico, que pode variar de 36% a 54% em volume a 20°C (VAZ *et. al.*, 2013). Devido às suas características sensoriais, por não apresentar odor característico, sabor e nem coloração, pode ser empregada na maioria dos coquetéis com a finalidade de apenas elevar o teor alcoólico, sem alterar significativamente suas características, fato que contribui para o seu alto volume de produção (BLUE, 2010).

No Brasil, segundo a Portaria N° 63 de 2008, a Vodca, Vodka ou Wodka é uma bebida com graduação alcoólica de 36 a 54% em volume, 20°C, obtida de álcool etílico potável de origem agrícola ou destilado alcoólico simples de origem agrícola retificado, seguidos ou não de filtração por meio de carvão ativado, como forma de atenuar os caracteres orgânicos da matéria-prima original (BRASIL, 2008).

A araucária (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) O. Kuntze), popularmente conhecida como Pinheiro do Paraná, é uma planta amplamente encontrada nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e em pequenas proporções em outros estados. As plantações de araucária são consideradas como fonte de inúmeros subprodutos florestais, estes de caráter madeiráveis ou não-madeiráveis. E, devido à elevada qualidade de sua madeira, por muitos anos foi um dos principais produtos da exportação brasileira (DOS SANTOS *et al.*, 2002; DANNER *et al.*, 2012).

Os frutos da araucária são classificados como pseudofrutos, sendo popularmente conhecidos como pinha. Já as sementes, conhecidas como pinhões apresentam dimensões e pesos relativamente grandes, sendo ricos em reservas energéticas, principalmente de amido (SOARES; MOTA 2004). O pinhão é uma semente apreciada na forma de alimento, tanto pelos povos indígenas das regiões onde a araucária é nativa, quanto pela população atual, cujo ciclo produtivo representa uma atividade econômica consolidada e de grande importância sócio cultural. A composição nutricional do pinhão inclui micronutrientes, com destaque para sua composição de minerais (potássio, cobre, zinco, manganês, ferro, magnésio, cálcio, fósforo, enxofre e sódio) e macronutrientes, onde destaca-se o teor de carboidratos, com valores entre 30 e 40 g/100 g de sementes (EMBRAPA, 2020).

O objetivo deste trabalho foi utilizar as sementes da *Araucaria angustifolia* como matéria prima para o processo fermentativo, através da hidrólise enzimática do amido, bem como produzir etanol a partir do mosto hidrolisado de pinhão e produzir a bebida alcóolica vodca, de acordo com as definições da legislação brasileira.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras

As amostras de pinhão foram adquiridas no município de Paineira, Santa Catarina, em uma localidade conhecida como Faxinal Preto. Para manter uma uniformidade da matéria-prima, a coleta do material foi realizada nas mesmas plantas. Após a coleta, os pinhões foram transportados ao Laboratório de Engenharia Química, do Centro Universitário Facvest, onde foram cozidos sob imersão, descascados e, posteriormente, armazenados em temperatura de congelamento (-18°C) em embalagens à vácuo.

2.2 Hidrólise do Amido e Obtenção do Mosto Fermentável

As amostras de pinhão congeladas foram trituradas em liquidificador industrial antes de serem submetidas ao processo de hidrólise do amido. Adicionou-se água destilada na proporção de 1:1. Para a hidrólise, utilizou-se a enzima α -amilase termoestável (Termamyl®, Novozymes, Dinamarca). Segundo o autor Liu (2002), a quantidade de enzima para hidrólise é de cerca de 100 microlitros para reagir com 100 miligramas de matéria orgânica (fonte de amido). No entanto, devido à uma indisponibilidade de enzima comercial no mercado, utilizou-se 3mL para cada 500g de matéria orgânica, ocasionando em maior tempo de conversão de amido em glicose. O pH foi mantido em 5,6 conforme orientações do fabricante. A mistura foi aquecida até temperatura de fervura (aproximadamente 100°C) e monitorou-se o teor de glicose através da medida do graus Brix (°BRIX). O processo iniciou com 0 °BRIX foi considerado finalizado quando estabilizou em 10 °BRIX.

Após o processo de hidrólise do amido, separou-se a parte sólida restante por decantação, seguida da filtração em filtro de papel do restante das partículas que não decantaram por completo, obtendo assim, o mosto fermentável.

2.3 Fermentação do Mosto

O mosto foi depositado em um biorreator (fermentador cônico inox 50L, SS Brewtech, E.U.A), adicionados 10g de ativante de fermentação (Zimovit T52®, Lamas, Brasil) e 10g de levedura *Saccharomyces cerevisiae* (UFLA CA-11, LNF, Brasil). A temperatura foi controlada e mantida em 30°C durante 10 dias e o final da fermentação foi considerado quando não houve mais produção de dióxido de carbono (CO₂).

2.4 Destilação e Filtração

Para aumentar a concentração de álcool etílico, foi realizado o processo de destilação em cinco repetições. A solução de álcool etílico obtida apresentou teor alcoólico entre 90% a 95% e após sua obtenção, foi filtrada com carvão ativado em pó (Casa dos Químicos, Brasil) para eliminação de congêneres. Esta etapa foi realizada em três repetições, utilizando quantidade arbitrária de carvão ativado juntamente com a solução alcoólica obtida, permanecendo em agitação por 12 horas e após este período, filtrada em papel filtro com tamanho de poro 24 μ m (Synth®, Brasil).

2.5 Diluição e Obtenção da Vodca

Para obter a bebida de acordo com a legislação brasileira, diluiu-se a solução alcoólica concentração até 40% de álcool etílico (v/v), ou 40° Gay Lussac (G.L.). Essa concentração é verificada com o auxílio de um densímetro para álcool etílico e suas misturas com água (Incoterm, Brasil). Para a diluição, utilizou-se água destilada. O produto final foi envasado, identificado e armazenado em temperatura ambiente ($20\pm 4^{\circ}\text{C}$).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por apresentar papel sócio econômico relevante na sociedade onde está inserida, é fundamental que a cultura do pinhão seja valorizada, eficiente e que apresente manejo e cultivo rentável para seus produtores. Portanto, desenvolver tecnologias de produção e colheita, bem como produtos de maior valor agregado, tais como as bebidas alcoólicas, tornam-se indispensáveis para maior valorização deste produto.

O pinhão é amplamente utilizado em produtos culinários típicos nas regiões produtoras e a utilização do pinhão como fonte de amido fermentável para a produção de bebidas alcoólicas já foi relatada por outros autores. Liz (2017) obteve uma bebida alcoólica com baixa aceitação, devido à suas características sensoriais, e teor alcoólico em de 3,0 °GL.

Liz (2017) relata o uso de pinhão como adjunto do malte na produção de cervejas, assim como o trabalho de Batista (2014), onde, em caráter experimental e em pequena escala, foram desenvolvidos seis tipos de cervejas, com variação nas concentrações de malte de cevada e pinhão.

O processo de hidrólise do amido do pinhão observado neste trabalho mostrou-se eficiente, comprovado pelo aumento da concentração de açúcares livres na amostra analisada, iniciando em 0°BRIX e finalizando 10°BRIX, para a quantidade de pinhão/ enzima utilizada.

A fermentação do mosto também foi considerada eficiente, embora a produção de álcool, não foi satisfatória em termo de volume produzido, visto que a reação terminou sem esgotar totalmente os açúcares fermentescíveis presentes nas amostras em estudo. O rendimento da produção de álcool foi de cerca de 1% (v/v) em relação ao mosto fermentado. Assumindo que cada 2 °BRIX geram em torno 1°GL, a reação de fermentação apresentou uma boa eficiência, porém baixo rendimento. O uso do ativante de fermentação permite fornecer às leveduras (indígenas ou selecionadas), o nitrogênio necessário para o início do processo fermentativo.

Após a fermentação do mosto, obteve-se um líquido com baixo teor alcoólico, o que torna necessário realizar um processo de destilação desta mistura, obtendo-se, ao final, o etanol em maior concentração. Esta etapa foi repetida para reduzir a quantidade de impurezas e aumentar a concentração alcoólica da solução, e, posteriormente, diluída até os níveis desejados.

Após esta etapa, pode-se adicionar à bebida, bebida aromatizantes naturais de origem vegetal e açúcares, com nível máximo de 2 g/L (LIMA; FILHO, 2011; VAZ *et.al.*, 2013).

A vodca obtida apresentou características sensoriais típicas deste tipo de bebida, tais como odor e sabor alcóólico, pungente, transparência e limpidez (Figura 1). Assim, estes atributos reforçam a possibilidade da produção em larga escala, bem como a provável aceitação pelo mercado consumidor.



Figura 1. Produto final: Vodca de pinhão.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos mostram a possibilidade de se empregar as sementes da araucária como matéria-prima para a produção de vodca, representando assim, um novo e amplo campo de aplicação do pinhão.

O produto obtido apresenta grande potencial de comercialização, porém novos estudos se fazem necessários, tanto para otimização do processo produtivo, quanto para avaliação sensorial para caracterizar e avaliar a aceitação da bebida.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário Facvest – UNIFACVEST pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABIA - Associação Brasileira da Indústria de Alimentação. (2018). Dados de Faturamento do Setor. Disponível em: <<https://www.abia.org.br/vsn/temp/z2019422RelatorioAnual2018.pdf>>.

BATISTA, R.A. **Produção e Avaliação Sensorial de Cerveja com Pinhão (*Araucaria angustifolia*)**. 2014. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo (USP), Lorena, 2014.

BRASIL. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas (Decreto nº 6.871 de 4 de junho de 2009). **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, pecuária e abastecimento. Portaria Nº 63, de 23 de abril de 2008. Secretaria de defesa agropecuária. **Diário Oficial da União**, 2008.

BLUE, A. D. **The complete book of spirits: a guide to their history, production, and enjoyment**. Zondervan, 2010.

DANNER, M. A.; ZANETTE, F.; RIBEIRO, J. Z. O cultivo da araucária para produção de pinhões como ferramenta para a conservação. **Pesquisa Florestal Brasileira/ Brazilian Journal of Forestry Research**. v. 32, n. 72, p. 441-451, 2012.

DOS SANTOS, A. J; CORSO, N. M; MARTINS, G; BITTENCOURT, E. Aspectos produtivos e comerciais do pinhão no Estado do Paraná. **Floresta**, v. 32, n. 2, p. 163-169, 2002.

EMBRAPA. **Valor Nutricional do Pinhão**. Colombo. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/florestas/valor-nutricional-do-pinhao>>. Acesso em 23 de Jul. 2020.

LIU, Q. A. Study of Enzymatic Hydrolysis of Starch in Potato Pulp. **Journal of food science**. Vol. 67, n. 6, 2002.

LIMA, L. L. A; FILHO, A. B. M. **Tecnologia de bebidas**. Recife: EDUFRPE, 2011.

LIZ, G. M. **Produção de Bebida Alcoólica à Base de Pinhão**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). 44f. Departamento Acadêmico de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UFTPR), Ponta Grossa, 2017.

REIS, J. T. Setor de bebidas no Brasil: abrangência e configuração preliminar. **Rosa dos Ventos**, v. 7, n. 2, p. 205-222, 2015.

SALES, E. Aspectos da história do álcool e do alcoolismo no século XIX. Em Escritos sobre a saúde, doenças e sociedade. UFPE. **Cadernos de História**, Ano VII, n. 7, 2010. P. 179.

SOARES, T. S; MOTA, J. H. Araucária – o pinheiro brasileiro. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, v. 3, n. 1, 2004.

VAZ, E. L. S; MONTEIRO, M. A. A; MONTEIRO, I. C. C; ACCIARI, H. A; CODARO, E. N. Determinação do teor alcoólico de vodcas: uma abordagem multidisciplinar no ensino da física, química e matemática. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 4, p. 292-296, 2013.

PROJETO DE INDÚSTRIA CERVEJEIRA: DA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ECONÔMICO AO DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 31/07/2020

Carolina Smaniotto Fronza

Universidade Federal de Santa Maria,
Engenharia Química
Santa Maria, RS
<http://lattes.cnpq.br/9662495827820486>

Dinalva Schein

Universidade Federal de Santa Maria,
Engenharia Química
Santa Maria, RS
<http://lattes.cnpq.br/8537370885641182>

Gabriela Aline Kroetz Bremm

Universidade Regional Integrada do Alto
Uruguai e das Missões, Engenharia Química
Santo Ângelo, RS
<http://lattes.cnpq.br/4548141143478226>

Enrique Chaves Peres

Universidade Regional Integrada do Alto
Uruguai e das Missões, Engenharia Química
Santo Ângelo, RS
<http://lattes.cnpq.br/5542026261203802>

Andréia Monique Lermen

Universidade Federal da Fronteira Sul,
Engenharia Ambiental e Sanitária
Cerro Largo, RS
<http://lattes.cnpq.br/7252021598762941>

Naiara Jacinta Clerici

Universidade Federal da Fronteira Sul,
Engenharia Ambiental e Sanitária
Cerro Largo, RS
<http://lattes.cnpq.br/3630704975736129>

Júlia Cristina Diel

Universidade Federal de Santa Maria,
Engenharia Química
Santa Maria, RS
<http://lattes.cnpq.br/1589964271174213>

RESUMO: A cerveja é uma bebida alcoólica produzida a partir de malte, água, lúpulo e levedura, sendo a bebida alcoólica mais consumida em escala mundial. As cervejas artesanais tem ganhado notoriedade, pois possuem aromas e sabores distintos, tendo alta qualidade e alto valor agregado. Uma das etapas mais importantes para a produção de uma cerveja artesanal é a escolha do estilo a ser produzido, as matérias-primas que serão utilizadas e os equipamentos envolvidos na produção. No cenário atual, as cervejas artesanais estão se tornando populares entre os consumidores brasileiros e o mercado das cervejarias artesanais é promissor. Portanto, a referida pesquisa objetivou projetar uma indústria cervejeira, levando em conta o potencial econômico, bem como os equipamentos a serem utilizados e seus dimensionamentos, avaliando o projeto como um todo, desde o capital de investimento até o retorno sobre investimento. Para isso, realizaram-se cálculos de balanço de massa, balanço de energia e de dimensionamento para os equipamentos, e a partir desses, calculou-se o capital de investimento e o retorno sobre investimento (ROI). A Weissbier, cerveja a ser produzida, é uma cerveja com 50% de trigo maltado, produzida por alta fermentação liberando no mosto aromas de banana, cereais e baunilha, sendo um produto leve e suave,

portanto de fácil aceitação ao paladar do consumidor. Para suprir uma demanda de produção estipulada de 10.000 litros mensais da cerveja, determinou-se que são necessários tanques de cozimento e fermentação com volume de 3,144 m³ e de 4,134 m³, respectivamente. Além disso, para a instalação e operação da cervejaria estimou-se um capital de investimento de 57,40 milhões de dólares. Por fim, conforme cálculo de ROI, considera-se o projeto viável tendo em vista que o retorno sobre o investimento foi positivo.

PALAVRAS-CHAVE: Projeto de indústria, dimensionamento de equipamentos, cervejaria.

BREWERY INDUSTRIAL PROJECT: FROM EVALUATION OF THE ECONOMICAL POTENTIAL TO THE SIZING OF EQUIPMENT

ABSTRACT: Beer is an alcoholic beverage produced from malt, water, hops and yeast, being the most consumed alcoholic beverage worldwide. Craft beers have gained notoriety, as they have different aromas and flavors, having high quality and high added value. One of the most important steps for the production of a craft beer is the choice of the style to be produced, the raw materials that will be used and the equipment involved in the production. In the current scenario, craft beers are becoming popular with Brazilian consumers and the craft beer market is promising. Therefore, the aforementioned research aimed to design a brewing industry, taking into account the economic potential, as well as the equipment to be used and their dimensions, evaluating the project as a whole, from investment capital to return on investment. For this, mass balance, energy balance and dimensioning calculations were performed for the equipment, and from this, the investment capital and return on investment (ROI) were calculated. Weissbier, the beer to be produced, is a beer with 50% malted wheat, produced by high fermentation, with aromas of banana, cereals and vanilla in the must, being a light and smooth product, therefore easy to be accepted by consumer's taste. To supply a stipulated production demand of 10,000 liters per month of beer, it was determined that cooking and fermentation tanks are required to have a volume of 3.144 m³ and 4.134 m³, respectively. In addition, an investment capital of \$ 57.40 million was estimated for the installation and operation of the brewery. Finally, according to the ROI calculation, the project is considered viable considering the return on investment was positive.

KEYWORDS: Industry project, equipment sizing, brewery.

1 | INTRODUÇÃO

A cerveja é uma bebida alcoólica produzida a partir de malte, água, lúpulo e leveduras, sendo a bebida alcoólica mais consumida mundialmente (PINTO et al., 2015). Não há consenso sobre o surgimento do processo de fermentação que originou a cerveja, porém seu consumo está em constante crescimento, tornando-a altamente rentável sobre a ótica de mercado (SANTOS e DINHAM, 2006).

Quanto à produção de cervejas, uma das etapas mais importantes é a escolha do estilo de cerveja a ser produzido, das matérias-primas e quantidades a serem utilizadas. O malte deve fornecer os açúcares às leveduras. Também é responsável por acrescentar características ao sabor, cor, espuma e aroma da cerveja conforme o tipo de grãos e

torrefação do malte (BETTENHAUSEN et al., 2018). O lúpulo é utilizado para dar aromas e sabores diferenciados às cervejas, uma vez que contém resinas e óleos essenciais responsáveis pelo palato e características sensoriais da cerveja. As leveduras são responsáveis por converter os açúcares fermentescíveis em etanol, gás carbônico (CO₂) e subprodutos por reações bioquímicas (PAIVA, 2011).

A produção da cerveja é realizada pelas etapas de moagem do malte, mosturação, filtração, adição do lúpulo, brassagem, resfriamento, fermentação, maturação, filtração, envase e pasteurização (ANDRADE et al., 2013).

Primeiramente, é realizada a moagem do malte com o intuito de expor o endosperma amiláceo e potencializar a ação das enzimas, tendo em vista que com o aumento da área superficial, melhora-se a velocidade de reação, o rendimento e qualidade final do produto. Após, ocorre a mosturação na qual introduz-se água ao malte e calor para produção do mosto açucarado, substrato para as leveduras. Na sequência, realiza-se a filtração para remoção do bagaço de malte presente no mosto (MOURA e MATHIAS, 2018).

Após a filtragem, o mosto segue para aquecimento em reator ou brassagem, onde adiciona-se o lúpulo. Nessa etapa as enzimas são inativadas por coagulação e os extratos fermentescíveis são concentrados. Com o fim da brassagem, realiza-se uma decantação, na qual remove-se o bagaço de lúpulo, polifenóis, minerais e as enzimas coaguladas, conhecidos como *trub*. Essa etapa é essencial, pois elimina o amargor e a coloração escura não-característicos, indesejáveis a cerveja (STEINER et al., 2011).

Em seguida, é realizada a inoculação das leveduras, sendo necessário o resfriamento prévio do mosto, usualmente feito por trocadores de calor. Durante a fermentação, as leveduras transformam os carboidratos fermentescíveis em etanol e dióxido de carbono (CO₂) além de alguns ésteres, ácidos e álcoois superiores. Com o fim da fermentação, segue-se para a maturação, onde remove-se leveduras através da decantação e os carboidratos residuais são consumidos por leveduras remanescentes (PAIVA, 2011). Por fim, realiza-se a correção das concentrações de CO₂ na cerveja e então a mesma é encaminhada a tanques e, posteriormente, à envasadores, pasteurizador, rotulador e paletizadora (ROSA e AFONSO, 2015).

Recentemente, dentre múltiplas opções no mercado cervejeiro, as cervejas artesanais vem destacando-se. Conforme Morado (2009), essas cervejas especiais são produzidas em microcervejarias e são definidas como cervejas que têm aromas e sabores distintos, tendo alta qualidade e, conseqüentemente, alto valor agregado, sendo ideais para consumidores adeptos a produtos diferenciados e exclusivos. Ramos e Pandolfi (2019) alegam que o ambiente é favorável para produtos diferenciados e ressaltam que o consumo de cervejas artesanais está em alta devido à popularização do produto frente ao consumidor brasileiro, cada vez mais exigente.

O consumo nacional, por exemplo, indica que o Brasil é o terceiro maior consumidor de cerveja do mundo, tendo-se uma perspectiva de aumento no consumo e nos preços,

esperando-se que a receita cresça 7,3% até 2021 e que os preços subam 6,2% no período (ABRALATAS, 2018). No cenário atual, as cervejas artesanais têm ganhado força e, de acordo com o Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja, o setor cervejeiro fabricou 13,3 bilhões de litros, gerando assim, cerca de 2,7 milhões de empregos e contribuindo com R\$ 25 bilhões em impostos arrecadados (SINDICERV, 2019).

Portanto, diante do cenário de crescimento no consumo de cerveja pelo mercado brasileiro, a presente pesquisa objetivou projetar uma indústria para fabricação de cerveja especial, realizando a avaliação do potencial econômico, os balanços de massa e energia, além do dimensionamento de equipamentos, com o intuito de avaliar a viabilidade de implantação de uma indústria cervejeira pela análise do capital investido e do retorno sobre investimento.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Definição do estilo cervejeiro e potencial econômico

Fez-se um estudo do potencial econômico de diferentes estilos de cervejas artesanais, avaliando-se preços de matéria-prima, dificuldades no processo produtivo e preço do produto final do mercado. Decidiu-se qual seria o estilo de cerveja que a indústria projetada iria produzir, conforme o potencial econômico. Além disso, definiu-se os ingredientes à serem utilizados e as rotas de produção. Para instalação do projeto industrial optou-se pela região das Missões, no Rio Grande do Sul, na cidade de Santo Ângelo, uma vez que na região ainda não existiam cervejarias registradas e a concorrência de cervejarias artesanais era menor.

2.2 Balanço de massa

Calculou-se os balanços de massa para cada um dos equipamentos utilizados na produção, considerando-se estado estacionário. Para isso, estipulou-se uma produção mensal de 10000 litros de cerveja, divididos em 4 bateladas de 2500 litros de cerveja. Com a produção final estipulada, iniciou-se pelo cálculo dos equipamentos no fim da linha de produção até chegar-se aos primeiros, considerando sempre os valores de entrada, saída, geração, consumo e taxa de acúmulo (Equação 1).

$$\frac{dm_{\text{acúmulo}}}{dt} = m_{\text{entrada}} - m_{\text{saída}} + m_{\text{geração}} - m_{\text{consumo}} \quad (1)$$

sendo $m_{\text{acúmulo}}$ a massa acumulada no processo, m_{entrada} é massa de entrada no processo, $m_{\text{saída}}$ refere-se a massa de saída no processo, $m_{\text{geração}}$ é a massa gerada durante o processo e m_{consumo} é a massa consumida durante o processo. Ressalta-se que, para a resolução da Equação 1, todos os parâmetros são calculados em kg.

Para esses cálculos buscou-se dados na literatura, como massa específica dos líquidos, dados de conversão, eficiência, perda de massa nos equipamentos e composições das correntes de entrada e saída (PERRY,1997).

2.3 Balanço de energia

Para os cálculos de balanço de energia considerou-se estado estacionário e apenas os equipamentos que sofrem troca térmica. Então, utilizando-se das Equações 2 e 3, calculou-se, respectivamente, a entalpia das correntes e o balanço de energia, para o tanque de cozimento, a caldeira e o trocador de calor, pois são equipamentos em que há diferença entre a temperatura inicial e final.

$$H = m \Delta H_{\text{formação}} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2)$$

$$\Delta H = H_{\text{saída}} - H_{\text{entrada}} \quad (3)$$

onde H (kJ) é a entalpia, m (kg) é a massa de produto, $\Delta H_{\text{formação}}$ (kJ kg⁻¹) é a entalpia de formação, T₁ (K) refere-se a temperatura de entrada, T₂ (K) é a temperatura de saída, C_p (kJ kg⁻¹ K⁻¹) é o calor específico, ΔH (kJ) a variação de entalpia, H_{saída} (kJ) é a entalpia que sai do sistema, enquanto H_{entrada} (kJ) é a entalpia que entra no sistema.

Assim como no balanço de massa, também se buscou dados na literatura, como a capacidade calorífica dos componentes das correntes e a entalpia de formação (PERRY, 2019).

2.4 Dimensionamento de equipamentos

Com os dados de balanço de massa e balanço energético calculados, realizou-se o dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados na planta industrial. Para isso, utilizou-se equações apropriadas para cada um dos equipamentos utilizados na linha de produção.

Para o dimensionamento do tanque de cozimento determinou-se o volume total do tanque (Equação 4).

$$V_{\text{total}} = V_m + V_a \quad (4)$$

sendo V o volume do equipamento; V_m e V_a o volume de malte e de água, respectivamente, sendo todos parâmetros calculados em m³.

Para o dimensionamento da caldeira e do trocador de calor, realizou-se os cálculos em relação à área (Equação 5).

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{log} \quad (5)$$

sendo Q (W) o calor; U ($W \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) o coeficiente global de transferência de calor; A (m^2) a área do equipamento; ΔT_{log} (K) a temperatura média logarítmica.

Como o tanque de fermentação é um reator, executou-se os cálculos baseando-se na reação de conversão da maltose em etanol. Desse modo, dimensionou-se o tanque de fermentação respaldando-se na determinação do volume de um reator em batelada (Equação 6).

$$V = \frac{N_{m_0}}{\theta} \int_0^{X_{id}} \frac{dx}{k \cdot C_{m_0} \cdot (1 - X_i)} \quad (6)$$

sendo V (m^3) o volume do equipamento; N_{m_0} (mol) quantidade molar de maltose inicial; θ (adimensional) tempo de residência; X_{id} (%) grau de conversão de maltose em etanol desejado ao fim do processo; k (dependente) constante da velocidade de reação; C_{m_0} (mol/m^3) concentração molar inicial de maltose; X_i (%) grau de conversão em determinado momento da reação.

O tanque de maturação foi dimensionado como um tanque cilíndrico. Através do volume do tanque para comportar o volume de cerveja produzido (Equação 7), dimensionou-se o raio do tanque e sua altura, que é igual a 3 vezes a medida do raio (Equação 8).

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (7)$$

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (8)$$

sendo V (m^3) o volume do tanque de maturação; m (kg) massa de cerveja produzida, ρ (kg/m^3) massa específica da cerveja; r (m) raio do tanque de maturação; h (m) altura do tanque de maturação.

2.5 Cost e evaluation

Para a determinação dos custos de implantação da planta industrial e a avaliação dos períodos de *payback* e retorno sobre investimento (ROI), utilizou-se a planilha Plant Design and Economics for Chemical Engineers de Peters e Timmerhaus (1991), na qual pode-se calcular os valores considerando os custos burocráticos, gastos com engenharia e com utilitários, como água e energia elétrica, além de levar em consideração a depreciação de equipamentos e da planta industrial.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Definição do estilo cervejeiro e potencial econômico

Realizou-se um estudo do potencial econômico para quatro estilos cervejeiros, Apa, Weissbier, Stout e Bock, estipulando preço de venda de R\$ 30/L. Esta análise teve como objetivo investigar quais matérias-primas e quantidades das mesmas seriam necessárias para produzir 20 L (base de cálculo) de cerveja, além de analisar as despesas totais, receita bruta e líquida.

A partir da análise do potencial econômico (Tabela 1), optou-se pela produção da cerveja Weissbier. Trata-se de uma cerveja de trigo produzida com pelo menos 50% de malte de trigo, podendo ser associada a outros tipos de maltes, neste caso, o malte Pilsener e o malte Carahell. A Weissbier é uma cerveja com teor alcoólico entre 4,3% e 5%, e apresenta características organolépticas mais suaves, como aroma de banana e baunilha e sabor pouco lupulado, que facilitam a aceitação do mercado consumidor, acostumado a cervejas mais suaves e com menores teores alcoólicos (BJCP, 2015).

Matéria-prima	Quantidade (kg)	Preço/kg	Preço/20 L
Malte Pilsner	2	4,38	8,76
Malte de Trigo	2	3,77	7,54
Malte Carahell	0,5	5,47	2,74
Lúpulo Perle	0,03	62,62	1,88
Fermento Weiss	0,0125	906,40	11,33
Água	32	0,007	0,22
	Despesas Totais		32,47
	Receita Bruta		600,00
	Receita Líquida		567,53

Tabela 1. Potencial econômico para a cerveja do tipo Weissbier.

A rota de produção e equipamentos utilizados na produção foi definida conforme Figura 1.

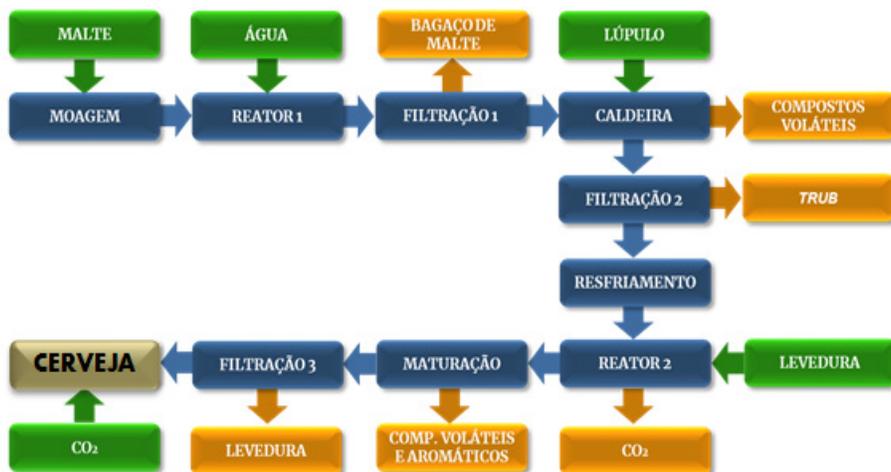


Figura 1. Diagrama de funções da produção de cerveja.

Como a Weissbier é uma cerveja de alta fermentação, tipo ale, resfria-se o mosto até uma temperatura de cerca de 18 °C, para então serem inoculadas as leveduras no reator 2. A fermentação sucede-se durante 3 dias, sendo que nesta etapa ocorre a conversão dos açúcares em etanol, havendo também a liberação de CO₂. Após a fermentação, a mistura passa por um processo de maturação por 1 semana, onde acontece o refino do sabor da cerveja. Para finalizar a produção da cerveja, faz-se a remoção das leveduras por meio de um filtro, geralmente um filtro de placas, e adiciona-se gás carbônico à cerveja antes do envase (OLIVEIRA, 2011).

3.1 Balanço de massa

Para a realização do balanço de massa da produção de cerveja, iniciaram-se os cálculos pelos equipamentos encontrados no final da rota produtiva até chegar-se nos primeiros equipamentos utilizados, calculando-os no sentido contrário ao processo de produção da cerveja.

Inicialmente, estipulou-se a quantidade de cerveja a ser produzida em um período de 30 dias, fixando-se um valor de 10000 L mensais, divididos em 4 bateladas de 2500 L cada. Para os valores de balanço de massa de cada equipamento, observou-se os seguintes resultados, dispostos no Quadro 1.

	Entrada	Saída
Tanque de Cozimento	2790,5 kg de água 504,0 kg de malte	2664,5 kg de mosto 630,0 kg de bagaço
Caldeira	2664,5 kg de mosto 3,9 kg de lúpulo	2656,5 kg de mosto 7,97 kg de perda
Trocador de Calor	2656,5 kg de mosto	2656,5 kg de mosto
Tanque de Fermentação	2656,5 kg de mosto 2,95 kg de levedura	2573,0 kg de cerveja 14,7 kg de levedura 77,0 kg de perda
Tanque de Maturação	2573,0 kg de cerveja	2573,0 kg de cerveja
Filtro Prensa	2573,0 kg de cerveja	2500,0 kg de cerveja 35 kg de perda

Quadro 1. Balanços de Massa do processo.

3.2 Balanço de energia

Para a realização do balanço de energia do processo cervejeiro, optou-se por dividir os cálculos de energia em reator, caldeira e trocador de calor, equipamentos nos quais há variação de temperatura.

No cálculo para o reator 1, ou tanque de cozimento, considerou-se entrada de água e malte, saindo bagaço com 80% de umidade e mosto sem lúpulo. Utilizando-se a Equação 1, calculou-se a H_{entrada} para a água e malte, componentes que entram no reator. Como estes compostos entram a temperatura ambiente, e não há diferença de temperatura na entrada, desconsidera-se a integral em função da temperatura. Os valores encontrados para $H_{\text{água}}$ e para H_{malte} foram, respectivamente, -44311000 kJ e 306240 kJ. Já, para os cálculos da entalpia de saída do reator ($H_{\text{saída}}$), considerou-se os valores de entalpia de formação, capacidade calorífica e temperaturas (inicial e final do processo) da maltose, que é o componente principal do mosto. O intervalo de temperatura está entre 298 K e 345 K. Sendo assim, o resultado encontrado para $H_{\text{saída}}$ do reator foi igual a -18856000 kJ. Por último, calculou-se o ΔH do reator 1, como é trazido na Equação 3. Assim, obteve-se o valor final para o reator de 25149000 kJ (Quadro 2).

A caldeira foi o segundo equipamento para a qual realizou-se o balanço energético. Para este, considerou-se que na entrada tem-se o mosto e lúpulo e na saída, compostos voláteis, mosto e lúpulo. Para o cálculo da H_{entrada} , foi utilizada a massa do mosto de entrada, a capacidade calorífica e entalpia de formação da levedura, e intervalos de temperatura de 298 K a 345 K. Com isto, o resultado para entalpia na entrada foi de -15250000 kJ. Para o cálculo da saída da caldeira, $H_{\text{saída}}$, onde a diferença de temperatura utilizada foi entre 298 K e 353 K, a entalpia permaneceu a mesma, tendo-se variação na massa de saída e capacidade calorífica devido à perda de compostos voláteis. O resultante do cálculo foi de -15202000 kJ. Diminuindo-se o valor de saída pelo da entrada da caldeira, obteve-se ΔH no valor de 47724 kJ (Quadro 2).

Para o balanço energético do trocador de calor, utilizou-se para a entalpia de entrada o valor de entalpia de saída da caldeira, de -15202000 kJ, que é o equipamento que antecede o trocador de calor. Já para a saída do trocador, calculou-se a entalpia do mosto obedecendo ao intervalo de temperatura entre 288 K e 298 K, obtendo-se o valor de -15203000 kJ. A entalpia final foi calculada pela Equação 3. Substituindo o valor de entrada e saída, obteve-se ΔH de -100 kJ (Quadro 2).

Tanque de Cozimento	Entrada (308 K)	$H_{\text{água}} = -4,4311 \times 10^7$ kJ $H_{\text{malte}} = 3,0624 \times 10^5$ kJ	$\Delta H = 2,5149 \times 10^7$ kJ
	Saída (345 K)	$H_{\text{mosto}} = -1,8856 \times 10^7$ kJ	
Caldeira	Entrada (345 K)	$H_{\text{mosto}} = -1,5250 \times 10^7$ kJ	$\Delta H = 4,7724 \times 10^4$ kJ
	Saída (353 K)	$H_{\text{mosto}} = -1,5202 \times 10^7$ kJ	
Trocador de Calor	Entrada (353 K)	$H_{\text{mosto}} = -1,5202 \times 10^7$ kJ	$\Delta H = -100$ kJ
	Saída (288 K)	$H_{\text{mosto}} = -1,5203 \times 10^7$ kJ	

Quadro 2. Balanços de energia para equipamentos com troca térmica

3.3 Dimensionamento de equipamentos

Por fim, com os valores dos balanços de massa e de energia dimensionou-se os equipamentos a serem utilizados na indústria cervejeira. Com as equações apresentadas no item 2.4, determinou-se as dimensões do tanque de cozimento, da caldeira, do trocador de calor, do tanque de fermentação e do tanque de maturação, conforme Quadro 3.

Equipamento	Dimensões
Tanque de Cozimento	$V = 3,144$ m ³
Caldeira	$A = 1,992$ m ²
Trocador de Calor	$A = 0,0151$ m ²
Tanque de Fermentação	$V = 4,134$ m ³
Tanque de Maturação	$A = 1,938$ m ²

Quadro 3. Dimensionamento dos equipamentos

3.4 Cost e evaluation

De acordo com metodologia de Peters e Timmerhaus (1991), avaliou-se um capital de investimento de 57,40 milhões de dólares para a instalação e operação da planta industrial. Esses custos estimados levam em consideração gastos envolvendo a compra de equipamentos, à instrumentação e controle dos mesmos, despesas legais, e até mesmo

gastos com utilidades, como água e energia elétrica para um período de 10 anos de operação.

Em relação ao retorno sobre investimento e o período de *payback* da indústria, chegou-se a uma taxa média de 13,5% por ano de retorno de investimento e com um período de *payback* de 3,9 anos..

4 | CONCLUSÃO

Por meio da pesquisa foi possível realizar uma análise do mercado cervejeiro no contexto nacional observando-se que o cenário cervejeiro artesanal é propício, uma vez que o interesse por produtos diferenciados é crescente. A partir deste cenário visualizado, fez-se um levantamento do potencial de instalação de uma cervejaria levando em consideração qual produto teria maior aceitação pelos consumidores e, portanto, que geraria mais lucros. Com isto, optou-se pela instalação de uma cervejaria para produção de cerveja do tipo Weissbier, tendo em vista que o produto tem propriedades de palato mais suave. Estipulou-se uma produção mensal de 10.000 litros da cerveja de trigo. Além disso, através de cálculos de balanço de massa pode-se encontrar a quantidade de matéria-prima necessária para a produção, bem como cálculos de balanço de energia e de dimensionamento de equipamentos, encontrando o tamanho necessário para cada um dos equipamentos a serem comprados conforme a demanda de produção, como o tanque de cozimento com volume de 3,144 m³ e o tanque de fermentação com volume de 4,134 m³.

Ainda, avaliou-se o capital de investimento para a instalação e operação da planta por um período de 10 anos, e encontrou-se um valor de investimento de 57,40 milhões de dólares para a realização do projeto. Apesar do valor elevado, o ROI foi de 13,5 % ao ano e o período de *payback* foi de 3,9 anos, viabilizando a realização do projeto da indústria cervejeira.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE LATAS DE ALUMÍNIO (ABRALATAS). **Consumo sofisticado**. 2018. Disponível em: <http://www.abralatas.org.br/consumo-sofisticado>. Acesso em: 26 de julho de 2020.

ANDRADE, M. B.; PERIM, G. A.; SANTOS, T. R. T.; MARQUES, R. G. Influência do pH na Cerveja Artesanal. **BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 2, n. 3, p. 261-264, 2013.

BETTENHAUSEN, H. M.; BARR, L.; BROECKLING, C. D.; CHAPARRO, J. M.; HOLBROOK, C.; SEDIN, D.; HEUBERGER, A. L. Influence of malt source on beer chemistry, flavor, and flavor stability. **Food Research International**, v. 113, p. 487-504, 2018.

BJCP. **Beer Style Guidelines**. 2015. Disponível em: <https://bit.ly/2pCHSgg>. Acesso em: 08 de outubro de 2018.

MORADO, R. **Larousse da Cerveja**. São Paulo: Larousse, 2009. 360 p.

MOURA, F. P.; MATHIAS, T. R. S. A Comparative Study of Dry and Wet Milling of Barley Malt and Its Influence on Granulometry and Wort Composition. **Beverages**, v. 4, n. 3, p. 1-8, 2018.

OLIVEIRA, N. A. M. Leveduras utilizadas no processo de fabricação da cerveja. 2011. Monografia (Especialização em Microbiologia Ambiental e Industrial), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

PAIVA, G. M. **Estudo do processamento e mercado de cervejas especiais no Brasil**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia de Alimentos), Centro Educacional da Fundação Salvador Arena - Faculdade de Tecnologia Termomecânica, São Bernardo do Campo, 2011.

PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**, New York: McGraw-Hill, 1997. 2400 p.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**, New York: McGraw Hill, 1999. 925 p.

PINTO, L. I. F.; ZAMBELLI, R. A.; SANTOS JUNIOR, E. C.; PONTES, D. F. Desenvolvimento de cerveja artesanal com acerola (*Malpighia emarginata* DC) e abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill). **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 4, p. 67-71, 2015.

RAMOS, G. C. B.; PANDOLFI, M. A. C. A evolução do mercado de cervejas artesanais no brasil. **Revista Interface Tecnológica**, v. 16, p. 480-488, 2019.

ROSA, N. A.; AFONSO, J. C. A Química da Cerveja. **Química nova na escola**, v. 37, n. 2, p. 98-105, 2015.

SANTOS, J. I. C.; DINHAM, R. P. **O essencial em cervejas e destilados**. São Paulo: Senac, 2006.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DA CERVEJA (SINDICERV). **O setor em números**. 2019 . Disponível em: <https://www.sindicerv.com.br/o-setor-em-numeros>. Acesso em: 25 de julho de 2020.

STEINER, E.; GASTL, M.; BECKER, T. Protein changes during malting and brewing with focus on haze and foam formation: a review. **European Food Research and Technology**, v. 232, p. 191-204, 2011.

BIORREATORES DE LEITO EMPACOTADO PARA FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO: UM PANORAMA ATUAL DO ESTADO DA ARTE

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 05/08/2020

Natalia Alvarez Rodrigues

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP

<http://lattes.cnpq.br/8928436632437953>

<https://orcid.org/0000-0003-0073-6520>

Danielle Otani Marques de Sá

Departamento de Engenharia Química,
Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP

Fernanda Perpétua Casciatori

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP

<http://lattes.cnpq.br/1269950652196294>

<https://orcid.org/0000-0001-9274-1241>

RESUMO: A fermentação em estado sólido (FES), definida como bioprocesso de cultivo de microrganismos em meio sólido, permite o aproveitamento de diversos resíduos agroindustriais como substratos ou como matriz porosa. Nos últimos anos, tem-se observado aumento progressivo de estudos nessa área, o que se acredita estar atrelado ao atual contexto de desenvolvimento industrial alinhado à crescente preocupação ambiental, demonstrando o quão promissor pode ser esse tipo de bioprocessos. No entanto, um dos principais obstáculos para sua implementação industrial reside na falta

de equipamentos otimizados para aumento de escala. Diante disso, o presente capítulo reúne e apresenta, de forma consolidada, avanços recentes no desenvolvimento e na aplicação de biorreatores de leito empacotado (BLEs) para FES. Esse tipo de biorreator, que tem baixo custo de construção, operação e manutenção, adequa-se bem a este bioprocessos devido à ausência de movimentação das partículas, que poderia ser prejudicial ao desenvolvimento de fungos filamentosos, que são a principal classe de microrganismos cultivados em meio sólido. Assim, são apresentadas aqui várias estratégias desenvolvidas com o intuito de evitar ou contornar os principais problemas operacionais esperados neste tipo de biorreator, que são o sobreaquecimento do leito e a secagem do substrato, que podem prejudicar o rendimento e a produtividade do bioprocessos.

PALAVRAS-CHAVE: Estado sólido, biorreator, resíduo agrícola, bioprocessos.

PACKED-BED BIOREACTORS FOR SOLID-STATE FERMENTATION: AN OVERVIEW ON THE CURRENT STATE-OF-THE-ART

ABSTRACT: Solid state fermentation (SSF), defined as a kind of bioprocess of cultivating microorganisms in solid media, allows the use of several agro-industrial residues as substrates or as porous matrix. In recent years, there has been a progressive increase in studies in this area, which is believed to be linked to the current context of industrial development in line with the growing environmental concern, demonstrating how promising this type of bioprocess can be.

However, one of the main obstacles to its industrial implementation lies in the lack of equipment optimized for scaling up. Therefore, this chapter brings together and presents, in consolidated way, recent advances in development and application of packed bed bioreactors (PBBs) for SSF. This type of bioreactor, which has a low cost of construction, operation and maintenance, is well suited to this bioprocess due to the lack of movement of the particles, that could be harmful to the development of filamentous fungi, the main class of microorganisms grown in solid medium. Thus, there are presented here several strategies developed in order to avoid or circumvent the main operational problems expected in this type of bioreactor, which are overheating of the bed and substrate drying, that can harm yields and productivities of the bioprocess.

KEYWORDS: Solid-state, bioreactors, agricultural residue, bioprocess.

1 | FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (FES)

Entende-se a fermentação em estado sólido (FES) como um bioprocesso no qual microrganismos se desenvolvem sobre um meio sólido sem a presença de água visível no sistema. A água encontra-se ligada à fase sólida, absorvida ou formando uma fina camada ou pequenas gotículas aderidas por tensão superficial sobre a superfície, havendo uma fase gasosa nos espaços entre partículas (PINTO et al., 2005), tal como ilustrado na Figura 1.

Considerando a definição clássica de substrato como a fonte de carbono requerida para o crescimento microbiano, o meio sólido pode atuar como sendo o próprio substrato, situação na qual o microrganismo se utiliza de fontes de carbono naturalmente contidas na matriz sólida, assim como também pode ser empregado apenas como matriz inerte. Neste último caso, a matriz deve ser impregnada com um líquido que supra essa necessidade de fonte de carbono, tais como soluções açucaradas, por exemplo, mas sem exceder a capacidade de retenção de líquido da matriz sólida (CASCIATORI, 2015).

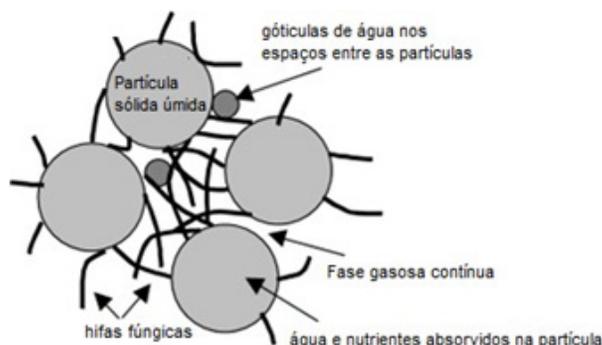


Figura 1 – Arranjo de partículas num sistema de FES.

Extraído e adaptado de Mitchell et al. (2006).

Dada a possibilidade de aproveitamento de diversos resíduos sólidos agroindustriais como matrizes ou como substratos para FES, este bioprocesso tem sido visto de forma promissora. Isso é evidenciado pelo aumento do número de patentes desenvolvidas nessa área nos últimos anos, como visto na Figura 2. Cabe mencionar que a maioria dessas patentes foi desenvolvida no âmbito da indústria de alimentos.

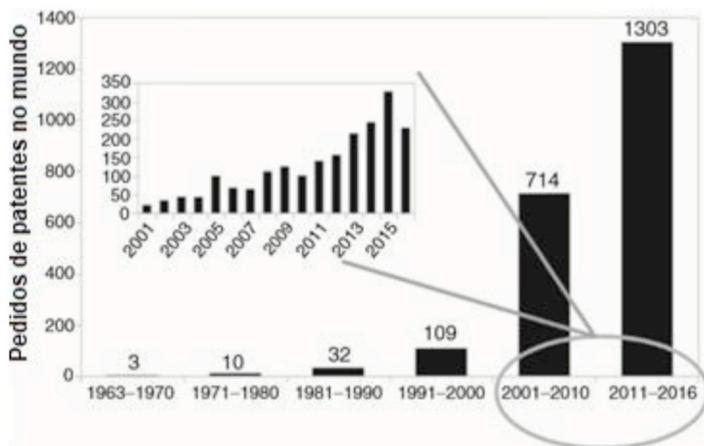


Figura 2 – Evolução do histórico de patentes desenvolvidas para FES.

Extraído e adaptado de Soccol et al. (2017).

O Oriente ainda lidera na quantidade de patentes, tendo como destaque a China, que já detinha 54% delas em 2017 (SOCCOL et al., 2017). Essa movimentação já era esperada e é extremamente importante para avanços nas tecnologias de aumento de escala de biorreatores de FES. O Brasil não aparece no ranking mundial dos países com maiores números de patentes, mas tem um crescimento considerável na área, com 173 patentes registradas em 2017, provavelmente como reflexo de seu enorme potencial agrícola.

2 | BIORREADORES PARA FES

Assim como para outros tipos de bioprocessos, o biorreator de FES tem como principais funções sustentar a estrutura do substrato, prover uma barreira contra a dispersão de microrganismos, proteger o sistema contra possíveis contaminações, além de proporcionar condições adequadas de temperatura e atividade da água para o desenvolvimento microbiano e síntese do bioproduto de interesse (MITCHELL et al., 2006). Assim, biorreatores de FES podem ser encamisados ou não, ou ainda podem ser dotados de outros sistemas de arrefecimento (uma vez que comumente há geração de calor em decorrência das atividades metabólicas dos microrganismos); também podem ser

misturados ou o material pode permanecer estático durante todo o bioprocessos; e ainda podem ou não ser dotados de sistemas de controle e monitoramento e de aeração forçada.

Dada a diversidade de características possíveis dos biorreatores para FES, Mitchell et al. (2006) propuseram a classificação desses equipamentos em quatro grandes grupos, a saber:

- Grupo 1: sem agitação e com aeração superficial ou no contorno do leito de partículas. Representado pelos biorreatores de bandeja ou similares.
- Grupo 2: sem agitação, mas com aeração forçada através do leito de partículas. São os biorreatores de leito empacotado.
- Grupo 3: com agitação contínua ou intermitente, sem aeração forçada através do leito de partículas. São os tambores rotativos e agitados.
- Grupo 4: com agitação contínua ou intermitente e com aeração forçada através do leito. Compreende biorreatores de leito fluidizado ou agitado.

A escolha da configuração mais adequada deve levar em consideração, por exemplo, o nível em que o microrganismo é afetado pela agitação, quão rápido ele se desenvolve, quão sensível ele é ao aumento de temperatura e, finalmente, quais são os requerimentos de aeração do sistema. Características do meio sólido como composição, forma e tamanho das partículas, resistência à deformação, possibilidade de aglomeração e porosidade do leito também são fatores importantes (SOCCOL et al., 2017).

2.1 Biorreatores de leito empacotado (BLEs) para FES

O biorreator de leito empacotado (BLE) tem sido o tipo mais comumente empregado para FES. Além de sua estrutura ser normalmente de menor custo, sua operação estática favorece o desenvolvimento de organismos sensíveis à agitação, como é o caso dos fungos filamentosos, que representam a classe de microrganismos que melhor se adapta aos bioprocessos de FES (SOCCOL et al., 2017). Além disso, a chance de contaminação nesse biorreator é muito baixa, dado que ele é fechado, e sua estrutura pode ser utilizada para o cultivo e a extração do produto final (SOCCOL et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2020).

Por outro lado, há dificuldades operacionais importantes relacionadas à utilização desse biorreator em maior escala. A principal delas é a formação de gradientes de temperatura, em decorrência do sobreaquecimento causado pela geração de calor metabólico ao longo do cultivo (CASCIATORI, 2015). Além disso, também podem se estabelecer gradientes de oxigênio e de umidade no leito (ZANELATO et al., 2012; CASCIATORI et al., 2016). Por isso, estudos recentes são aqui reunidos de forma a apresentar as diferentes estratégias de design e operação desenvolvidas com objetivo de contornar essas dificuldades.

No que diz respeito ao design dos BLEs para FES, de maneira geral, as variáveis que podem ser ajustadas nos estudos buscando otimizações são a dimensão e a inclinação do leito (tendo em vista evitar a compactação do substrato, o que dificultaria as transferências

de calor e de massa), a direção da aeração (que geralmente é feita na forma unidirecional a partir da base em direção ao topo do leito, favorecendo o surgimento de gradientes) e a presença de trocadores de calor, desde camisas ou jaquetas e bobinas resfriadoras até trocadores internos. Em relação aos parâmetros operacionais, são comumente ajustados taxa de aeração, temperatura e umidade relativa do ar percolante.

A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático de um BLE tradicional. Observa-se uma configuração simples, na qual um leito de substrato, inoculado com microrganismo, é sustentado sobre uma base e percolado por ar.

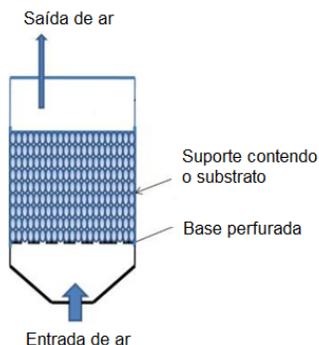


Figura 3 – Representação esquemática de um BLE tradicional.

Extraído e adaptado de Arora et al. (2018).

Nos países orientais, esse tipo de biorreator já é tradicionalmente usado para FES para a produção koji, precursor do molho de soja. O substrato utilizado no processo é o grão de soja ou outros cereais como trigo e arroz; o microrganismo cultivado é o *Aspergillus oryzae* ou outros fungos filamentosos do mesmo gênero (SOCCOL et al, 2017). Não há muita literatura sobre essa aplicação, mas sabe-se que a operação é robusta e não requer muitas técnicas de controle, permitindo produzir toneladas de koji.

2.2 Desenvolvimentos recentes de BLEs para FES

Um dos avanços de maior destaque é conhecido como biorreator Zymotis (MITCHELL et al., 2000), um BLE dotado de placas resfriadoras paralelas internas (Figura 4), alocadas próximas umas das outras, o que proporciona boa homogeneidade térmica no sistema.

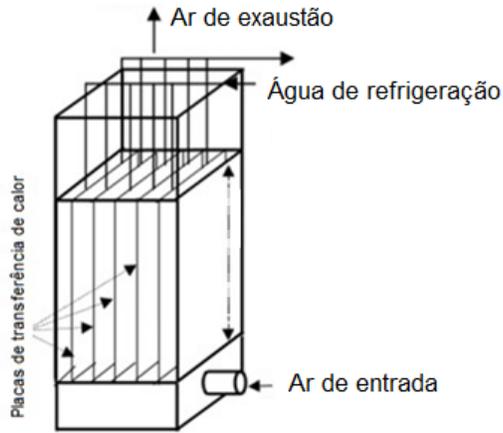


Figura 4 – Design básico de um BLE tipo Zymotis.

Extraído e adaptado de Mitchell et al. (2006).

Na mesma linha do Zymotis, duas outras configurações de BLE dotado de placas resfriadoras foram propostas. Estes biorreatores foram denominados Prophyta (LÜTH; EIBEN, 1999) e PlaFactor (SURYANARAYAN, 2003), que têm design e operação semelhantes. Em seu interior, são alocadas placas finas acopladas aos leitos, com orientação perpendicular ao fluxo de ar. As estruturas são representadas na Figura 5. Em cinza claro, representa-se o leito de substrato; em cinza escuro, as placas de transferência de calor; as linhas contínuas representam fluxo de fluido refrigerante e as pontilhadas de ar.

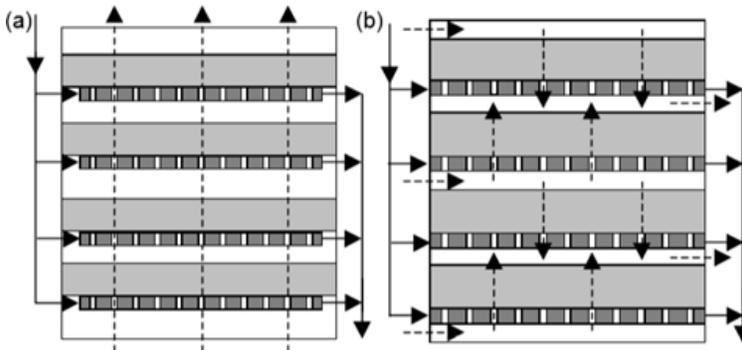


Figura 5 – Representação esquemática dos biorreatores (a) Prophyta e (b) PlaFactor.

Extraído e adaptado de Mitchell et al. (2006).

Como visto na Figura 5, no biorreator Prophyta, o ar passa direto e de forma perpendicular a cada placa e leite, enquanto no biorreator PlaFactor o ar é introduzido separadamente em cada estação. O PlaFactor é especialmente interessante por tratar-se de um design modular, que possibilita combinar todas as operações da fermentação numa única unidade, desde a esterilização até a extração (ARORA et al., 2018).

Além de mudanças na estrutura do biorreator, diversos estudos foram desenvolvidos para avaliar como os parâmetros do processo responderiam ao aumento de escala em diferentes condições experimentais. Um desses estudos foi conduzido por Mazutti et al. (2010a), tendo como estudo de caso a produção de inulinase. Os autores avaliaram a cinética de produção da enzima pelo fungo leveduriforme *Kluyveromyces marxianus*, de conhecida sensibilidade a tensões e agitação, em um BLE com capacidade para 3 kg de substrato. O estudo demonstrou a viabilidade de aplicação deste biorreator para a produção da enzima, mas reforçou a necessidade de desenvolver técnicas de remoção do calor gerado, dado que a temperatura na saída de ar chegou próximo a 50 °C na fase de maior taxa de reação, quando a temperatura ideal era de 30 °C.

Continuando seu trabalho, Mazutti et al. (2010b) avaliaram o efeito da temperatura e vazão de entrada do ar no BLE com capacidade para 2 kg de bagaço de cana seco. Observaram que o aumento na vazão volumétrica não contribuía de forma tão significativa na redução da temperatura do sistema, o que é justificado pela baixa capacidade calorífica do ar. Por outro lado, o resfriamento evaporativo teve forte efeito na remoção do calor gerado. Por isso, propuseram adotar a estratégia de injetar ar seco em determinados períodos do cultivo, tendo em vista otimizar o resfriamento evaporativo por meio de ajuste da vazão e da temperatura do ar de entrada. No entanto, salientaram que tal estratégia poderia provocar secagem do leite, se não fosse controlada.

Mais adiante, Astolfi et al. (2011) propuseram o modo de operação em batelada alimentada para produção de inulinase por FES em BLE em escala de laboratório e em escala piloto (34 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento). Na etapa laboratorial do experimento, os autores compararam as operações em batelada simples ou convencional e em batelada alimentada. Em batelada simples, alimentou-se 100% do substrato no início do processo. Em batelada alimentada, três estratégias foram avaliadas: adição de substrato em duas (50%), três (33%) e quatro (25%) etapas. Atividades enzimáticas até 15% maiores foram obtidas no regime de batelada alimentada. Na batelada simples, os autores observaram que a atividade enzimática começava baixa, aumentava até atingir o máximo após 24 h de cultivo, após o que começava a decrescer. Para os processos alimentados, a atividade começava em um nível maior e crescia acentuadamente a cada inserção de substrato, também atingindo o pico em 24 h, o que demonstrava esgotamento da fonte de carbono disponível.

Na escala piloto, Astolfi et al. (2011) testaram a adição de substrato em duas etapas (50%) e avaliaram diferentes condições do ar de entrada, variando sua temperatura e

umidade relativa para verificar o efeito na remoção de calor do sistema. A entrada de ar saturado (100% de umidade relativa) proporcionou maiores atividades enzimáticas, embora tenha levado a um maior aumento da temperatura interna no biorreator. Para entrada de ar abaixo da saturação, a temperatura no interior do reator permanecia menor do que a do ar de entrada, devido ao efeito de resfriamento evaporativo. No entanto, a evaporação leva a secagem do substrato, que parece ter sido mais prejudicial ao metabolismo do microrganismo do que o sobreaquecimento.

Mais recentemente, Pitol et al. (2016) estudaram o aumento de escala na produção de pectinase com *Aspergillus niger* a partir de um experimento de 12 g para um biorreator de 30 kg de massa seca de substrato (mistura de farelo de trigo e bagaço de cana). Uma importante constatação do experimento foi o efeito da compactação na formação de gradientes de temperatura. Quando houve compactação, a temperatura atingiu 47°C; evitando compactação, a temperatura não ultrapassou 32°C. Os autores concluíram, dada alta atividade enzimática obtida, que a ampliação de escala do processo poderia ser bem sucedida por meio de aumento da largura do leito e otimização da velocidade superficial de ar no sistema.

Nesse sentido, Biz et al. (2016) centraram seu estudo na composição do substrato. Os autores propuseram uma mistura de 51,6% de polpa cítrica e 48,4% de bagaço de cana, cuja estrutura fibrosa é capaz de conferir ao meio melhores propriedades mecânicas, evitando a formação de canais ou caminhos preferenciais de passagem de ar, que poderiam acarretar em gradientes de calor no biorreator. Nos projetos pilotos trabalhados, houve um bom controle de temperatura do leito, tal como se esperava ser proporcionado pela adequada estrutura e porosidade do leito de substrato, que não sofreu aglomeração nem compactação. Concluiu-se novamente que o processo pode ser aumentado de escala, mantendo uma altura baixa e aumentando-se a largura do leito, desde que ajustada a velocidade superficial do ar. O resultado foi interessante por possibilitar a aplicação do processo em uma biorrefinaria de resíduos cítricos para a obtenção de produtos químicos de interesse comercial.

Finkler et al. (2017) também estudaram meios para evitar a formação de aglomerações de substrato no leito empacotado. Foram propostos três regimes de agitação intermitente: uma agitação após 10 h desde o início do cultivo; três eventos de agitação, após 8, 10 e 12 h; e cinco agitações, a cada 2 h, a partir de 8 h desde o início do cultivo. O diagrama esquemático do equipamento é apresentado na Figura 6, onde a entrada de ar se dá em (1) e este percola o leito de substrato que fica sustentado pela placa perfurada. Termopares foram alocados nas posições (2), (3), (4) e (5). Os autores reportaram uniformidade de atividade enzimática no leito, permitindo concluir que a estratégia de realizar agitações intermitentes é promissora para homogeneizar a temperatura e a concentração do produto de interesse no biorreator.

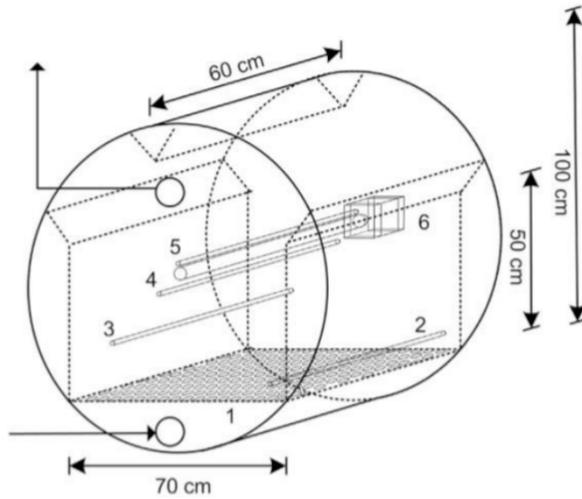


Figura 6 – Diagrama esquemático de BLE adaptado para agitação intermitente.

Extraído e adaptado de Finkler et al. (2017).

Shojaosadati e Babaeipour (2002) foram pioneiros em empregar um BLE multicamadas para produção de ácido cítrico por FES, tendo bagaço de maçã como substrato. Os autores propuseram o projeto de um leito fracionado em várias camadas, a fim de otimizar a relação entre as variáveis do processo, chegando à conclusão de que a taxa de aeração e o tamanho das partículas eram as mais influentes delas. Melhores resultados foram obtidos com baixa taxa de aeração, indicando que esta deve ser suficiente para suprimento de oxigênio, sem comprometer o desenvolvimento do fungo. Maiores tamanhos de partícula se mostraram favoráveis, uma vez que partículas pequenas são mais suscetíveis à compactação, podendo comprometer a difusão do ar.

Mitchell et al. (2010) propuseram um estudo baseado em simulação para avaliar o potencial do design de BLEs multicamadas para FES, aplicando um modelo matemático desenvolvido para tanques em série (SAHIR et al., 2007). Esse trabalho denota como modelos compostos por balanços de massa e de energia e por expressões cinéticas do bioprocessamento podem ser muito úteis como ferramentas para prever o desempenho de biorreatores em escala ampliada, reduzindo o número de experimentos necessários e aumentando a chance de sucesso nos ensaios em maior escala. Foram simuladas duas configurações de operação, representadas na Figura 7: (a) com movimentação das camadas de forma cíclica; (b) remoção de camadas inferiores cultivadas e adição de novas camadas no topo do leito. As predições indicaram que a movimentação contínua das camadas (Fig. 7b) seria capaz de reduzir o sobreaquecimento do sistema, em relação à operação tradicional.

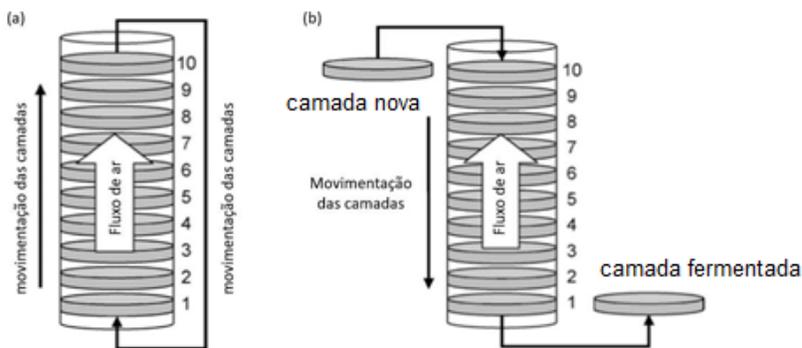


Figura 7 – Modos de operação de BLE multicamadas simulados por Mitchell et al. (2010):
 (a) movimentação cíclica das camadas; (b) modo semicontínuo.

Extraído e adaptado de Mitchell et al. (2010).

Essa nova estratégia de operação do BLE em modo semicontínuo, além de proporcionar maior homogeneidade térmica e evitar gradientes de umidade, por operar de forma similar a um reator *plug flow*, permite o estabelecimento do estado estacionário ou regime permanente numa dada posição da coluna. Deste modo, todo o material fermentado que é retirado do sistema apresenta qualidade uniforme, já que todas as camadas do leito foram submetidas às mesmas condições. No entanto, a aplicação experimental dessa estratégia de operação só foi realizada anos mais tarde, como se verá adiante.

Casciotori (2015) combinou modelagem e simulação a experimentação, em seus estudos de produção de celulase em BLE. A autora propôs um modelo de duas fases para transferência de calor e umidade em um BLE em batelada, empregando propriedades físicas, térmicas e cinéticas específicas para seu bioprocessos (CASCIOTORI et al., 2016). Os fungos *Myceliophthora thermophila* I-1D3b e *Trichoderma reesei* QM9414 foram cultivados em mistura de bagaço de cana e farelo de trigo. Resultados experimentais e preditos por simulação confirmaram que o processo era viável e que a remoção de calor pela parede era efetiva em leitos estreitos. Sendo assim, o aumento de escala através do aumento do comprimento, mantendo diâmetro de 3 polegadas, não causou sobreaquecimento do sistema. Já para leitos com 20 cm de diâmetro, variações radiais significativas de temperatura foram observadas, indicando a necessidade de aprimoramento de estratégias de projeto e operação.

Perez et al. (2019) também combinaram experimentos a simulação para BLEs. Foram empregados dois modelos da literatura: o modelo de duas fases bidimensional de Casciotori et al. (2016) e o número de Damköhler modificado, proposto por Mitchell et al. (2009). Ambos os modelos auxiliaram na predição de valores máximos de altura de leito, considerando a temperatura e diferentes fluxos de entrada de ar, visando uma produção

enzimática satisfatória. O modelo bidimensional proporcionou estimativas mais realistas de temperatura que o modelo baseado em Damköhler modificado.

Oliveira et al. (2020), inspirados pela proposta de Mitchell et al. (2010), conduziram experimentos de FES em BLE operado em modo semicontínuo. A análise térmica do sistema demonstrou maior estabilidade de temperatura em determinada posição axial do leito quando operado em regime semicontínuo, em comparação à batelada convencional. A repetição cíclica do perfil temporal de temperaturas indicou alcance do regime estacionário no sistema, fazendo com que cada módulo pudesse ser considerado como uma unidade individual, deslocando-se ao longo da coluna de forma intermitente. Vantagens adicionais foram a redução do tempo morto do sistema e a distribuição das etapas de downstream por mais longo período, o que foi particularmente interessante ao sistema de extração de enzimas desenvolvido pelos mesmos autores, que consistia em fazer percolação de líquido através do módulo contendo o material fermentado.

Finalmente, Cerda et al. (2016) realizaram um trabalho experimental de produção de amilase empregando resíduos de soja como substrato para cultivo do fungo *Thermomyces* sp. em BLEs operados em batelada em série, a fim de estabelecer um processo de longo termo. Os resultados foram promissores, sobretudo devido ao emprego da estratégia de inoculação em série, onde o fermentado de um biorreator era utilizado no seguinte, garantindo facilidades também na etapa de preparação de inóculo. Com essa configuração, atingiu-se 500% de aumento da produtividade do sistema, aliando vantagens econômicas e operacionais, tornando cada vez mais plausível a utilização desse tipo de biorreator em larga escala.

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Bioprocessos de FES têm sido cada vez mais estudados como forma de agregar valor a uma vasta gama de resíduos agroindustriais, abundantes e de baixo custo. Conseqüentemente, estudos de ampliação de escala e otimização desse bioprocessos também vêm aumentando em número e diversidade.

Essa revisão, ao ter elencado desenvolvimentos e aplicações recentes de biorreatores de leito empacotado para FES, demonstrou avanços frente aos principais problemas operacionais inerentes a essa classe de equipamentos. Configurações com placas resfriadoras, de arranjo em série, de multicamadas e operação em batelada alimentada mostraram-se estratégias promissoras para aumento de escala. Espera-se, assim, que este capítulo possa servir como referencial do estado da arte para projetos e abordagens futuras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Proc. 2018/00996-2), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Proc. 430786/2018-2) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Código de Financiamento 001). Também agradecem à FAPESP pelas bolsas de Iniciação Científica e de Mestrado (FAPESP Proc. 2018/26097-4 e 2018/16689-1, respectivamente).

REFERÊNCIAS

- ARORA, S.; RANI, R.; GHOSH, S. Bioreactors in solid state fermentation technology: Design, applications and engineering aspects. **Journal of Biotechnology**, v. 269, p. 16-34, 2018.
- ASTOLFI, V.; JORIS, J.; VERLINDO, R.; OLIVEIRA, J. V.; MAUGERI, F.; MAZUTTI M. A.; OLIVEIRA, D.; TREICHEL, H. Operation of a fixed-bed bioreactor in batch and fed-batch modes for production of inulinase by solid-state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 58, p. 39-49, 2011.
- BIZ, A.; FINKLER, A. T. J.; PITOL, L. O.; MEDINA, B. S.; KRIEGER, N.; MITCHELL, D. A. Production of pectinases by solid-state fermentation of a mixture of citrus waste and sugarcane bagasse in a pilot-scale packed-bed bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 111, p. 54-62, 2016.
- CASCIATORI, F. P. **Produção de celulases fúngicas por fermentação em estado sólido: ampliação de escala de biorreatores de leito fixo**. São José do Rio Preto: Universidade Estadual Paulista. Tese (Doutorado), 2015.
- CASCIATORI, F. P.; BÜCK, A.; THOMÉO, J. C.; TSOTSAS, E. Two-phase and two-dimensional model describing heat and water transfer during solid-state fermentation within a packed-bed bioreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 103 – 116, 2016.
- CERDA, A.; EL-BAKRY, M.; GEA, T.; SÁNCHEZ, A. Long term enhanced solid-state fermentation: Inoculation strategies for amylase production from soy and bread wastes by *Thermomyces* sp. in a sequential batch operation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2394 – 2401, 2016.
- FINKLER, A. T. J.; BIZ, A.; PITOL, L. O.; MEDINA, B. S.; LUITHARDT, H.; LUZ JR, L. F. de L.; KRIEGER, N.; MITCHELL, D. A. Intermittent agitation contributes to uniformity across the bed during pectinase production by *Aspergillus niger* grown in solid state fermentation in a pilot-scale packed-bed bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 121, p. 1-12, 2017.
- LÜTH, P.; EIBEN, U. Solid-state-fermenter und verfahren zur solid-state-fermentation. Deutsches Patent und Markenamt, Offenlegungsschrift DE 199 20 020 A1. 1999.
- MAZUTTI, M. A.; ZABOT, G.; BONI, G.; SKOVRONSKI, A.; OLIVEIRA, D. de; DI LUCCIO, M.; RODRIGUES, M. I.; TREICHEL, H.; MAUGERI, F. Kinetics of inulinase production by solid-state fermentation in a packed-bed bioreactor. **Food Chemistry**, V. 120, p. 163-173, 2010a.

MAZUTTI, M. A.; ZABOT, G.; BONI, G.; SKOVRONSKI, A.; OLIVEIRA, D. de; DI LUCCIO, M.; RODRIGUES, M. I.; TREICHEL, H.; MAUGERI, F. Optimization of inulinase production by solid-state fermentation in a packed-bed bioreactor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, p. 109-114, 2010b.

MITCHELL, D. A.; CUNHA, L. E. N.; MACHADO, A. V. L.; LUZ Jr., L. F. de L.; KRIEGER, N. A model based investigation of the potential advantages of multi-layer packed beds in solid-state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 48, p. 195-203, 2010.

MITCHELL, D.A.; KRIEGER, N.; BEROVIC, M. **Solid-state fermentation bioreactors: fundamentals, design and operation**. Berlim: Springer, 2006.

MITCHELL, D. A.; KRIEGER, N.; STUART, D. M.; PANDEY, A. New developments in solid-state fermentation II. Rational approaches to the design, operation and scale-up of bioreactors. **Process Biochemistry**, v. 35, p. 1211-1225, 2000.

MITCHELL, D. A.; PANDEY, A.; SANGSURASAK, P.; KRIEGER, N. Scale-up strategies for packed-bed bioreactors for solid-state fermentation. **Process Biochemistry**, v. 35, p. 167-178, 1999.

OLIVEIRA, S. P. de; RODRIGUES, N. A.; CASCIATORI-FRASSATTO, P. A.; CASCIATORI, F. P. Solid-liquid extraction of cellulases from fungal solid-state cultivation in a packed bed bioreactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 2020. Aceito para publicação.

PEREZ, C.L.; CASCIATORI, F.P.; THOMÉO, J. C. Strategies for scaling-up packed-bed bioreactors for solid-state fermentation: The case of cellulolytic enzymes production by a thermophilic fungus. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 1142-1151, 2019.

PINTO, G. A. S.; BRITO, E. S. de; ANDRADE, A. M. R.; FRAGA, S. L. P.; TEIXEIRA, R. B. Fermentação em Estado Sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais tropicais. Comunicado Técnico 102 online, Fortaleza: EMBRAPA, 2005.

PITOL, L. O.; BIZ, A.; MALLMANN, E.; KRIEGER, N.; MITCHELL, D. A. Production of pectinases by solid-state fermentation in a pilot-scale packed-bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1009-1018, 2016.

SAHIR, A. H.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Modelling of a packed bed solid-state fermentation bioreactor using the N-tanks in series approach. **Biochemical Engineering Journal**, v. 35, p. 20-28, 2007.

SHOJAOSADATI, S. A.; BABAEIPOUR, V. Citric acid production from apple pomace in multi-layer packed bed solid-state bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 909-914, 2002.

SOCCOL, C. R.; COSTA, E. S. F. da; LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; WOICIECHOWSKI, A. L.; VANDENBERGHE, L. P. de S. Recent developments and innovations in solid state fermentation. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 1, p. 52-71, 2017.

SURYANARAYAN S. Current industrial practice in solid state fermentations for secondary metabolite production: the Biocon India experience. **Biochemical Engineering Journal**, v. 13, p. 189-195, 2003.

ZANELATO, A. I.; SHIOTA, V. M.; GOMES, E.; DA SILVA, R.; THOMÉO, J. C. Endoglucanase production with the newly isolated *Myceliophthora* sp. 11D3b in a packed bed solid state fermentor". **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 43, p. 1536-1544, 2012.

ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM ARGILA ORGANOFÍLICA COMERCIAL

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 04/08/2020

Ramiro Picoli Nippes

Universidade Estadual de Maringá,
Departamento de Engenharia Química.
Maringá-Paraná.
<http://lattes.cnpq.br/6778980188605524>

Tháisa Frossard Coslop

Universidade Estadual de Maringá,
Departamento de Engenharia Química.
Maringá-Paraná.
<http://lattes.cnpq.br/7515260724440278>

Fernando Henrique da Silva

Universidade Estadual de Maringá,
Departamento de Engenharia Química.
Maringá-Paraná.
<http://lattes.cnpq.br/3144160942453495>

Gabriela Nascimento da Silva

Universidade Estadual de Maringá,
Departamento de Engenharia Química.
Maringá-Paraná.
<http://lattes.cnpq.br/8532161057912224>

Paula Derksen Macruz

Universidade Estadual de Maringá,
Departamento de Engenharia Química.
Maringá-Paraná.
<http://lattes.cnpq.br/5257385347804148>

Patricia Lacchi da Silva

Universidade Estadual de Maringá,
Departamento de Engenharia Química.
Maringá-Paraná.
<http://lattes.cnpq.br/4404103934386308>

Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante

Universidade Estadual de Maringá,
Departamento de Engenharia Química.
Maringá-Paraná.
<http://lattes.cnpq.br/1552509852504841>

RESUMO: Os objetivos deste trabalho foram estudar o potencial de remoção do corante azul de metileno pelo processo de adsorção em uma argila organofílica comercial, caracterizar a argila organofílica empregada e avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção do corante azul de metileno. A argila foi caracterizada a partir de uma análise textural, DRX, MEV, EDX, TGA e FTIR. Os testes de adsorção foram realizados em processo descontínuo, alterando a concentração de corante e temperatura para obter as isotermas de adsorção e calcular os parâmetros termodinâmicos. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e as isotermas apresentaram características favoráveis de adsorção. Além disso, o processo provou ser espontâneo, exotérmico e capaz de reduzir a entropia do processo. A argila organofílica foi eficiente na remoção do azul de metileno, obtendo uma quantidade máxima adsorvida de 989,8 mg g⁻¹ de corante, na menor temperatura estudada.

PALAVRAS-CHAVE: Argila organofílica, corante, adsorção, parâmetros termodinâmicos, azul de metileno.

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYE IN COMMERCIAL ORGANOPHILIC CLAY

ABSTRACT: The objectives of this work were to study the potential for removal of the methylene blue dye by the adsorption process in a commercial organophilic clay, to characterize the organophilic clay employed and to evaluate the effect of temperature on the process of adsorption of the methylene blue dye. The clay was characterized from a textural analysis, XRD, SEM, EDS, TGA and FTIR. The adsorption tests were carried out in a batch process, changing the dye concentration and temperature to obtain the adsorption isotherms and calculate the thermodynamic parameters. The Langmuir model was the one that best fit the experimental data and the isotherms showed favorable adsorption characteristics. In addition, the process proved to be spontaneous, exothermic and capable of reducing the entropy of the process. Organophilic clay was efficient in removing methylene blue, obtaining a maximum adsorbed amount of 989.8 mg g⁻¹ of dye, at the lowest temperature studied.

KEYWORDS: Organophilic clay, dye, adsorption, thermodynamic parameters, methylene blue.

1 | INTRODUÇÃO

A demanda cada vez maior de produtos industrializados é responsável pela geração de grande quantidade de resíduos e efluentes, que se não forem submetidos a um tratamento adequado, podem vir a ocasionar grandes problemas para o meio ambiente.

Neste contexto, as indústrias têxteis merecem atenção devido à geração de grandes volumes de efluentes contendo corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento. Dentre os corantes, o azul de metileno possui ampla aplicação, sendo utilizado no tingimento de algodão, lãs, papel e tinturas temporárias para cabelos. Trata-se de um corante catiônico da classe das fenotiazinas que quando lançado em rios e lagos, sem tratamento adequado, causa alteração na transparência das águas e dificulta a passagem de luz solar reduzindo a atividade fotossintética natural provocando alterações no ecossistema aquático (YAGUB *et al.*, 2014).

Diante disso, é de fundamental importância o estudo de processos que possam reduzir o impacto dos corantes no meio ambiente. Dentre eles, o processo de adsorção, considerado promissor, devido a sua facilidade de operação, possibilidade de reutilização do adsorvente e eficiência na remoção de compostos em fase diluída (HUANG *et al.*, 2014). Para tal, é necessário à utilização de um material adsorvente em contato com o corante, que seja eficiente e com baixo custo. Como as argilas organofílicas, que são materiais derivados de argilas naturais, como as argilas bentonitas ou esmectíticas, encontradas em abundância na natureza e, portanto, com baixo custo. Apresentam estruturas hidrofílicas, mas que quando submetidas a tratamentos químicos, como por exemplo, com sais quaternários de amônio sua superfície pode ser alterada apresentando um caráter hidrofóbico e organofílico, as quais apresentam uma grande afinidade por compostos orgânicos (BERTAGNOLLI, 2010). No entanto, o processo de organofiliação de argilas

pode ser viabilizado com a utilização de uma argila organofílica comercial, já disponível no mercado brasileiro.

Para se avaliar o processo de adsorção é necessário se levar em conta alguns parâmetros importantes, entre eles o efeito do aumento da temperatura, que pode ocasionar um aumento da taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato. O aumento da temperatura pode produzir também uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Outro aspecto interessante a se considerar é que efluentes da indústria têxtil podem ser gerados em uma temperatura elevada, sendo importante a investigação do processo de adsorção em temperaturas mais altas.

Com isso, o objetivo deste presente trabalho foi avaliar a aplicação de uma argila organofílica comercial no processo de adsorção do corante azul de metileno em três temperaturas distintas.

2 | METODOLOGIA

A argila utilizada foi a Argila Organofílica comercial Spectrogel, tipo C cedida pela empresa SpectroChem, Joinville-SC, Brasil, como mostra a Figura 1. A argila organofílica (AO) foi caracterizada a partir da análise textural, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDX, Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análises térmicas (ATG/DSC), sendo a última, realizada para a argila organofílica também após o processo de adsorção.

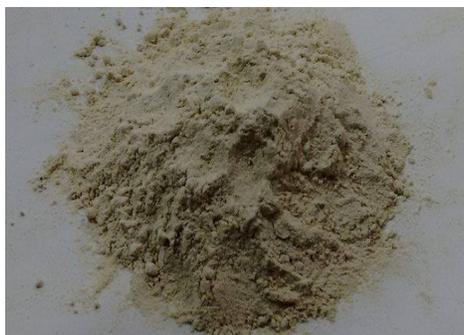


Figura 1: Aspecto visual da argila organofílica Spectrogel, tipo C.

Os testes de adsorção com o corante azul de metileno foram realizados em batelada em um banho termostático nas temperaturas de 26, 36 e 46 °C sob agitação durante o tempo de 24 h. Utilizou-se uma massa de 100 mg da AO em soluções do corante variando as concentrações iniciais ($1,0 \cdot 10^{-5}$ a $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹). Ao final do tempo de contato as soluções foram filtradas em papel quantitativo com poros de 25 µm e a quantidade de azul de metileno adsorvido no equilíbrio foi determinada por espectrofotometria UV-Vís em comprimento de onda 665 nm.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da Argila organofílica

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da AO, como mostra a Figura 2 não apresentou um patamar de quantidade de N₂ adsorvida a baixos valores de pressão relativa e aproximou-se de uma isoterma do tipo II, com predominância de macroporos e presença de mesoporos, evidenciado pela histerese do tipo H3, que está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. A área específica obtida para a AO foi de 7 m² g⁻¹, valor considerado baixo para adsorventes, porém, isto está de acordo com o material e é atribuído à microestrutura da argila organofílica. Segundo Morita, Barbosa e Kloss (2015) as argilas organofílicas apresentam uma significativa diminuição em suas áreas específicas quando comparadas com argilas naturais sem tratamento, isso acontece, pois a intercalação do sal quaternário provoca uma expansão interlamelar, de tal modo que os cátions do sal podem bloquear este espaço e impedem a passagem de moléculas de N₂ e ocupar os sítios ativos que poderiam estar disponíveis para o N₂ (WANG *et al.*, 2004). Na literatura, os valores de área superficial determinado por outros autores para argilas variam muito. Valor próximo ao encontrado neste presente trabalho é o de Lopes *et al.* (2010) de 7,59 m² g⁻¹ para uma argila sintetizada com o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio.

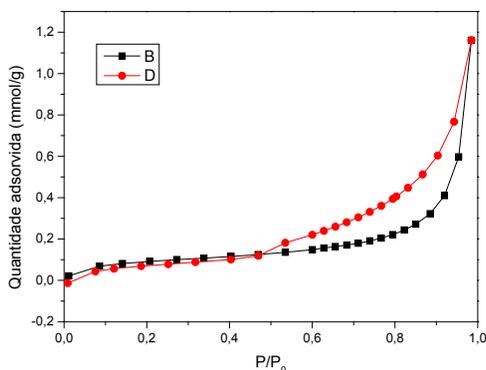


Figura 2: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K para a amostra de Argila Organofílica.

A partir do difratograma da AO, apresentado na Figura 3, observou-se que a AO não apresentou alta cristalinidade. Isso é indicado pela presença de halos amorfos e picos de baixa intensidade, sendo esta uma característica típica de materiais argilominerais, os resultados estão de acordo com os encontrados na literatura (LOPES *et al.*, 2010). Os picos identificados no difratograma para a argila organofílica são similares ao padrão de difração da argila AlCaMgOSi da ficha #03-0428 pertencente ao ICDD.

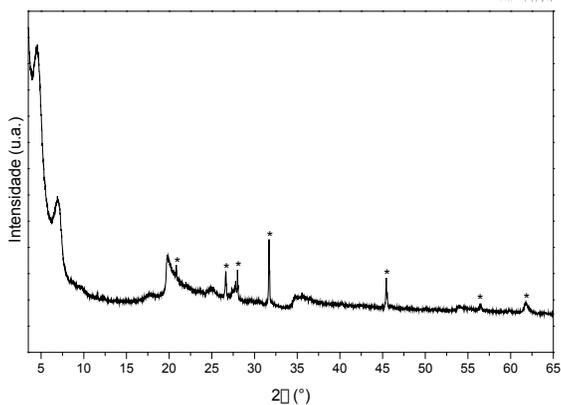


Figura 3: Difratograma para a amostra de Argila Organofílica.

A partir da Micrografia eletrônica de varredura para a AO não foi possível identificar a presença de poros de forma significativa. Observou-se uma irregularidade na superfície sem formato definido e a presença de ondulações que indicam o empilhamento das camadas e formação de aglomerados como mostra a Figura 4. Com o EDX é notável a presença de picos expressivos de Si e Al, característicos da estrutura do argilomineral esmectítico e a presença de carbono confirma o caráter organofílico desta argila como mostra a Figura 5.

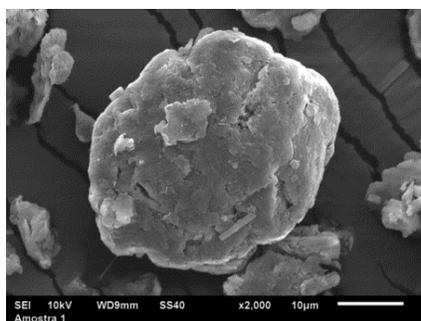


Figura 4: Micrografia para a amostra de Argila Organofílica com ampliação de 2000x.

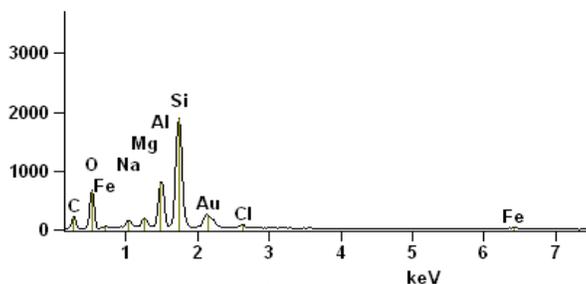


Figura 5: Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa de elementos químicos presentes na amostra de Argila Organofílica.

A partir do DSC foi possível observar que a argila pura sofre uma transição de primeira ordem nas temperaturas de 350 e 684 °C, com pico característico de transição cristalina (processo exotérmico) como mostra a Figura 6. Para a AO após o processo de adsorção do corante ela apresenta três transições de primeira ordem nas temperaturas de 358, 502 e 590 °C, sendo que para as temperaturas de 358 e 590 °C trata-se de uma transição de ordem cristalina, enquanto que para a temperatura de 502 °C ela apresenta característica de transição vítrea ou polimerização (processo endotérmico).

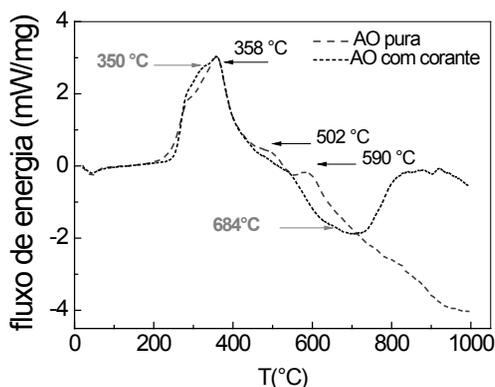


Figura 6: Curvas DSC obtida para as amostras de Argila antes do processo de adsorção e após o processo de adsorção do corante azul de metileno.

Em relação à perda de massa, nos dois casos, até 100 °C refere-se à perda de massa pela umidade presente nas duas amostras como mostra a Figura 7. As etapas seguintes referem-se a perdas de água de hidratação dos cátions interlamelares e desidroxilação de OH da argila. Para a AO pura a degradação termogravimétrica se estabilizou na temperatura de 713 °C, porém, devido às limitações instrumentais não foi

possível caracterizar a amostra em temperaturas acima de 1000 °C. Enquanto que para a AO com corante os testes indicam que a degradação termogravimétrica se estabilizou em 734 °C atingindo uma degradação de aproximadamente 40 % do material. Com isso, pode se dizer que houve um indicativo de que a presença do corante azul de metileno possa ter contribuído como um limitador da degradação termogravimétrica.

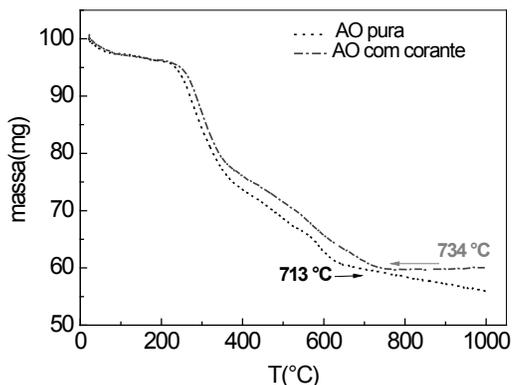


Figura 7: Gráfico da perda de massa com a temperatura para a amostra de Argila Organofílica.

A partir do resultado do espectro de infravermelho para a AO observou-se que a AO apresenta, principalmente, bandas na região de alta frequência do espectro, o que demonstra vibrações de maior energia como mostra a Figura 8. Bandas na faixa de 3600 cm^{-1} indicam a presença de vibrações de estiramento do grupo NH. Entre 2750 e 3000 cm^{-1} observa-se bandas, referente aos grupos CH_2 , da cadeia carbônica, do surfactante adsorvido sobre a argila. Na faixa de 1500 a 1750 cm^{-1} observa-se a presença de vibração devida à presença de água adsorvida na argila, e na região de 1500 cm^{-1} é devida à presença do grupo CH_3 . Na faixa entre 1000 e 800 cm^{-1} existe uma banda característica de ligações Si – O – Si e, na faixa de 752 cm^{-1} , banda característica da camada octaédrica (NÓBREGA *et al.*, 2011).

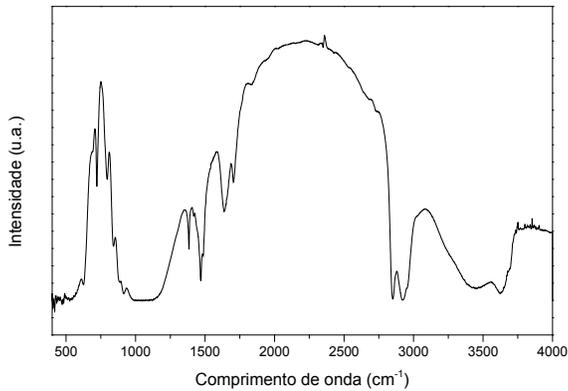


Figura 8: Espectro de infravermelho para a amostra de Argila Organofílica.

3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas foram construídas a partir dos dados experimentais e o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados, baseado no valor de R^2 . As isotermas apresentaram forma característica de isoterma extremamente favorável como mostram as Figura 9, 10 e 11 (MCCABE *et al.*, 1993). As isotermas são do tipo L2 que possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos (GILES *et al.*, 1960). A quantidade máxima adsorvida ocorreu na menor temperatura alcançando o valor de $989,8 \text{ mg g}^{-1}$, porém os valores são próximos, em todas as temperaturas, o que indica pouca influencia da temperatura no processo de adsorção do azul de metileno. O valor é superior aos obtidos por outros trabalhos presentes na literatura que utilizaram como adsorventes, na remoção de azul de metileno, uma argila caulinita intercalada com acetato de potássio ($79,34 \text{ mg g}^{-1}$) (OLIVEIRA *et al.*, 2013), carvão ativado de fibra de juta ($225,64 \text{ mg g}^{-1}$) (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005) e carvão ativado preparado a partir de resíduos de produtos florestais não-madeireiros ($294,14 \text{ mg g}^{-1}$) (HAMEED *et al.*, 2007). O azul de metileno é um corante catiônico, com forte adsorção em suportes sólidos e serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas.

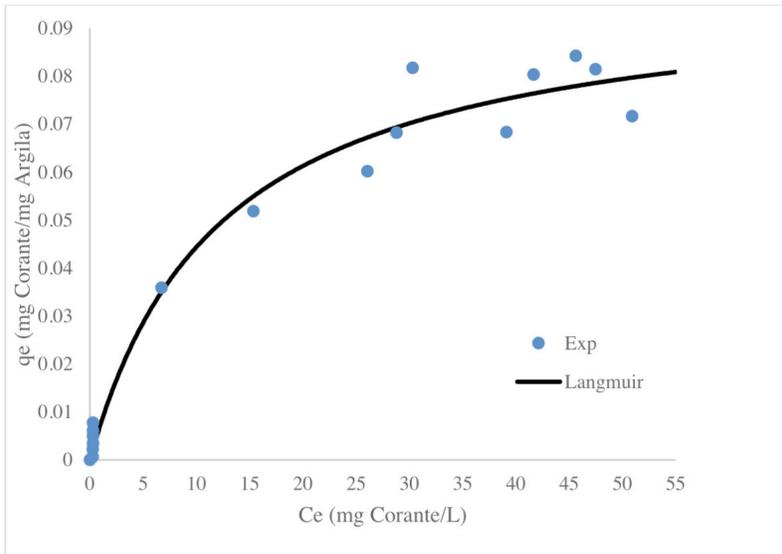


Figura 9: Isotherma de adsorção com ajuste de Langmuir para a temperatura de 26 °C.

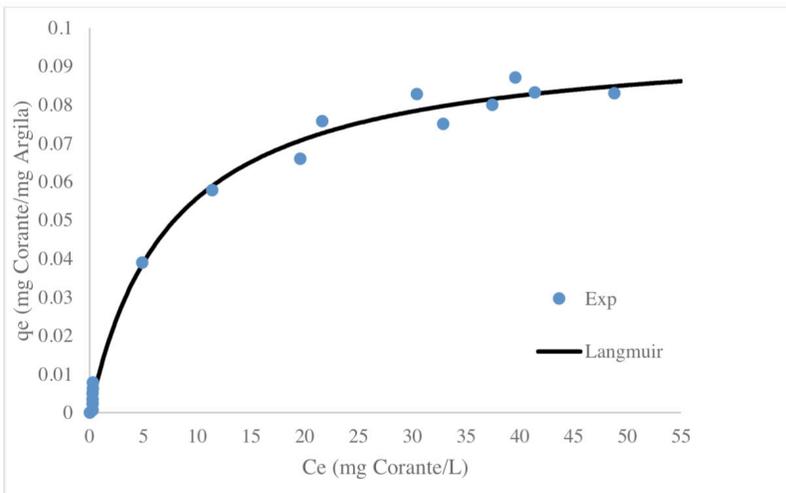


Figura 10: Isotherma de adsorção com ajuste de Langmuir para a temperatura de 36 °C.

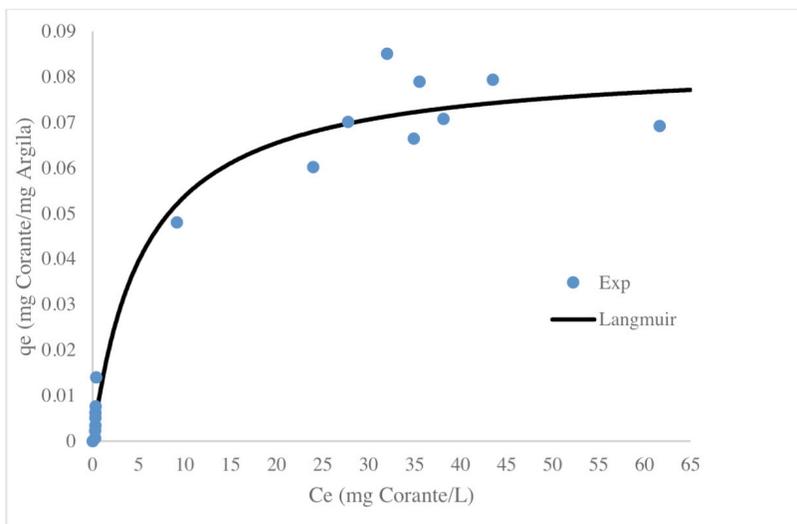


Figura 11: Isoterma de adsorção com ajuste de Langmuir para a temperatura de 46 °C.

3.3 Parâmetros Termodinâmicos

A partir dos valores da constante de Langmuir (b), obtida para cada temperatura foi elaborado um gráfico de $(\ln b)$ versus $(1/T)$, como mostra a Figura 12, que fornece uma relação linear, com coeficiente angular igual a $(-\Delta H^\circ/R)$ e coeficiente linear $(\Delta S^\circ/R)$. Com os valores de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) calcula-se o valor da energia livre (ΔG°).

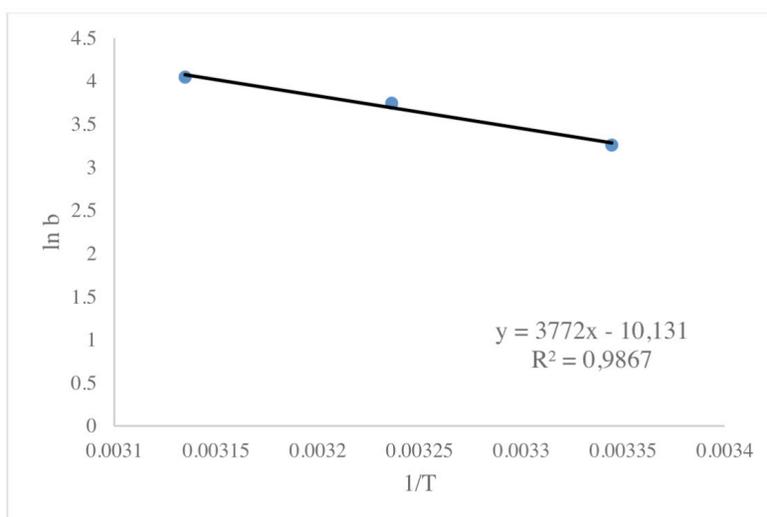


Figura 12: Gráfico de $(\ln b)$ versus $(1/T)$ para obtenção dos parâmetros termodinâmicos.

Os valores negativos de ΔG° em todas as temperaturas estudadas, como mostra a Tabela 1, indicam que a adsorção de azul de metileno em argila organofílica ocorreu de forma espontânea com uma alta afinidade do corante azul de metileno pela argila organofílica. O valor negativo de ΔG° diminuiu com o aumento da temperatura, indicando que a natureza espontânea da adsorção do corante foi inversamente proporcional à temperatura. Além disso, os valores para ΔG° foram inferiores a $-20.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ é indicativo de processo predominantemente físico (fisissorção). O valor negativo de ΔH° confirmou o caráter exotérmico da adsorção. O valor negativo de ΔS° implicou que o corante em solução aquosa estava em uma distribuição muito mais caótica quando comparado com o estado de fase sólida na superfície do adsorvente, porém, baixo valor de ΔS° também indicou que não houve mudança notável na entropia (SARI *et al.*, 2007). Almeida *et al.*, (2009) estudou a remoção de azul de metileno por adsorção em argila montmorilonita. Segundo os autores o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados de adsorção e o processo apresentou natureza endotérmica, enquanto uma mudança de energia livre caindo na faixa de -6 a -19 kJ mol^{-1} confirmou a espontaneidade do processo. Ghosh e Bhattacharyya (2002) estudaram a adsorção de azul de metileno em argila caulinita e concluíram que se trata de um processo de adsorção espontâneo e favorável, sendo um processo de natureza endotérmica. O caulino puro (C6) tratado com NaOH adsorveu quase 100% de azul de metileno a partir de uma solução de 12 ppm.

T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹ k ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹)
299	-6,17589		
309	-5,33360	-31,36040	-0,08422
319	-4,49131		

Tabela 1: Parâmetros Termodinâmicos calculados.

4 | CONCLUSÃO

O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e apresentou características de adsorção favorável. A AO obteve capacidade máxima de adsorção de corante de $989,8 \text{ mg g}^{-1}$ na menor temperatura demonstrando a sua eficiência na remoção do corante azul de metileno. O processo mostrou-se ser espontâneo e exotérmico e foi capaz de reduzir a entropia do processo. O título acima desta linha representa um cabeçalho de primeira ordem, o qual deve ser centralizado e digitado com letras maiúsculas e em negrito. Cada cabeçalho de primeira ordem deve ser separado de um espaço do texto anterior e posterior.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A. J.; COTTET, L.; MELLO, C. A. D. (2009) **Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay.** *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 332, p. 46-53.
- BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. (2009) **Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo.** *Scientia Plena.* v. 5, p. 1-7.
- GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. (2002) **Adsorption of methylene blue on kaolinite.** *Applied Clay Science,* v. 20, p. 295-300.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. (1960), “**Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids.**” *J. Chem. Soc.* Vol. 111, p. 3973-3993.
- HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L.; LATIFF, K.N.A. (2007) **Adsorption of Basic Dye (Methylene Blue) onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust.** *Dyes and Pigments,* v. 75, p. 143-149.
- HUANG, Y.; LI, S.; LIN, H.; CHEN, J. (2014) **Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from Lemna minor using one-step H3PO4 activation for Pb(II) removal.** *Applied Surface Science,* v. 317, p. 422-431.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. (2004) **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares.** *Química nova,* v. 27, n. 5, p. 734-738.
- LOPES, C. W.; SCHWANKE, A.; PERGHER, S. B. C.; PENHA, F. G. (2010) **Aplicação de uma argila organofílica na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas.** *Perspectiva,* v. 34, p. 85-90.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. (1993), **Unit Operations of Chemical Engineering:** 5th ed., McGraw-Hill: New York.
- MORITA, R. Y.; BARBOSA, R. V.; KLOSS, J. R. (2015) **Caracterização de Bentonitas Sódicas: Efeito do Tratamento com Surfactante Orgânico Livre de Sal de Amônio.** *Revista Virtual de Química,* v. 7, n. 4, p. 1286-1298.
- NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de. (2011) **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos,* v. 6, p. 84-90.
- OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. (2013) **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio.** *Cerâmica,* v. 59, p. 338-344.
- SARI, A.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. (2007) **Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay.** *Journal of Hazardous Materials,* v. 144, p. 41-46.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P.R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C.V. (2005) **Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 78-82.

WANG, C.-C.; JUANG, L.-C.; LEE, C.-K.; HSU, T.-C.; LEE, J.-F.; CHAO, H.-P. (2004) **Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 27-35.

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA 11 PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE REÚSO

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 29/09/2020

Rayanne Penha Wandenkolken Lima

Universidade Federal do Espírito Santo,
Departamento de Química
Vitória- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/2557592261324003>

Eloi Alves da Silva Filho

Universidade Federal do Espírito Santo,
Departamento de Química
Vitória- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/8259708288584235>

Camila Alves Schimidel

Universidade Federal do Espírito Santo,
Departamento de Química
Vitória- Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/3439621799212468>

RESUMO: A morfologia das membranas de poliamida 11 e do filme foi investigada por análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sendo que o filme de poliamida apresentou estrutura densa e a composição da membrana polimérica de 15% (m/m) apresentou *macrovoids*. Por outro lado, as membranas poliméricas de 20 e 25% (m/m) apresentaram estruturas de poros esponjosos gerados a partir de um domínio termodinâmico da precipitação do polímero. Estas membranas possuem diâmetros de poros médios entre 0-10 μm calculados por software de imagem. A análise de difração de raios X (DRX) mostraram picos de $2\theta \sim 22^\circ$ característicos da

forma cristalina γ para a membrana polimérica de 15% (m/m) e pico predominante em $2\theta \sim 21^\circ$ atribuído à forma α nas membranas de 20% e 25% (m/m). A conversão da fase γ a α ocorreu em função do aumento da concentração de polímero nas membranas e esse fenômeno foi observado por um pico exotérmico adicional nas curvas de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). O grau de cristalinidade foi estipulado em 8,2%, 10,9% e 11,3% para membranas com 15%, 20% e 25% (m/m), respectivamente. A análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) mostrou bandas características da poliamida 11 para o espectro da membrana. Foi correspondido no espectrograma que bandas mais intensas foram encontradas na região de 719 cm^{-1} , indicando a presença da fase γ . Além disso, o estiramento C=O (amida I) e o grupo de vibração -NH-CO- (amida II) foram observados nos resultados teóricos e experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: Inversão de Fases, Cristalização, Morfologia.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYAMIDE 11 MEMBRANE FOR WASTE WATER TREATMENT

ABSTRACT: Polyamide 11 (PA11) membranes are prepared by phase inversion (PI) methodology using formic acid (FA) as solvent. The membranes morphology was investigated by Scanning Electronic Microscopy (SEM) analysis. The polyamide film showed a dense and homogenous structure, on the contrary the composition of 15% (w/w) polymer membrane

showed macrovoids. In the other hand, de 20 and 25% (w/w) polymer membranes showed sponge like pores structures from a thermodynamic domain. These membranes have medium pores diameters between 0-10 μm calculated by image analysis. The X-Ray Diffraction (XRD) analysis show peaks at $2\theta \sim 22^\circ$ characteristic of γ crystalline form for 15% (w/w) polymer membrane and predominant peak $2\theta \sim 21^\circ$ attributed to α form in 20% and 25% (w/w) membranes. The convection of phase γ to α occurred in function of increase of polymer concentration in membranes and this phenomenon was observed by an additional exothermic peak in Differential Scanning Calorimetry (DSC) curves. The degree of crystallinity was 8.2%, 10.9% and 11,3% for membranes with 15%, 20% and 25% (w/w), respectively. FTIR analysis showed characteristic bands of polyamide 11 for the membrane spectrum. Corresponding in the spectrogram that more intense bands were founded in the 719 cm^{-1} region indicating the presence of the γ phase. Moreover, the C=O stretch (amide I) and -NH-CO- vibration group (amide II) was observed in theoretical and experimental results.

KEYWORDS: Phase Inversion, Cristalization, Morphology.

1 | CONTEXTUALIZAÇÃO

O processo de separação por membrana (PSM) é uma técnica avançada e eficiente que possui grande demanda e implementação industrial nos dias atuais. As membranas constituem um dos processos de separação unitários mais utilizados e pesquisados dentro das tecnologias químicas aplicadas para indústria, sendo implementados na área de biotecnologia, tratamentos médicos, purificação de fármacos, concentração de proteína do leite, recuperação de corantes, purificação de águas, entre outros.(DAI; ANSALONI; DENG, 2016a; MOHAMMAD *et al.*, 2015). O PSM é direcionado a filtração de misturas sólido-líquido, líquido-líquido e gás-líquido. Por ser desenvolvido sem intermédio de mudança de fase, o PSM é uma operação energeticamente mais favorável que os processos clássicos como destilação, evaporação e criogenia. Outra vantagem é a flexibilidade do emprego de membranas nas plantas industriais e facilidade de logística em sistemas operacionais podendo ser implementado em nível local ou global.(WARSINGER *et al.*, 2018)

Uma projeção realizada por BioPotifólio (GALIANO *et al.*, 2018) estima uma movimentação de US\$ 32 bilhões no mercado internacional de membranas no ano de 2020 e continente Asiático e a América do Norte como maiores produtores. Segundo o mesmo estudo, os países do Oriente Médio, da África e América Latina serão os com maior aplicação de membranas para o tratamento de água e esgoto, nas indústrias de alimentos e bebidas, em processamento químico e na área farmacêutica e médica. O crescente desenvolvimento farmacêutico e industrial na América do Norte e na Ásia Pacífica estão atualmente impulsionando a acessão deste mercado, bem como o fomento da tecnologia de membrana como apoio à química verde.(GALIANO *et al.*, 2018) Utilizando o banco de dados *Scopus* (pesquisa realizada em 8 de janeiro de 2020) para uma busca do termo “Polyamide Membrane” encontra-se 4.844 artigos publicados entre os anos de 1970 e 2019. Dentre estes, 23% são pesquisas na área da química, 21% da ciência de materiais, 19%

da engenharia química, 10% engenharias e 27% divididas na área de biomédicas. Nesse contexto, o aprimoramento e desenvolvimento de novas membranas usando as poliamidas como material é um assunto de interesse na química.

2 | MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Uma membrana pode ser definida como uma região de descontinuidade interposta entre duas fases que atua como uma barreira seletiva com controle total ou parcial da passagem de componentes. (SEABRA *et al.*, 2015) As propriedades físico-químicas que possibilitam a característica filtrante de uma membrana são dependentes do tamanho do poro, pressão transmembrana, velocidade de fluxo, agentes químicos associados a fenômenos superficiais do material empregado e material de composição da membranas. (BASILE; CASSANO; RASTOGI, 2015) Essas propriedades físico-químicas são direcionadas a filtração de misturas sólido-líquido, líquido-líquido e gás-líquido. O fluxo de material entre estas fases é conhecido como permeado e o mecanismo predominante no seu transporte é a difusão. As membranas também podem ser classificadas de acordo com sua composição, sintéticas ou biológicas, como a membrana celular. Dentre as sintéticas podem possuir natureza orgânica (material polimérico) e inorgânica (material metálico, cerâmico ou carbonoso). A estrutura membranas pode ser composta de uma única ou distintas morfologias, sendo assim classificadas como simétricas ou assimétricas. Além disso, as membranas constituídas de diferentes materiais são denominadas de membranas compostas.

As membranas poliméricas são amplamente utilizadas em aplicações industriais, pois, apresentam diversas vantagens como a alta disponibilidade e quantidade de diferentes materiais poliméricos vendidos no mercado, e a possibilidade de fabricação de membranas de múltiplas configurações (planares, tubulares, fibras oca e capilares) por metodologias versáteis e robustas. Diversos estudos (ASEMPOUR *et al.*, 2018; BANO *et al.*, 2015; SALEH; GUPTA, 2012; YU *et al.*, 2010) abordam o uso das poliamidas como material para preparo de membranas poliméricas por meio da técnica de inversão de fases. Medeiros *et al.* (MEDEIROS *et al.*, 2017) investigaram em 2017 o uso de membranas híbridas de poliamida 6 com montmorilonita (MMT) e agente formador de poros (CaCl_2) para tratamento de águas residuais. As membranas híbridas obtidas foram aplicadas em sistema de separação de água e óleo, onde efetuou uma redução significativa do óleo presente no permeado, com rejeição de 68,6 a 98,2%. Recentemente foi publicado um estudo sobre o uso potencial de polímero orgânico poroso (o-POP) na forma de nanofilamentos em membranas compostas de poliamida. (REN *et al.*, 2019) Os autores desse estudo destacam o alto desempenho dessas membranas compostas para o tratamento de água, com rejeição de 97,5% do sal bivalente Na_2SO_4 .

3 I PREPARO DE MEMBRANAS: INVERSÃO DE FASES

Membranas sintéticas podem ser preparadas de diversas formas, tais como: sinterização, estiramento de filmes, *eletrospinning* e inversão de fases (IF). (DAI; ANSALONI; DENG, 2016b; HILAL; FAUZI; WRIGHT, 2015). Vários estudos apresentam modificações e novas aplicações dessas metodologias de modo a serem obtidas membranas inovadoras. Entretanto, a inversão de fases por indução de não-solvente (*NIPS – Non-solvent Induced Phase Separation*) é considerada uma técnica mais versátil, que possibilita a preparação de membranas dos mais diversos polímeros e com propriedades adequadas para uma variedade de processos. (EL-GENDI; ABDALLA; ALI, 2012; GUILLEN *et al.*, 2011) Kausar *et al.* (KAUSAR, 2017) publicaram em 2018 um trabalho sobre o uso da técnica de inversão de fase na preparação de filmes de poliamidas. Segundo os autores a inversão de fases possui diversos benefícios em comparação com as demais técnicas, necessita de menos tempo de processo e ocorre em temperatura ambiente. Um apontamento negativo dessa técnica é a deficiência do conhecimento termodinâmico e cinético do processo, sendo que o estudo do sistema do polímero, solvente e não-solvente é um fator crucial no desenvolvimento da membrana.

Basicamente membranas preparadas por *NIPS* são obtidas por processos de indução de temperatura e difusão, onde ocorre a separação de uma solução homogênea em duas fases distintas: o polímero (matriz da membrana) e o solvente. (MOHAMMAD *et al.*, 2015). Essa técnica é dividida em três etapas: **1.^a- Obtenção da solução:** prepara-se uma solução homogênea do polímero com o solvente; **2.^a- Espalhamento:** a solução polimérica homogênea é espalhada sob uma placa de vidro por um bastão ou utilizando o método do *Doctor Blade*; **3.^a- Banho de coagulação:** durante o banho forma-se duas fases a primeira rica em polímero e solvente, e outra com o não-solvente, que na maioria das vezes é a água.

O controle da morfologia das membranas está intrinsecamente associado as propriedades termodinâmicas do processo de inversão de fases. Strathmann *et al.* (STRATHMANN; KOCK, 1977) mostraram que precipitações lentas geram estruturas porosas mais fechadas do tipo esponja que possuem alta rejeição de sais e baixo fluxo de água, sendo ideias para processos de osmose reversa. Precipitações rápidas geram estruturas porosas mais abertas conhecidas como *macrovoids* que, segundo a literatura, apresentam baixa rejeição de sais e alto fluxo de água. (GUILLEN *et al.*, 2011) Uma pesquisa realizada em 2017 por Mazinani *et al.* (MAZINANI *et al.*, 2017) estudou a morfologia das membranas de Extem (resina combinada de poliimida e polieterimida) e o comportamento de separação de fases dos sistemas Extem/água/solvente para os solventes: N-metil 2-pirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO). Observou-se que a utilização dos solventes NMP, DMAc e DMF teve a precipitação rápida do sistema formando membranas com estrutura porosa com *macrovoids* (Figura 1 a, b e c).

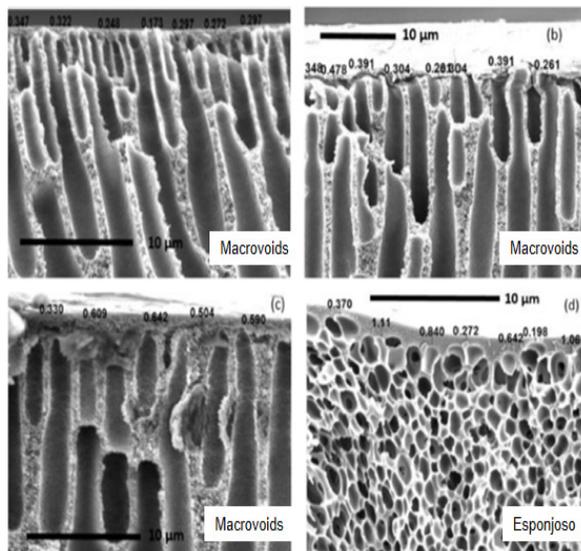


Figura 1: Morfologia das membranas obtidas por Mazinani *et al.* pelos solventes: (a) NMP, (b) DMAc (c) DMF e (d) DMSO.⁴⁶

Como o DMSO possui baixa miscibilidade com a água quando comparado ao NPM, DMAc e DMF, as membranas obtidas com esse solvente apresentaram morfologia do tipo esponjosa. Demonstrando assim que os aspectos cinéticos e termodinâmicos possuem efeitos proeminentes na estrutura final da membrana. Segundo o mesmo estudo, a influência do não-solvente na morfologia da membrana é evidente e apresenta parâmetros termodinâmicos importantes. A formação de uma membrana com estrutura de *macrovoids* ocorreu devido a parâmetros cinéticos durante a inversão de fases no banho de coagulação, onde a taxa de difusão entre solvente e não-solvente foi rápida. Já nas soluções com alta viscosidade ocorreu a formação de estruturas com microporos, resultante do atraso na difusão entre o solvente e não-solvente. (MAZINANI *et al.*, 2017)

4 | NIPS E MORFOLOGIA DE MEMBRANAS: UMA APLICAÇÃO PRÁTICA

A investigação das influência termodinâmica na morfologia de membranas de poliamida 11 (PA11) foi realizada por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo da característica estrutural e cristalinidade foi realizado pela análise de difração de raios-X (DRX) e a análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi utilizado para identificar a temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade (X_{cr}) das amostras de membranas. Em todas as análises foi utilizado como parâmetro de porosidade um filme denso de PA11, que foi produzido por aplicação de pressão e temperatura. As membranas foram preparadas por *NIPS*, utilizando como solvente ácido fórmico e não

solvente a água. O ácido fórmico e o PA11 foram misturados e cada sistema foi formulado para ter as concentrações de 15, 20 e 25% (m/m) e foram respectivamente nomeados de MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅.

4.1 Análise Morfológica

A morfologia das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ foi investigada por MEV e a Figura 2 apresenta a microscopia da seção transversal das membranas.

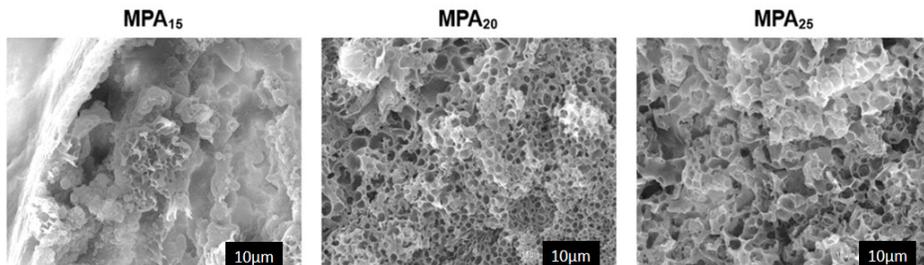


Figura 2: Microscopia MEV das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ da seção transversal.

A estrutura dos poros apresentou-se mais regular na seção transversal das membranas de maior concentração de polímero, MPA₂₀ e MPA₂₅. Por outro lado, a membrana MPA₁₅ possui uma grande estrutura de poros abertos conhecida como *macrovoids*, causada pela baixa concentração de polímero e pela influência dos parâmetros cinéticos durante o rearranjo da cadeia polimérica. (AULOVA *et al.*, 2018) Como a poliamida 11 possui uma grande região hidrofóbica, durante o banho de coagulação suas cadeias se reorganizam para reduzir a área superficial em contato com a água e estabilizar o sistema reduzindo a energia livre. Assim, como indicado na literatura, (ORTEGA *et al.*, 2017; STRATHMANN; KOCK, 1977) concluiu-se que ocorreu uma rápida precipitação de polímero na membrana MPA₁₅. As membranas MPA₂₀ e MPA₂₅ têm uma concentração maior de polímero durante o banho de coagulação assim as cadeias poliméricas possuem mais contato entre si, gerando um maior número de ligações intermoleculares. Por esse motivo, poros menores com estruturas regulares e esponjosas são formadas por influência de parâmetros termodinâmicos desse rearranjo da cadeia polimérica. Observe que a membrana MPA₂₅ possui uma concentração maior de polímero, portanto, uma solução de maior viscosidade causando uma menor solubilização e/ou abertura da cadeia polimérica pelo solvente. Isso resulta em pontos de nucleação polimérica maiores em comparação a membrana MPA₂₀. (MAGO; KALYON; FISHER, 2011)

4.2 Análise Cristalina

O estudo da cristalografia de membrana foi realizado por análise de difração de raios X (DRX) e os difratogramas estão descritos na Figura 3. A poliamida 11 é um polímero semicristalino que possui polimorfismo com várias fases cristalinas. Duas formas de cristalização já relatadas na literatura são as formas α e γ . A forma α possui uma estrutura cristalina triclinica e a forma γ possui uma estrutura cristalina especial na forma pseudo-hexagonal. Um estudo de Murthy (MURTHY, 2006) associa a predominância da forma α durante cristalizações lentas e domínio termodinâmico e a forma γ está associada a sistemas de rápida cristalização com domínio cinético. (PEPIN, 2016)

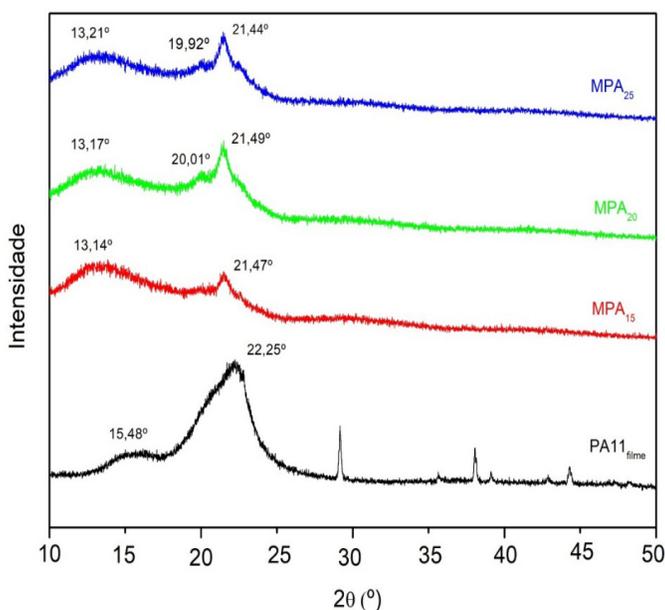


Figura 3: Difratograma das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ e do PA11_{Filme}.

A membrana MPA₁₅ apresentou um pico de difração $2\theta = 21,47^\circ$ referente à forma γ pseudo-hexagonal, cujo $2\theta \approx 21,5^\circ$ na literatura. (XIAO; CAI; QIAN, 2017) Além deste resultado, combinando a análise da morfologia feita pelo MEV realizada anteriormente nesta membrana, é possível comprovar que a formação de *macrovoids* é o resultado do processo cinético na precipitação do polímero durante a formação da membrana pela ação do banho de coagulação. Já no difratograma das membranas MPA₂₀ e MPA₂₅, é possível observar o pico correspondente da forma α próximo a $2\theta = 20^\circ$, concordando com os valores já relatados na literatura de $2\theta = 20,5^\circ$. (XIAO; CAI; QIAN, 2017) Essa análise estrutural das formas cristalinas das membranas está compatível com a análise morfológica

realiza anteriormente pelas imagens MEV, onde a estrutura dos poros esponjosos indica a predominância da fase α que é termodinamicamente mais estável. Além dos domínios cristalinos, as membranas são compostas por regiões com poros e regiões amorfas na matriz polimérica. Essa região pode ser observada nos difratogramas de membrana pelo ângulo de difração a $2\theta = 13^\circ$. (MAGO; KALYON; FISHER, 2011)

4.3 Análise Térmica

Para complementar a análise de estrutura e cristalinidade, o filme e as membranas de PA11 foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados da análise DSC são mostrados na Figura 4, onde a curva térmica típica da poliamida 11 é observada nas curvas de perfil semelhantes para as membranas MPA₁₅, MPA₂₀, MPA₂₅ e o PA11_{filme}. O filme PA11 exibe a temperatura de fusão (T_m) a $191,4^\circ\text{C}$ (valores da literatura de $T_m = 189,0^\circ\text{C}$). (BEHLER; HAVEL; GOGOTSI, 2007) Um pico exotérmico adicional foi observado nas curvas da membrana entre a temperatura de $183,7$ e $186,6^\circ\text{C}$. Em geral, quando a cristalização ocorre na forma γ é imediatamente convertida na forma α cristalina mais estável e o pico exotérmico secundário aparece nas curvas DSC da membrana. (DHANALAKSHMI; LELE; JOG, 2015; MARTINO *et al.*, 2014; MURTHY, 2006)

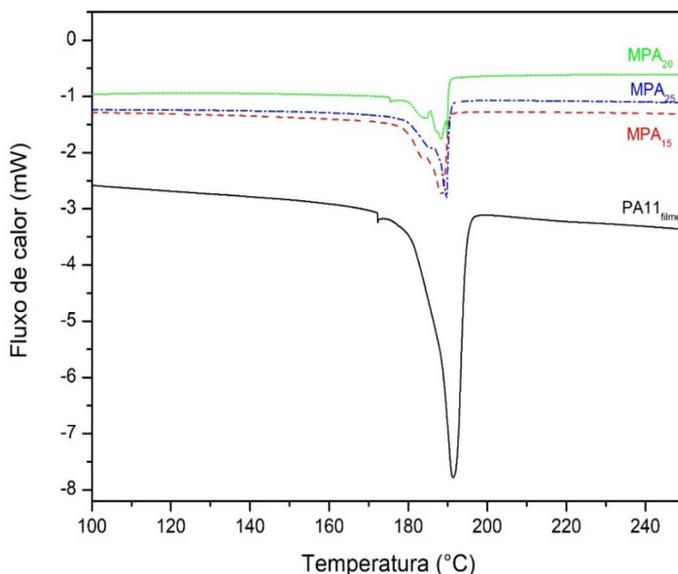


Figura 4: Curvas de análise DSC para a temperatura de fusão (T_m) para o filme de PA11 e membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅.

Finalmente, o grau de cristalinidade foi estipulado usando os dados de temperatura de fusão e entalpia da curva de DSC disponíveis na Tabela 1 foram aplicados na equação 1, onde para a poliamida 11 foi utilizado o $\Delta H_{100\%} = 226,4 \text{ J/g}$. (ORTEGA *et al.*, 2017) e ΔH_{fA} é a variação de entalpia de fusão da amostra.

Amostra	Tm ₁ [°C]	Tm ₂ [°C]	ΔH[J/g]	X _{cr} [%]
PA11 _{filme}	191,4	--	48,33	21,34
MPA ₁₅	183,7	188,6	25,51	11,26
MPA ₂₀	184,8	188,2	24,68	10,90
MPA ₂₅	185,2	189,3	18,56	8,198

Tabela 4: Resultado da análise DSC para PA11_{filme} e membranas.

$$X_{cr} = \frac{\Delta H_{fA}}{\Delta H_{100\%Cr}} \times 100$$

Equação 1

As membranas apresentaram menor grau de cristalinidade do que o filme de PA11, o que significa que as membranas podem apresentar maior tendência à permeação; portanto, estudos indicam que a parte amorfa da matriz polimérica é responsável pela transição do permeado na estrutura da membrana. (AULOVA *et al.*, 2018)

REFERÊNCIAS

- ASEMPOUR, Farhad *et al.* Synthesis and characterization of novel Cellulose Nanocrystals-based Thin Film Nanocomposite membranes for reverse osmosis applications. *Desalination*, v. 439, n. December 2017, p. 179–187, 2018.
- AULOVA, Alexandra *et al.* Mechanical properties and drug permeability of the PA6 membranes prepared by immersion precipitation from PA6 – formic acid – water system. v. 562, n. February, p. 67–75, 2018.
- BANO, Saira *et al.* Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 5, p. 2065–2071, 2015.
- BASILE, Angelo; CASSANO, Alfredo; RASTOGI, Navin K. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Process and Applications*. 1ª Edição ed. [S.l.]: Elsevier Sciercer Publishers., 2015.
- BEHLER, Kris; HAVEL, Mickael; GOGOTSI, Yury. New solvent for polyamides and its application to the electrospinning of polyamides 11 and 12. v. 48, p. 6617–6621, 2007.
- DAI, Zhongde; ANSALONI, Luca; DENG, Liyuan. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. *Green Energy and Environment*, v. 1, n. 2, p. 102–128, 2016a.

DAI, Zhongde; ANSALONI, Luca; DENG, Liyuan. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. *Green Energy & Environment*, v. 1, n. 2, p. 102–128, 2016b.

DHANALAKSHMI, M; LELE, Ashish K; JOG, Jyoti P. Electrospinning of Nylon11 : Effect of processing parameters on morphology and microstructure. *Materials today communications*, v. 3, p. 141–148, 2015.

EL-GENDI, Ayman; ABDALLA, Heba; ALI, Sahar. Construction of Ternary Phase Diagram and Membrane Morphology Evaluation for Polyamide / Formic acid / Water System. v. 6, n. 5, p. 62–68, 2012.

GALIANO, Francesco *et al.* Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications. *Journal of Membrane Science*, v. 564, n. July, p. 562–586, 2018.

GUILLEN, Gregory R. *et al.* Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 7, p. 3798–3817, 2011.

HILAL, Nidal; FAUZI, Ahmad; WRIGHT, Chris. *MEMBRANE FABRICATION*. Broken Sound Parkway NW, Suite 300: CRC PressTaylor & Francis Group, 2015.

KAUSAR, Ayesha. Phase Invertiom Technique-Based Polyamide Films and Their Application: A comprehensive Review. *Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 56, n. 13, p. 1421–1437, 2017.

MAGO, Gaurav; KALYON, Dilhan M; FISHER, Frank T. Nanocomposites of Polyamide-11 and Carbon Nanostructures : Development of Microstructure and Ultimate Properties Following Solution Processing. *Polymer Physics*, v. 49, p. 1311–1321, 2011.

MARTINO, Lucrezia *et al.* Bio-based polyamide 11 : Synthesis , rheology and solid-state properties of star structures. *EUROPEAN POLYMER JOURNAL*, v. 59, p. 69–77, 2014.

MAZINANI, Saeed *et al.* Phase separation analysis of Extern / solvent / non-solvent systems and relation with membrane morphology. *Journal of Membrane Science*, v. 526, n. December 2016, p. 301–314, 2017.

MEDEIROS, Keila Machado De *et al.* Hybrid Membranes of Polyamide Applied in Treatment of Waste Water. *Material Research*, v. 20, n. 2, p. 308–316, 2017.

MOHAMMAD, A. W. *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, v. 356, p. 226–254, 2015.

MURTHY, N. Sanjeeva. Hydrogen Bonding, Mobility, and Structural Transitions in Aliphatic Polyamides. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 44, p. 1763–1782, 2006.

ORTEGA, Helena Oliver *et al.* Evaluation of Thermal and Thermomechanical Behaviour of Bio-Based Polyamide 11 Based Composites Reinforced with Lignocellulosic Fibres. *Polymers*, v. 9, n. 522, p. 1–17, 2017.

PEPIN, Julie. New Insights into the Brill Transition in Polyamide 11 and Polyamide 6. *Macromolecuções*, v. 49, p. 564–573, 2016.

REN, Yuling *et al.* High flux thin film nanocomposite membranes based on porous organic polymers for nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 585, n. May, p. 19–28, 2019.

SALEH, Tawfik A.; GUPTA, Vinod K. Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance. *Separation and Purification Technology*, v. 89, p. 245–251, 2012.

SEABRA, Alesandro Cruz *et al.* Short Communication: Preparação e Caracterização de Blendas Híbridas de Poliacrilonitrila e Quitosana. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 7, n. 4, p. 391–394, 2015.

STRATHMANN, H; KOCK, K. The Formation Mechanism of Phase Inversion Membranes. v. 21, p. 241–255, 1977.

WARSINGER, David M. *et al.* A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Progress in Polymer Science*, v. 81, p. 209–237, 2018.

XIAO, Xueliang; CAI, Ziqing; QIAN, Kun. Structure evolution of polyamide (11) 's crystalline phase under uniaxial stretching and increasing temperature. *Journal of Polymer Research*, v. 24, n. 81, p. 1–8, 2017.

YU, Sanchuan *et al.* Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 350, n. 1–2, p. 83–91, 2010.

EFEITOS TÓXICOS DE XENOBIÓTICOS ORIUNDOS DE COSMÉTICOS

Data de aceite: 01/11/2020

Sara Gabrielle Moreira Barroso

Universidade CEUMA
São Luís – MA

Manuela Ferreira de Pinho

Universidade CEUMA
São Luís – MA

Ríndhala Jadão Rocha Falcão

Universidade CEUMA
São Luís – MA

Daniel Rocha Pereira

Universidade CEUMA
São Luís – MA

Ronildson Lima Luz

Instituto Estadual de Educação, Ciência e
Tecnologia do Maranhão (IEMA)
São Luís – MA

Monique Santos do Carmo

Universidade CEUMA
São Luís – MA

RESUMO: Os xenobióticos são substâncias químicas que podem estar presentes em cosméticos e apresentar efeitos nocivos ao organismo, uma vez que não são biocompatíveis e tem efeito bioacumulador com potencial tóxico. O objetivo desta pesquisa foi realizar uma revisão sistemática de literatura sobre a diversidade e efeitos de curto a longo prazo dos xenobióticos encontrados em cosméticos. Foram utilizados

artigos publicados nos últimos dez anos, a partir do cruzamento dos descritores: “*cosméticos*”, “*toxicidade*”, “*alumínio*”, “*parabenos*”, “*dióxido de titânio*”, “*óleo mineral*”, “*formaldeído*”, “*triclosan*”. Os malefícios variam desde a irritação cutânea, disfunções endócrinas ao câncer. O estresse oxidativo gera alterações na biota aquática resultando em distúrbios e mortalidade de várias espécies. Há necessidade de reformulação cosmética para garantir a saúde do consumidor.

PALAVRAS-CHAVES: Xenobióticos, Cosméticos, Riscos.

ABSTRACT: Xenobiotics are chemical substances that can be present in cosmetics and have harmful effects on the body, since they are not biocompatible and have a bioaccumulative effect with toxic potential. The aim of this research was to conduct a systematic review of the literature on the diversity and short-term and long-term effects of xenobiotics found in cosmetics. Articles published in the last ten years were used, from the crossing of the descriptors: “*cosmetics*”, “*toxicity*”, “*aluminum*”, “*parabens*”, “*titanium dioxide*”, “*mineral oil*”, “*formaldehyde*”, “*triclosan*”. The harms range from skin irritation, endocrine disorders to cancer. Oxidative stress generates changes in aquatic biota resulting in disturbances and mortality of several species. There is a need for cosmetic reformulation to ensure consumer health.

KEYWORDS: Xenobiotics, Cosmetics, Risk.

1 | INTRODUÇÃO

A Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA) define os cosméticos como produtos de uso externo compostos por substâncias naturais ou sintéticas, tendo em vista alterar sua aparência, corrigir odores ou embelezar (BRASIL, 2015). No cenário mundial o Brasil ocupa o quarto lugar no consumo ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Japão. No mercado latino-americano lidera com 48,6%, ficando acima do México que ocupa o segundo lugar com 15,8%, indicando uma larga discrepância entre os dois. O setor cresce mais que a economia do país e acima da média do PIB (ABIHPEC, 2019).

Tais produtos são amplamente utilizados, sendo rotina na vida de grande parte da população. Em função da constante exposição de alguns cosméticos, o usuário é suscetível a diversos componentes que podem ser prejudiciais à saúde. Estudos apontam que a bioacumulação desses compostos em doses contínuas pode exercer efeito tóxico para o organismo em diferentes graus (DARBRE, 2004; COELHO, 2013; SILVA, 2018). Para avaliação da toxicidade de uma substância levam-se em consideração suas propriedades físicas, químicas e intrínsecas assim como a frequência de exposição (SCCS, 2018).

Alguns desses componentes “estranhos à vida” são denominados de xenobióticos e oferecem inúmeros malefícios ao organismo tais como irritação cutânea, dermatite de contato, desregulação endócrina e predisposição ao câncer. Logo, deve ser evitado o uso de cosméticos que tenham em sua formulação insumos como o óleo mineral, parabenos e conservantes à base de formol, bem como produtos que utilizem embalagens produzidas à base de componentes como o Bisfenol A (WOLPE, 2016).

Dentre estes, os que apresentam mais efeitos adversos são os conservantes (irritações, alergia, dermatite, disfunções hormonais, processos carcinogênicos) os quais são adicionados às preparações para evitar a contaminação microbiana e preservar o cosmético durante a fabricação e estocagem. Existe um nível de tolerância máximo permitido que deve ser seguido rigorosamente de forma a não gerar complicações na homeostase do organismo (PEREIRA, 2014; NOWAK *et al*, 2018).

A ANVISA afirma que nem sempre a propriedade perigosa de uma substância oferece risco à saúde e sua segurança deve ser comprovada através de documentação técnica-científica (BRASIL, 2016). Mesmo assim, muitos estudos têm questionando sobre a segurança de tais insumos químicos e a nocividade cosmética tem sido alvo de preocupação tanto por parte de consumidores como da comunidade científica (COELHO, 2013; ABIHPEC, 2018).

Diante da enorme diversidade e aumento do consumo dos cosméticos, são necessários estudos que avaliem os efeitos dos xenobióticos em um período de tempo de curto a longo prazo. Logo, o objetivo deste estudo foi realizar uma revisão sistemática de literatura sobre substâncias xenobióticas em cosméticos, alertando sobre seu potencial toxicológico e malefícios sistêmicos.

2 | METODOLOGIA

O estudo foi desenvolvido por revisão sistemática de literatura através da busca de artigos nos bancos de dados online: Scielo (Scientific Electronic Library Online), Google Scholar, PubMed, Periodicos Capes, Medline, Órgãos Reguladores (ANVISA, SCCS) e livros no período de tempo de dez anos (2010 a 2020). Por apresentar dados escassos relacionados aos descritores “*cosméticos e xenobióticos*” optou-se por pesquisar separadamente e assim obter um maior apanhado de informações. Portanto, os seguintes descritores foram cruzados: “*cosméticos*”, “*toxidade*”, “*alumínio*”, “*parabenos*”, “*dióxido de titânio*”, “*óleo mineral*”, “*formaldeído*” e “*triclosan*”.

Os critérios de inclusão foram artigos e dissertações publicados nas línguas inglesa e portuguesa, datados dos últimos dez anos, por meio de dados primários com estudos do tipo experimentais e ensaios clínicos (*in vitro* e *in vivo*). Os critérios de exclusão foram artigos/livros que não se enquadravam no período predeterminado ou que fugiam à temática.

A busca contou com 547 artigos publicados no *Scielo*, 34.988 no *Google Scholar*, 10.536 no *PubMed*, 7.241 no Periódicos Capes e 891 no *Medline*. Foram elencados 35 artigos relevantes para pesquisa com base nos critérios descritos anteriormente, e os achados selecionados passaram por rigorosa leitura do resumo e corpo do texto de forma que a amostra final contou com 14 publicações.

3 | REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Xenobióticos

Compostos xenobióticos estão correlacionados a diversos malefícios sistêmicos no organismo humano e animal, incluindo prejuízos ambientais. Diversos estudos científicos já foram explorados no âmbito medicamentoso e nutricional sobre a temática. Assim como a preocupação com aquilo que se ingere acompanha também o que se aplica na pele, o consumidor está atento tanto aos benefícios que o produto prometeu quanto aos impactos gerados na saúde e no meio ambiente (XIAOMEI *et al*, 2016; IARA *et al*, 2018; ABIHPEC, 2018).

Nesse sentido, o estudo da toxidade sistêmica usa a absorção cutânea como importante marcador na avaliação de toxidade e assim também no teste da segurança dos ingredientes presentes nas formulações cosméticas. As substâncias aplicadas topicamente atingem a circulação sistêmica por via intercelular ou intracelular ou por absorção através de folículos capilares ou glândulas (COELHO, 2013).

Levando em consideração que esses insumos químicos são largamente utilizados em formulações cosméticas, o Quadro 1 sumariza as informações referentes as suas funções e toxidade.

Xenobiótico	Produtos	Função	Toxicidade/ Risco	Conclusões	Autores
Parabenos	Cremes, loções, alimentos, medicamentos.	Conservante	Atividade estrogênica relacionada ao câncer de mama. Xenoestrogênio.	Identificados níveis de metilparabeno, em maior proporção, no tecido cancerígeno.	DARBRE <i>et al.</i> (2004)
			Transporte transplacentário do BPA e parabenos e acúmulo no feto.	O Propilparabeno influência nos níveis de testosterona o que pode gerar mau desenvolvimento de fetos masculinos.	KOLATOROVA <i>et al</i> (2017).
			Excesso de peso relacionado com exposição à parabenos.	Obesogênico. Acúmulo em depósitos de gordura.	KOLATOROVA <i>et al</i> (2018).
Formaldeído	Cosméticos capilares, esmaltes, maquiagens	Antisséptico, Biocida, Conservante.	Carcinogênico, danos no DNA, estresse oxidativo.	Exposição ao formadeído está relacionada a neoplasias.	SHAHAM <i>et al.</i> (2003)
				Substância não presente nos rótulos expõe usuários aos riscos associados ao formaldeído.	MALINAUSKIENE <i>et al</i> (2015)
Dióxido de Titânio	Filtro Solar, Tintas, Alimentos	Colorir, Bloqueador Físico.	Efeitos citotóxicos na biota marinha, contaminação ambiental.	Acúmulo em músculos (tecido comestível) de peixes.	XIAOMEI <i>et al</i> (2016)
				Níveis de TiO ₂ nas células e órgãos de peixes.	IARA <i>et al</i> (2018);
				Toxicidade em ambientes aquáticos e terrestres.	VINITA <i>et al</i> (2018).
Alumínio	Desodorantes, antiperspirantes	Adstringente	Uso relacionado ao câncer de mama	Aumento do desenvolvimento do câncer	DARBRE (2005)
				Metais pesados estimulam a progressão do câncer e reduzem a sensibilidade ao tratamento.	ROMANIUK <i>et al</i> (2017)
Óleo Mineral	Filtros solares, hidratantes, cosméticos.	Emoliente	Não há toxicidade sistêmica por não haver penetração, porém, o risco relaciona-se com a ingestão.	Caso ingeridos podem formar microgranulomas em tecidos humanos	PATZELT <i>et al</i> (2012); NIEDERER <i>et al.</i> (2015)

Triclosan	Sabonetes antisséptico, creme dental, desodorantes líquidos.	Bacteriostático, antimicrobiano	Efeito hepatotóxico em murinos.	Hepatomegalia e estimulação do sistema imune	STACEY <i>et al</i> (2016)
			Atividade xenoestrogênica	Malformação fetal	MANDAL <i>et al</i> (2020)

Quadro 1. Principais xenobióticos encontrados nos cosméticos

Fonte: o autor (2020)

3.2 Parabenos

Os parabenos são um grupo de substâncias constituídas por ésteres do ácido p-hidroxibenzoico e utilizados como conservantes por sua ação antimicrobiana (atuam prevenindo o aparecimento de leveduras) e baixo custo. Os seres humanos estão expostos a estas substâncias por fontes diversas como alimentos, medicamentos, produtos farmacêuticos e cosméticos (DARTRE *et al*, 2004; KOLATOROVA *et al*, 2017; NOWAK *et al*, 2018).

3.2.1 Influência dos parabenos no câncer de mama

Uma pesquisa realizada por Dartre *et al* (2004) deu início a uma discussão que ainda perdura a respeito do efeito carcinogênico de parabenos, uma vez que podem se ligar aos receptores de estrogênio e estimular eventos carcinogênicos. Estudos anteriores apontaram sua atividade estrogênica em peixes, implicando no aumento do útero e redução na produção de espermatozoides em ratos (DARTRE *et al*, 2003). Outra ação preocupante é a penetração e acúmulo tecidual na região axilar e adjacente aos seios, podendo apresentar relação com o desenvolvimento do câncer de mama. Os maiores níveis encontrados nas amostras de tecido cancerígeno foram de metilparabeno e menor proporção isobutilparabeno (DARTRE *et al*, 2004).

3.2.2 Influência dos parabenos na menopausa

Chow e Mahalingaiah (2016) pontuam que não é possível afirmar que produtos químicos em cosméticos influenciam na idade de início da menopausa por falta de pesquisas isoladas e poucos dados publicados. Entretanto, existem evidências que os parabenos atuam como disruptores estrogênicos e geram estresse oxidativo, aumentando a permeabilidade mitocondrial e expondo o DNA a danos. Esse processo influencia no envelhecimento folicular dos ovários, que está relacionado com a idade prematura da menopausa.

3.2.3 *Influência dos parabenos na obesidade*

Obesógenos são produtos químicos que podem influenciar na adipogênese com aumento da hipertrofia e hiperplasia das células dos adipócitos, na perda de calorias em repouso, do apetite e a saciedade. Kolatorova *et al* (2018) identificaram elevadas taxas de metilparabeno e propilparabeno em tecido adiposo de mulheres com IMC elevado em comparação com as de IMC normal, indicando atividade obesogênica e acúmulo em depósitos de gordura. São escassos os estudos realizados com ênfase na investigação da relação parabenos-obesidade, portanto há necessidade de mais pesquisas.

3.2.4 *Influência dos parabenos na gravidez*

Um estudo que dosou o conteúdo de parabenos e bisfenol A (BPA) no cordão umbilical e no plasma materno identificou 66% de metilparabeno e 55,6 % propilparabeno. Sua influência nos níveis de testosterona pode culminar no mau desenvolvimento de fetos masculinos. Evidências indicam que o BPA é transportado pela via transplacentária e pode causar efeitos adversos como abortos e partos pré-maturos. Na Dinamarca, Suécia, Bélgica e França é restrito o uso de bisfenol A em embalagens de alimentos para crianças com idade inferior a três anos de idade (KOLATOROVA *et al*, 2017). As seguintes nomenclaturas podem ser encontradas: *Parabens, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben e Butylparaben*.

3.3 **Formaldeído**

O formaldeído apresenta vários efeitos tóxicos em humanos, uma vez que é cancerígeno, irritante, corrosivo e pode causar dermatites de contato e asma. Em função desses efeitos, a concentração desse composto nos produtos é baixa, e a indústria cosmética opta por utilizar os liberadores de formaldeídos (possuem uma molécula química ligada ao formaldeído que lançam pequenas quantidades da substância no produto). Entretanto, alguns estudos afirmam que os liberadores de formaldeído também podem oferecer risco à saúde humana levando em consideração que sua mensuração é complexa (SHAHAM *et al*, 2003; BRANDÃO *et al*, 2018).

Apesar de ser permitido em até 0,2% nas formulações, quando o teor ultrapassa 0,05% a descrição no rótulo “contém formaldeído” é obrigatória para que o consumidor tenha ciência da composição. Entretanto, um estudo demonstrou que nem sempre a advertência ao público é disponibilizada e que a fiscalização inadequada pode expor consumidores alérgicos a graves riscos (MALINAUSKIENE *et al*, 2015). As seguintes nomenclaturas podem ser encontradas: *Formaldehyde Releasers; Quatérnium-15; Diazolidinil Hora; Imidazolidinil Ureia; DMDM Hidantoína*.

3.4 Óleo mineral

O óleo mineral (parafina líquida) é derivado do petróleo e por possuir longas cadeias de hidrocarboneto não penetra nas camadas profundas da pele, ficando apenas na sua superfície (PATZELT *et al*, 2012; CHOE *et al*, 2015). Em uma pesquisa sobre as concentrações de óleo mineral em cosméticos labiais, Niederer *et al* (2015) evidenciaram preocupação quanto a sua ingestão já que são bioacumuláveis em tecidos humanos e podem formar microgranulomas. As seguintes nomenclaturas são utilizadas: *Paraffinum Liquidum*, *Mineral oil*; *Petrolatum*; *c10-11 isoparaffin*; *Chlorinated paraffin*; *Methylcyclododecaneethanol*; *Diisocetyl dodecanedioate*; *c7-8 isoparaffin*

3.5 Alumínio

O que desperta maior atenção é a possível correlação do alumínio contido em antitranspirantes com o surgimento do câncer mamário, entretanto, existem muitas controvérsias científicas, de modo que não foi comprovado se a exposição a esse composto possa ser o fator causal do câncer (THOMAS *et al*, 2019). Darbre (2005) destacou que o aumento da incidência de câncer de mama no quadrante superior dos seios está relacionado com a exposição a compostos químicos oriundos de cosméticos e que pode resultar na bioacumulação local, sendo agravada quando a integridade da barreira cutânea é comprometida pela ação do barbear. Um estudo desenvolvido por Romaniuk *et al* (2017) detectou que o acúmulo do alumínio no tecido mamário pode aumentar a sobrevivência das células tumorais, dificultando assim seu tratamento. As seguintes nomenclaturas podem ser utilizadas: *Aluminum Chlorohydrate*; *Aluminum Chloride*; *Ammonium Alum*; *Aluminum Sulfate*; *Aluminium powder*.

3.6 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é utilizado no protetor solar como bloqueador físico contra a radiação UV (ultravioleta) formando um filme sobre a pele; estudos demonstram não haver penetração sistêmica por moléculas de TiO₂ em seu tamanho usual e nem na forma de nanopartículas, mas afirmam a necessidade de mais pesquisas que comprovem sua segurança. (MAVON *et al*, 2007; KISS *et al*, 2008; SADRIEH *et al*, 2010; SILVA E MONTEIRO, 2016).

O descarte incorreto desse composto gera graves consequências aos rios, lagos e mares porque podem formar uma película na superfície e impedir a penetração do sol, alterando o ciclo de vida da biota aquática (VINITA *et al*, 2018). Um estudo elucidou que a contaminação ambiental por elevados níveis de TiO₂ é genotóxico aos peixes, comprometendo sua reprodução e resultado em elevada mortalidade (XIAOMEI *et al*, 2016; IARA *et al*, 2018). As seguintes nomenclaturas podem ser adotadas: *Titanium Dioxide*; *Dioxotitanium*.

3.7 Triclosan

O triclosan é um agente antimicrobiano comumente utilizado em clínicas médicas e produtos de uso pessoal enxaguáveis. Estudos clínicos e randomizados sobre a toxicidade desse composto ainda são escassos, mas, uma pesquisa elucidou que a substância produziu hipertrofia de órgãos e estimulou o sistema imunológico com aumento significativo no número de células B, T, NK e células dendríticas; isso desperta preocupação sobre seus efeitos tóxicos em humanos (STACEY *et al*, 2016). Adicionalmente, outro estudo demonstrou que as mães transferem o composto via lactação para os filhos; também foram relatados efeitos xenoestrogênicos relacionando o câncer de mama após uso de cosméticos na região próxima as mamas e hepatomegalia (DARBRE, 2006; MANDAL *et al*, 2020). As seguintes nomenclaturas podem ser adotadas: *2,4,4'-triclora-2'-hidroxidifenil éter*; *5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol*; *5-cloro-(2,4-diclorofenoxi)-fenol*; *triclora-2'-hidroxidifenil éter*; *CH-3565*; *Lexol 300*; *Irgasan DP 300*.

4 | CONCLUSÃO

Os xenobióticos oferecem graves riscos à saúde humana tais como irritação cutânea, disfunções endócrinas e parecem estar relacionados ao desenvolvimento do câncer; vale ressaltar também que causam uma série de malefícios à biota aquática. Diante desse cenário, uma importante alternativa consiste na utilização de cosméticos veganos e naturais. A análise dos rótulos é essencial para evitar a exposição a ativos tóxicos, nesse sentido o site <https://cosdna.com/> apresenta a escala de segurança, irritabilidade e comegonenicidade dos ingredientes. Além disso, o site https://www.ewg.org/skindeep/build_your_own_report/ mostra os riscos associados aos componentes digitando o nome das substâncias. Essas ferramentas digitais são importantes para auxiliar os usuários com objetivo de preservar sua saúde.

REFERÊNCIAS

ABIHPEC. **Caderno de tendências 2019-2020**. Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. 2018. Disponível em: <https://abihpec.org.br/publicacao/caderno-de-tendencias-2019-2020/>. Acesso em: 23 de fevereiro de 2020.

ABIHPEC. **Panorama do Setor 2019**. Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. 2019. Disponível em: <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2019-2/>. Acesso em: 23 de fevereiro de 2020.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de Diretoria Colegiada-RDC N° 83, de 17 de junho de 2016**. Portal Anvisa. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2859796/RDC_83_2016_.pdf/940b7b9d-9806-429e-ae11-f8ea0a375bd3. Acesso em: 26 de fevereiro de 2020.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Revolução da Diretoria Colegiada- RDC nº 211, de 10 de fevereiro de 2015.** Portal Anvisa. Disponível em: http://Portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2867685/RDC_07_2015_.pdf. Acesso em: 13 de março de 2020.

BRANDÃO, P. F.; RAMOS, R. M.; RODRIGUES, J. A. **GDME-based methodology for the determination of free formaldehyde in cosmetics and hygiene products containing formaldehyde releasers.** Springer. 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-018-1287-0>. Acesso em: 10 de abril de 2020.

CHOE, C.; LADEMANN, J.; DARVIN, M. E. **Analysis of human and porcine skin in vivo/ex vivo for penetration of selected oils by Confocal Raman Microscopy.** Skin Pharmacol Physiol. 2015. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26418603> Acesso em: 20 de abril de 2020.

CHOW, E. T; MAHALINGAIH, S. **Cosmetics use and age at menopause: is there a connection?.** National Library of Medicine National Institutes of Health. 2016. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5027605/#R60>. Acesso em: 07 de abril de 2020

COELHO, C. S. Parabens: **Convergências e Divergências Científicas e Regulatórias.** Biblioteca Digital. 2013. Disponível em: <http://www.biblioteca digital.uel.br/document/?view=vts000187079>. Acesso em: 27 de março de 2020.

DARBRE, P. D. Aluminium, antiperspirants and breast câncer. Journal of Inorganic Biochemistry. 2005. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16045991>. Acesso em: 05 de maio de 2020.

DARBRE, P. D. Environmental oestrogens, cosmetics and breast cancer. Best Pract Res. Clin. Endocrinol Metab. 2006. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16522524>. Acesso em: 01 de maio de 2020.

DARBRE, P. D; ALJARRAH, A; MILLER, W. R; COLDHAM, N. G; SAUER, M. J; POPE, G. S. **Concentrations of Parabens in Human Breast Tumours.** Journal of Applied Toxicology. 2004. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14745841>. Acesso em: 21 de fevereiro de 2020.

DARBRE, P.D. **Underarm cosmetics and breast cancer.** J. Appl. Toxicol. 2003. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12666152>. Acesso em: 13 de março de 2020.

IARA, C. S.; VITOR, A.S.M.; IAN, D. D.; LIVIA, D. R.; VINICIUS, C. A. S. T. M.; MICHAEL, E.; DANIEL, A.W.; MAGDALENA, V. M.; MARISA, N. F. **Nanoparticle transport and sequestration: Intracellular titanium dioxide nanoparticles in a neotropical fish.** Science of the Total Environment. 2018. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30583175>. Acesso em: 26 de abril de 2020.

KISS, B.; BIRO, T.; CZIFRA, G.; TOTH, B. I.; KERTESZ, ZS.; SZIKSZAI, Z.; KISS, A.Z.; JUHASZ, I.; ZOUBOULIS, C. C.; Hunyadi, J. **Investigation of micronized titanium dioxide penetration in human skin xenografts and its effect on cellular functions of human skin-derived cells.** Experimental Dermatology. 2008. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18312389>. Acesso em: 25 de abril de 2020.

KOLATOROVA, L.; SRAMKOVA, M.; VITKU, J.; VCELAK, J.; LISCHKOVA, O.; STARKA, L.; DUSKOVA, M. **Parabens and Their Relation to Obesity.** Physiological Research. 2018. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30484673>. Acesso em: 11 de abril de 2020.

KOLATOROVA, L.; VITKU, J.; HAMPL, R.; ADAMCOVA, K.; SKODOVA, T.; SIMKOVA, M.; PARIZEK, A.; STARKA, L.; DUSKOVA, M. **Exposure to Bisphenols and Parabens During Pregnancy and Relations to Steroid Changes.** Environmental Research. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935118300306?via%3Dihub>. Acesso em: 11 de abril de 2020.

MAIALEN, B.; FLORENCE, M.; CAMILLE, L. **Transfer and ecotoxicity of dioxide nanoparticles in terrestrial and aquatic ecosystems: A microcosm study.** Environ Sci. Technol. 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.8b02970>. Acesso em: 25 de abril de 2020.

MALINAUSKIENE, L.; BLAZIENE, A.; CHOMICIENE, A.; ISAKSSON, M. **Formaldehyde may be found in cosmetic products even when unlabelled.** Open Medicine. 2015. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5152996/>. Acesso em: 15 de março de 2020.

MANDAL, T.K.; PARVIN, N.; JOO, S. W.; ROY, P. Risk assessment of cosmetics using triclosan on future generation's germ cell maturation via lactating mother rats. Int. J. Environ Res Public Health. 2020. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32053938>. Acesso em: 01 de maio de 2020.

MAVON, A.; MIQUEL, C.; LEJEUNE, O.; PAYRE, B.; MORETTO, P. **In vitro percutaneous absorption and in vivo Stratum Corneum Distribution of an Organic and Inorganic Sunscreen.** 2007. Skin Pharmacology and Physiology. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17035717>. Acesso: 25 de abril de 2020.

NIEDERER, M.; STEBLER, T.; GROB, K. **Mineral oil and synthetic hydrocarbons in cosmetic lip products.** International Journal of Cosmetic Science. 2015. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26352930>. Acesso em: 11 de abril de 2020.

NOWAK, K.; RATAJCZAK-WRONA, W.; GÓRSKA, M.; JOBLOŃSKA, E. **Parabens and Their Effects on the Endocrine System.** Molecular and Cellular Endocrinology. 2018. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29596967>. Acesso em: 15 de abril de 2020.

PATZELT, A.; LADEMANN, J.; RICHTER, H.; DARVIN, M.E.; SCHANZER, S.; THIEDE, G.; STERRY, W.; VERGOU, T.; HAUSER, M. **In vivo investigations on the penetration of various oils and their influence on the skin barrier.** Skin Res. Technol. 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1600-0846.2011.00578.x>. Acesso em: 20 de abril de 2020.

PEREIRA, L. G. F. **Cosméticos e Formulações.** 1. ed. Mococa. Biblioteca Nacional, 2014, p 29.

ROMANIUK, A.; LYNDIN, M.; SIKORA, V.; LYNDINA, Y.; ROMANIUK, S.; SIKORA, K. **Heavy metals effect on breast cancer progression.** J. Occup. Med. Toxicol. 2017. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5704424/>. Acesso em: 22 de abril de 2020.

SADRIEH *et al.* **Lack of significant dermal penetration of titanium dioxide from sunscreen formulations containing nano- and submicron-size TiO₂ particles.** Toxicological Science. 2010. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2855360/> Acesso em: 25 de abril de 2020.

SCCS. **Scientific Committee on Consumer Safety.** 2018. Disponível em: https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_224.pdf. Acesso em: 27 de março de 2020.

SHAHAM, J; BOMSTEIN, Y; GURVICH, R; RASHKOVSKY, M; KAUFMAN, Z. **DNA-protein crosslinks and p53 protein expression in relation to occupational exposure to formaldehyde.** *Occup Environ Med.* 2003. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1740563/>. Acesso em: 09 de abril de 2020.

SILVA, L. S.; MONTEIRO, M. S. S. B. **Avaliação da Segurança de Nanopartículas de Dióxido de Titânio e Óxido de Zinco em Formulações Antissolares.** *Revista Virtual de Química.* 2016. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v8n6a15.pdf>. Acesso: 15 de abril de 2020.

SILVA, R.T.V; DALL'IGNA, D.M. **Risco Cosmético e Alternativas para Substâncias Xenobióticas.** *rLAS.* 2018. Disponível em: https://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:IVeGyGh2hiAJ:scholar.google.com/+RISCO+COSM%C3%89TICO+E+ALTERNATIVA+S+PARA+SUBST%C3%82NCIAS+XENOBI%C3%93TICAS1&hl=pt-BR&as_sdt=0,5. Acesso em: 16 de fevereiro de 2020.

STACEY, E. A.; MEADE, J. B.; LONG, M. C.; LUKOMSKA, E.; NIKKI, B. **Investigations of immunotoxicity and allergic potential induced by topical application of triclosan in mice.** *J immunotoxicol.* 2016. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4720145/>. Acesso em: 01 de maio de 2020

THOMAS *et al.* **Aggregated aluminium exposure: risk assessment for the general population.** *Archives of Toxicology.* 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00204-019-02599-z.pdf>. Acesso em 12 de abril de 2020.

VINITA, V.; CLARISSE, L.; STÉPHANIE, C.; CLÉMENT, S.; DAVID, B.; ARNAUD, E.; WOLPE, L. **Xenobióticos: Toxidade X Resultados Estéticos.** *Buona Vita.* 2016. Disponível em: <https://blog.buonavita.com.br/index.php/2016/02/12/xenobioticos-toxidade-x-resultados-esteticos/>. Acesso em: 27 de Fevereiro de 2020.

XIAOMEI, S. **Fate of TiO₂ nanoparticles entering sewage treatment plants and bioaccumulation in fish in the receiving streams.** *Science Direct.* 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S245207481630074X>. Acesso em: 15 de março de 2020.

XIAOMEI, S.; ZAIXING, L.; WEI, C.; LIWEN, Q.; JUNCHAO, X.; MENG, C.; LINGYAN, Z.; PEDRO, J. J. A. **Fate of TiO₂ nanoparticles entering sewage treatment plants and bioaccumulation in fish in the receiving streams.** *Elsevier.* 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S245207481630074X>. Acesso em: 26 de abril de 2020.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PSEDOBOEMITA (PB) ESTRUTURADA COM NANOCARGA CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

Data de aceite: 01/11/2020

Data de submissão: 29/09/2020

Nei Carlos Oliveira Souza

UPM (Universidade Presbiteriana Mackenzie) –
EE (Escola de engenharia)

São Paulo – SP

<https://orcid.org/0000-0001-5563-2863>

Fábio Jesus Moreira de Almeida

UPM (Universidade Presbiteriana Mackenzie) –
EE (Escola de engenharia)

São Paulo – SP

<https://orcid.org/0000-0001-6616-5180>

Antonio Hortencio Munhoz Jr

UPM (Universidade Presbiteriana Mackenzie) –
EE (Escola de engenharia)

São Paulo – SP

<https://orcid.org/0000-0002-4550-5294>

Bruno Luís Soares de Lima

UPM (Universidade Presbiteriana Mackenzie) –
EE (Escola de engenharia)

São Paulo – SP

<https://orcid.org/0000-0001-5630-8993>

Igor José Dester Ladeira

UPM (Universidade Presbiteriana Mackenzie) –
EE (Escola de engenharia)

São Paulo – SP

<https://orcid.org/0000-0002-2384-8560>

Karina Laura Fernandes Cardoso

UPM (Universidade Presbiteriana Mackenzie) –
EE (Escola de engenharia)

São Paulo – SP

<https://orcid.org/0000-0001-5475-6549>

Leila Figueiredo de Miranda

UPM (Universidade Presbiteriana Mackenzie) –
EE (Escola de engenharia)

São Paulo – SP

<https://orcid.org/0000-0003-2510-2532>

RESUMO: A Pseudoboemita (PB) usada no presente trabalho foi feita através do processo sol-gel, formando um oxihidróxido de alumínio, da mistura de nitrato de alumínio e álcool polivinílico [1], a fim de aumentar a homogeneidade nas dimensões (AIOOH.XH₂O), inserindo pontes de Vander Waals, auxiliando na estruturação de outros materiais. Por ter um caráter cerâmico, tem se mostrado eficaz, aumentando a temperatura de transição vítrea, quando inserido em outros materiais. Além disso, PB pode ser envelhecida para aumentar a cristalização e modificar suas propriedades de área específicas. O óxido de grafeno (GO) aplicado na PB foi obtido pelo método de Hummers [2], modificado para o tempo de síntese, garantindo um óxido de grafite muito oxidado e disperso, o que possibilitou um excelente revestimento da PB devido à alta reatividade superficial. A mistura foi realizada em diferentes amostras por diluição e agitação em água deionizada, evaporação quebrada e liofilizada, sempre apresentando PB em alta concentração e GO como dopante nas seguintes proporções: 0,1/1000; 0,6/1000; 1/1000; 2/1000. Um composto de PB nanoestruturado com GO foi analisado e os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram que o GO cobriu completamente a PB, deixando-a com excelente reatividade devido às propriedades

de sua área específica. Essa observação foi confirmada pela Espectroscopia Raman, que apresentou curvas GO características, apontando para o seu revestimento. A análise por difração de raios X mostra o caráter cerâmico da PB como predominante mesmo com o material misturado ao GO, que além de suas propriedades cerâmicas, ainda ganha resistência, propriedades elétricas e reatividade superficial devido a sua alta área específica.

PALAVRAS-CHAVE: Pseudoboemita (PB), Óxido de grafeno (GO), Nanomateriais.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRID PSEUDOBOEHMITE (PB) BASED NANOPARTICLES CONTAINING GRAPHENE OXIDE (GO)

ABSTRACT: The Pseudoboehmite (PB) used in the present work was made by the sol-gel process, forming an aluminum oxyhydroxide, from the mixture of aluminum nitrate and polyvinyl alcohol [1], in order to increase the homogeneity in the dimensions ($\text{AlOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), inserting Van der Waals bridges, helping in the structuring of other materials. Because it has a ceramic character, it has been shown to be effective, increasing the glass transition temperature, when inserted in other materials. In addition, PB can be aged to increase crystallization and modify its specific area properties. The graphene oxide (GO) applied in PB was obtained by the method of Hummers [2], modified for the synthesis time, guaranteeing a very oxidized and dispersed graphite oxide, which made possible an excellent coating of PB due to the high surface reactivity. The mixture was carried out in different samples by dilution and agitation in deionized water, broken evaporation and lyophilization, always presenting PB in high concentration and GO as dopant in the following ratios: 0,1/1000; 0,6/1000; 1/1000; 2/1000. A composite of PB nanostructured with GO was designed and the results of Scanning Electron Microscopy showed that the GO completely covered the PB, leaving it with excellent reactivity due to its specific area properties. This observation was confirmed by Raman Spectroscopy, which presented characteristic GO curves, pointing to its coating. The analysis by X-ray diffraction shows the ceramic character of PB as predominant even with the material mixed with GO, which besides its ceramic properties, still gains resistance, electrical properties and superficial reactivity due to its high specific area.

KEYWORDS: Pseudoboehmite (PB), Graphene oxide (GO), Nanomateriais.

1 | OBJETIVOS

O trabalho atual visa à síntese de um nanocompósito, híbrido, formado pela mistura da Pseudoboemita (PB) obtida pelo método sol-gel [3] e o óxido de grafeno (GO), tanto em sua síntese processual, como na forma reduzida [4]. O objetivo primário é realizar todas as sínteses, PB, GO e rGO. Na sequência, foi realizada a síntese de PB e GO em diferentes proporções para busca da composição ótima, e assim sendo, foram realizadas as misturas nas concentrações: 0,1/1000; 0,6/1000; 1/1000; 2/1000; sendo maior relação para a pseudoboemita (PB) estruturante, e a menor relação em massa para o nanomaterial dopante óxido de grafeno (GO) Por fim, as caracterizações dão as diretrizes descrevendo as principais características dos materiais. Os materiais 2D de carbono, possuem uma grande tendência de recobrimento, com incríveis propriedades de adsorção, reatividade e

ganho de área específica [5]. Espera-se que a pseudoboemita continue sendo estrutural, pois é um ótimo ligante para outras classes de materiais, deseja-se que o óxido de grafeno se deposite superficialmente, sendo um material protetivo e reativo, aumentando a resistência mecânica do material e espera-se um aumento acentuado de porosidade ou ligantes superficiais que indiquem que as nanopartículas recobriram a Pseudoboemita, tornando-a mais aderente.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção dos materiais componentes da nanocarga, são necessárias as sínteses dos precursores, que não são imediatas. Nas seções a seguir estão descritos os processos de síntese destes precursores.

2.1 Pseudoboemita (PB)

O método conhecido e mais utilizado de obtenção da PB, é apontado pelo método de sol-gel [1]. Monta-se os precursores nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) à 83% e o segundo álcool polivinílico (PVAL) à 9% tornando o caráter da solução em gel viscoso de suspensão, em contínua agitação magnética por 40 minutos com velocidade angular constante $w = 8 \cdot \pi$ rad/s.

Com a devida solubilização, goteja-se o produto em um béquer grande (> 1L), contendo hidróxido de amônia (NH_4OH), disperso entre 25% e 30% de peso molecular em água deionizada, já previamente resfriado em um banho termostático com temperaturas entre $-10,0$ °C e $-7,0$ °C.

Ao término da solução, com a ajuda de um pHmetro, afere-se o PH e se constatar que o PH é inferior a 9,0 unidades, adiciona-se NH_4OH até se obter valor próximo de PH = 9,0 mantido à 80°C com intuito de melhor recristalização devido a seu envelhecimento.

2.2 Óxido de Grafite (GrO)

Os materiais utilizados na produção do GrO são reagentes e equipamentos que estão dispostos nas tabelas a seguir.

Este processo foi baseado no método de Hummers [2] modificado do que se encontra repetidamente na literatura, pois apresenta grande sucesso. Foram utilizadas duas rotas diferentes para a síntese do GrO, com objetivo de verificar qual o melhor grau de oxidação para síntese de nano compósito com Pseudoboemita. Variou-se o tempo de obtenção em uma mesma rota. As sistemáticas de ambas as rotas estão descritas a seguir:

2.2.1 Obtenção do GrO 1

Num balão de fundo redondo (500 ml), foram colocados 1,0 g de grafite em pó, 0,5 g de NaNO_3 para esfoliação do grafite, e a barra magnética. O balão de fundo redondo foi

colocado dentro da cuba de vidro (1000 ml) em constante banho de gelo e água fria, e esta cuba, por sua vez, foi colocada sobre o agitador magnético à 4 Hz. O balão foi suspenso por um suporte, cerca de 0,5 cm acima do agitador magnético. No balão foi depositado aos poucos 60 ml de H_2SO_4 em fluxo constante de aproximadamente $0,2 \text{ ml s}^{-1}$. Para que o ácido sulfúrico inicia um ataque químico à estrutura do grafite auxiliado pelo nitrato de sódio que já fora colocado.

Após 15,0 min de agitação com rotação de 300 rpm, foi adicionado com auxílio de uma espátula, 3,5g de $KMnO_4$ distribuídos uniformemente num intervalo de 40 min, para que a reação do permanganato de potássio adicionado seja completa, favorecendo a reação de oxidação do grafite, pela a quebra das ligações sp^2 na estrutura de grafite. Após 120 min de síntese, foi adicionado 3,5 g de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 vols., na razão de 1 ml a cada 5 s, até a mistura atingir um alto potencial de oxidação.

Após ser decantado por 12 horas, o sobrenadante foi retirado com uma pipeta de Pasteur de 10,0 ml. Verteu-se o material sólido num funil de Buchner com 10,0 cm de diâmetro, contendo um papel de filtro com porosidade de $3,0 \mu\text{m}$. O material foi submetido à uma lavagem por filtração a vácuo que se inicia com 500,0 ml de água deionizada e 250 ml de ácido clorídrico HCl diluído à 10%. O intuito deste processo é retirar lentamente os grupamentos SO_4^{2-} devido ao alto teor de ácido sulfúrico utilizado. O material foi lavado com 500,0 ml de etanol e 250,0 ml de acetona e água deionizada até que o material alcance pH 5,5. Ao término do processo, o material resultante foi seco em estufa a 50°C por 24 h e colocado frasco em uma dessecadora a vácuo.

2.2.2 Obtenção do GrO 2

O processo de obtenção da rota 2 seguiu-se os mesmos procedimentos da rota 1, exceto pelo tempo de síntese que foi aumentado para 48 h. Após o tempo de síntese seguiu-se os mesmos procedimentos descritos no item 3.2.1 até o final.

2.3 Preparação da dispersão de óxido de Grafeno (GO)

Preparou-se as dispersões de óxido de grafeno a partir dos óxidos de grafite (GrO1 e GrO2) com concentração 1 mg.ml^{-1} cada. As massas de GrO1 e GrO2 foram dispersas em água sobre banho de ultrassom por no máximo 120 minutos que resultou em dispersões de cor bem escura marrom.

As dispersões foram depositadas em gotas de $10 \mu\text{l}$ cada sobre substratos de silício previamente limpos com solução piranha ($3H_2SO_4:1H_2O_2$ (30 vols.)), para caracterizações posteriores. A partir da dispersão de concentração de 1 mg.ml^{-1} de cada síntese, foram obtidas por diluição com auxílio de balões volumétricos as concentrações de 0,05; 0,3; 0,5; e $1,0 \text{ mg.ml}^{-1}$ de GO.

Visivelmente, a composição de GO2 possui aparência de flake muito mais liso e muito mais fino que o *flake* da composição GO1.

2.4 Síntese da nanocarga híbrida de Pseudoboemita com Óxido de Grafeno

A ideia das misturas, é projetar melhora de certas propriedades de compostos com a dopagem de GO, conforme citam inúmeros trabalhos da literatura como MARASCHIN [6]. Após obtenção dos precursores, PB em pó e GO em solução aquosa, foram realizadas as misturas, realizando um *drop* de solução aquosa com GO (1) e GO (2) em soluções de PB hidratadas em água deionizada em vial de 20 ml e com auxílio de Vortex para homogeneizar a nanocarga.

As figuras 1 e 2 trazem o efeito degradê do gradiente de concentração dos compósitos desenvolvidos, por intermédio de fotografias.

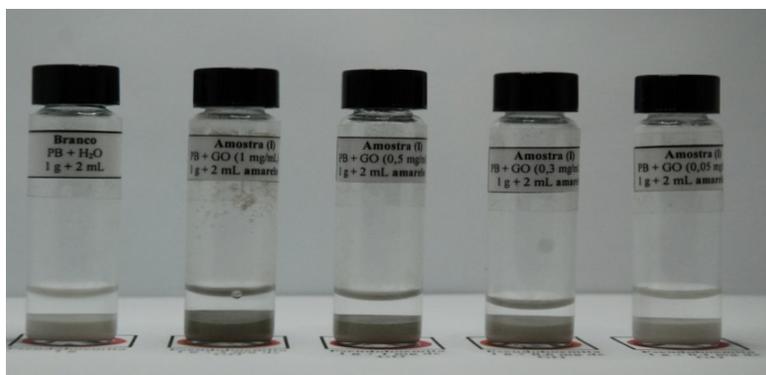


Figura 1 – Compósitos formados por PB dopados com GO (I)

Fonte: Elaborado pelos autores.

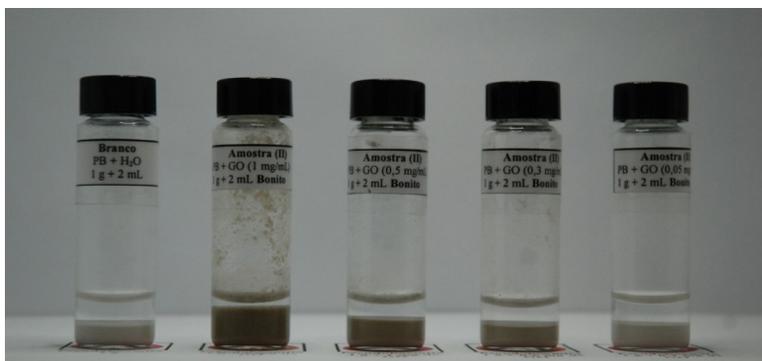


Figura 2 – Compósitos formados por PB dopados com GO (II)

Fonte: Elaborado pelos autores.

Observe que na figura supracitada, têm-se em todas as concentrações 1,0 g de PB. Da direita para esquerda as dopagens de 2 ml com proporção de 2 mg.ml⁻¹ em massa com GO, partem de proporções 0,1/1000; 0,6/1000; 1/1000; 2/1000. Na amostra da esquerda, temos 100% de PB em solução aquosa.

Estas amostras foram solubilizadas por agitação constante, secas e liofilizadas, para análises e espectroscopias, e futuras dopagens em outros materiais.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Difração de Raios X (DRX)

A primeira análise realizada para aferição dos materiais foi a Difração de Raios-X (DRX), utilizando um aparelho *BRUKER – XRAY POWDER DIFFRACTION, eiger2_R 500k*.

Na figura 3, abaixo, temos a Difração de Raios-X (DRX) da PB obtida por sol-gel.

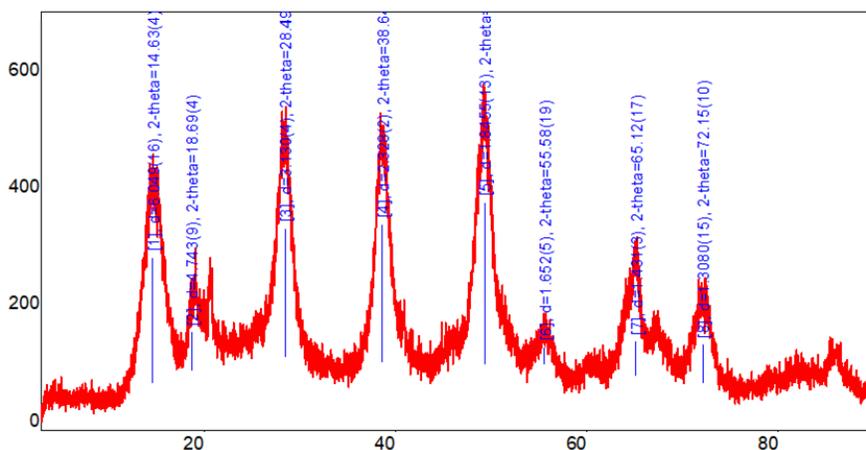


Figura 3 – Análise DRX da PB

Fonte: Elaborado pelos autores.

Repare que a PB, com suas fases indicadas, que se assemelham à uma boemita bem cristalizada. Destaque pela intensidade do pico $2\Theta = 14^\circ$, cujo índice de Miller é 020, exatamente o pico da boemita no mais alto grau de cristalização.

A figura 4 mostra a DRX da PB (linha preta), comparado a Bayerita (linha verde), boemita cristalizada (linha azul).

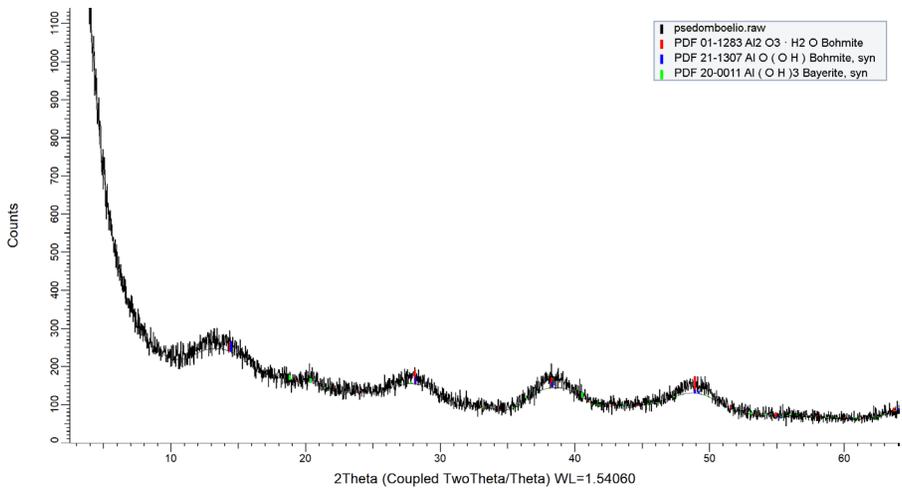


Figura 4 – Comparação da PB obtida com Bayerita e Boehmita cristalizada da literatura.
 Fonte: Elaborado pelos autores, comparando com CHAVES *et al* [9].

Na figura 5, temos a DRX do GO, tanto do processo GO1 e GO2, e já o comparando na literatura com Óxido de Grafite, e com o Óxido de Grafeno reduzido, para que não haja dúvidas.

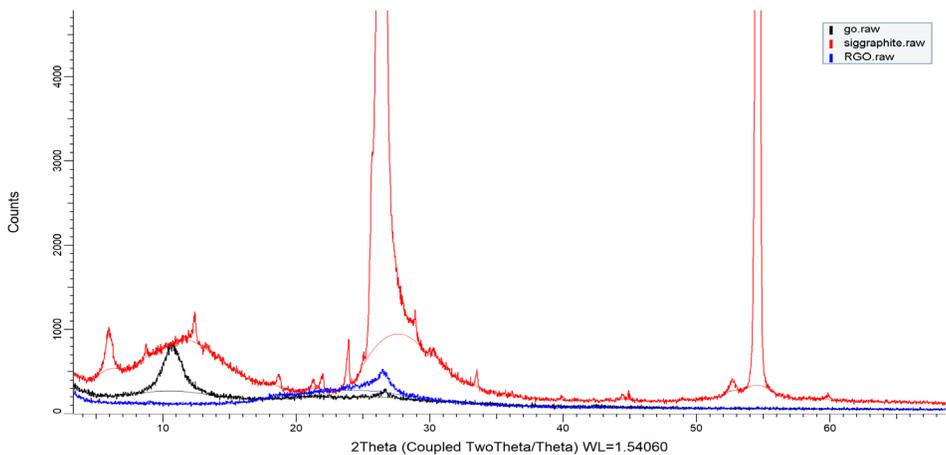


Figura 5 – Comparação do GO obtido (curva preta), com Óxido de Grafite precursor do GO (curva vermelha) e Óxido de Grafeno reduzido da biblioteca do aparelho.
 Fonte: Elaborado pelos autores

Temos na figura 6, DRX do grafite utilizado para síntese de GO, o difratograma obtido apresenta pico característico $2\theta = 26^\circ$.

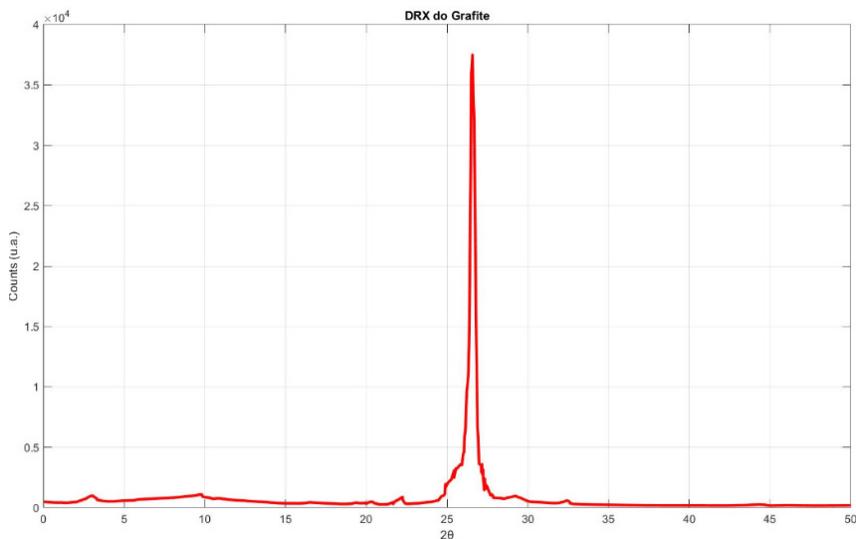


Figura 6 – DRX do grafite utilizado.

Fonte: Elaborado pelos autores

A figura 7 apresenta uma comparação entre os difratogramas obtidos para GO1 e GO2 respectivamente, destacando-se os picos secundários e evidenciando o GO2 como o que apresentou as características mais próximas do GO comercial e do mais utilizado em pesquisas acadêmicas.

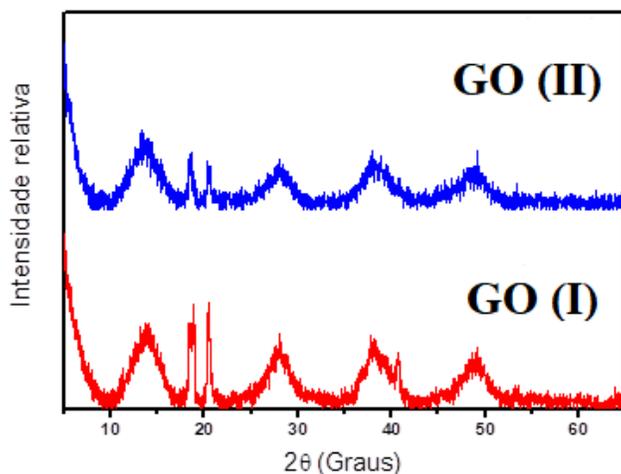


Figura 7 – DRX comparativo entre GO1 e GO2.

Fonte: Elaborado pelos autores

Podemos notar que na Figura 7 acima há o destaque do pico $2\theta = 12^\circ$ e a Figura 8 propõe o ajuste gráfico médio de todas as amostras de GO2, normalizando os outros picos de modo a evidenciar o comportamento do DRX com confiabilidade amostral de $y = 95\%$.

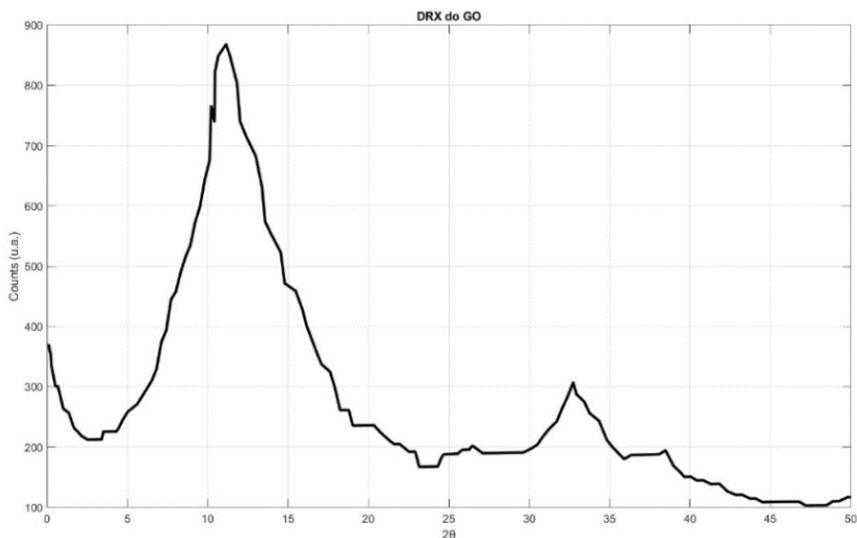


Figura 8 – DRX médio das amostras de GO2.

Fonte: Elaborado pelos autores

A figura 9 mostra o difratograma do rGO obtido.

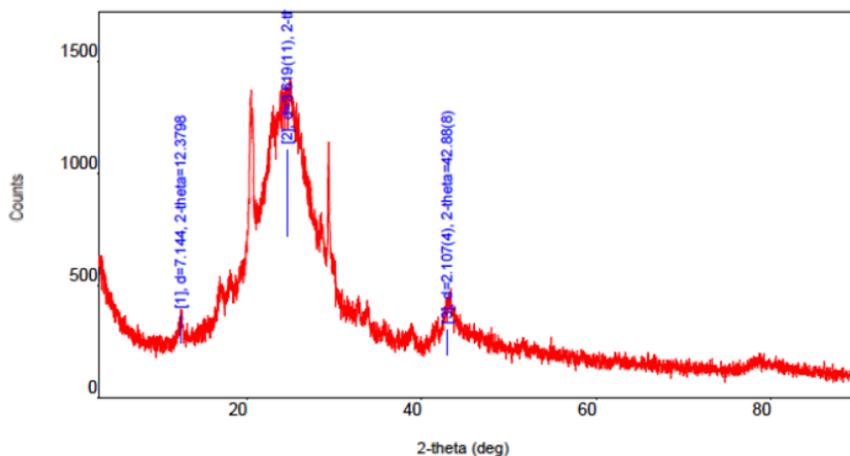


Figura 9 – DRX médio das amostras de GO2.

Fonte: Elaborado pelos autores

Conforme se pode observar na Figura 9, os resultados obtidos para DRX do rGO, apresenta o pico de maior relevância ($2\theta = 24,6^\circ$ com parâmetro de rede à $d = 3,7 \text{ \AA}$), completamente de acordo com a literatura.

A figura 10 traz a média de DRX de todas as amostras de rGO ($\gamma = 95\%$).

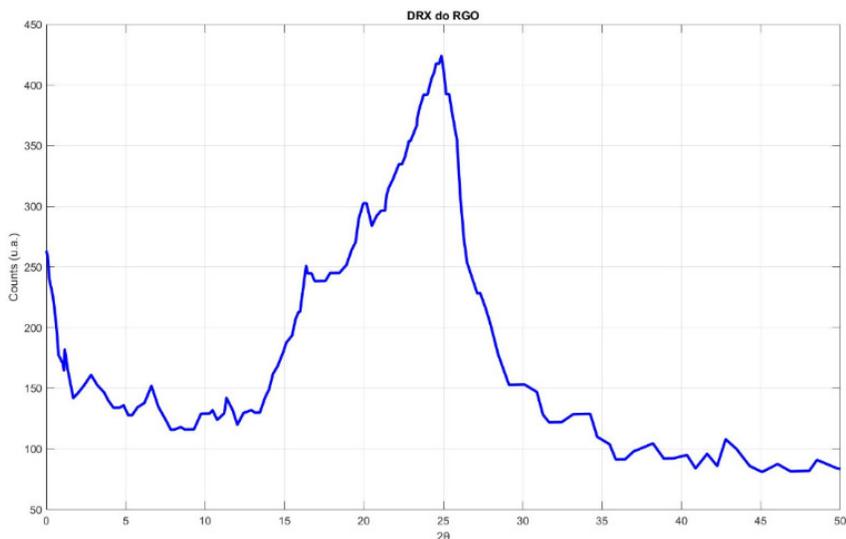


Figura 10 – DRX médio das amostras de rGO.

Fonte: Elaborado pelos autores

Após realizar a mistura de PB com GO2 pela técnica mecânica de rotovaporização, para compor a nanocarga híbrida, foram obtidos os difratogramas DRX, presentes na Figura 11 para as misturas. Esses difratogramas foram escolhidos com composições precisas (no topo de cada espectro), pois com a variação proposta em composição, é possível verificar o comportamento e a influência do GO em cada imagem.

Pode-se observar que o primeiro difratograma a Figura 11-A, é apresentado o DRX da Pseudo-boemita (PB) sem nenhuma carga, com seus picos característicos já observados; e que na parte “B” e “E”, progressivamente aumenta-se a fração de GP estruturado na nanocarga.

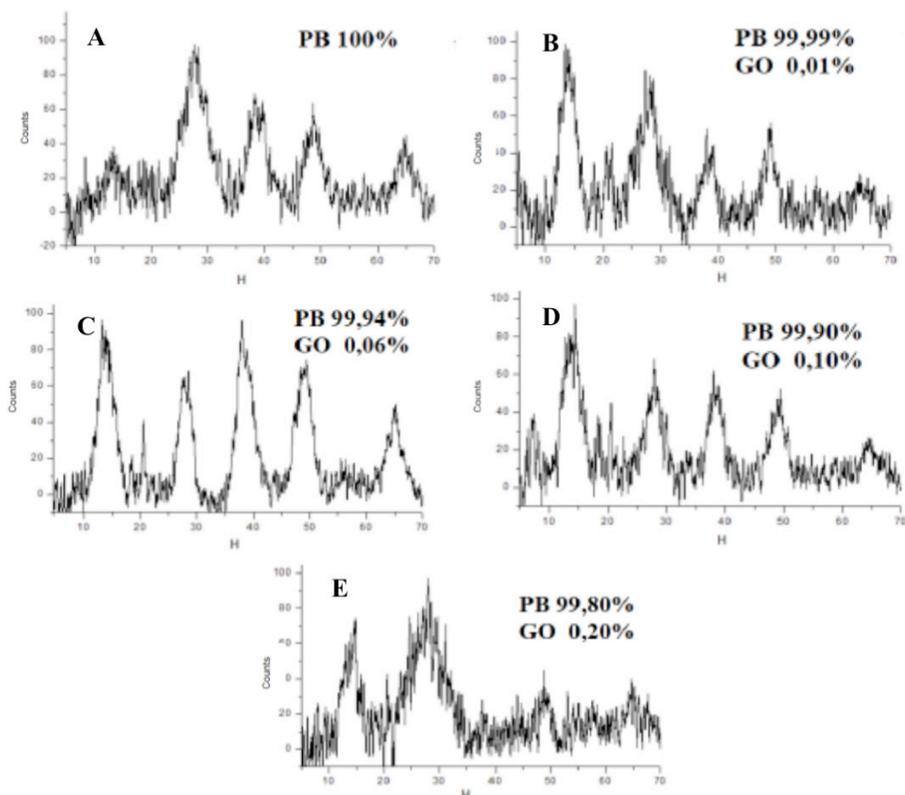


Figura 11 – Evolução do DRX em $f(H)$ nas nanocargas de PB com GO.

Fonte: Elaborado pelos autores

No segundo difratograma (Figura 11- B), mesmo com apenas 0,01% de GO, já se observa de forma clara a presença marcante do nanomaterial com um pico acentuado entre $2\theta \cong 12^\circ$ e $2\theta \cong 14^\circ$, e com distância interplanar de 3,72 Å, característica à presença de GO.

A distância foi possível ser calculada pela Lei de Bragg, e todos os difratogramas presentes na Figura 11 estão em função direta da variável H, inversamente proporcional à distância interplanar. A equação a seguir mostra a relação do parâmetro H em função da lei de Bragg:

$$\frac{2 \cdot \text{sen}(\theta)}{n \cdot \lambda} = \frac{1}{d} = H$$

Na equação, o espectro é totalmente independente do tipo de Raio-X e em função dos índices de Miller. É facilmente determinado, para ângulos pequenos ($\text{sen}(\Theta) \cong \Theta$), ao se dividir a porção 2θ pelo comprimento de onda da radiação incidente, travando-se o

parâmetro “n”. No terceiro difratograma da Figura 11, os picos relativos do GO começam a ganhar destaque e proporcionar crescimento em intensidade de fases em relação aos picos da PB. O material está bem disperso à ponto de as fases entrarem em concomitância.

No quarto difratograma, o pico de destaque é o de GO em $2\theta \cong 12^\circ$ indica a superposição das fases, tanto de PB (14°), quanto de GO (11°), embora as outras fases tenham importante relevância. No quinto espectro ainda existe o pico em $2\theta \cong 12^\circ$, porém o maior destaque fica com um alargamento (que pode ser considerado amorfo) em torno de $2\theta \cong 28^\circ$, onde existe uma fase bem definida num DRX de PB e uma fase de baixa intensidade, observada num DRX de GO. Mesmo assim não é um espectro possível de ser referendado no banco de dados de um aparelho de Raios-X.

Alterando todos os difratogramas da nanocarga PB/GO, presentes na Figura 11 (em função de H), para função direta do ângulo 2θ , temos o difratograma geral tal que a Figura 12 mostra.

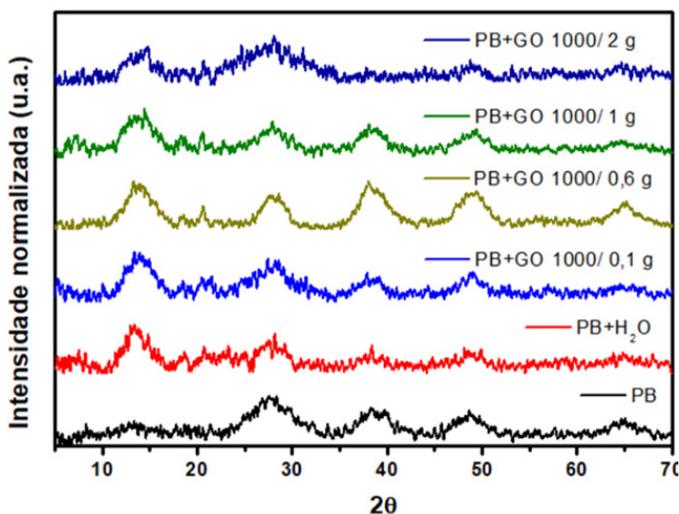


Figura 12 – DRX em $f(2\theta)$ nas nanocargas de PB e GO.

Fonte: Elaborado pelos autores

Nas curvas azul claro, amarela e verde observamos superposições naturais de GO e PB, em relação aos difratogramas encontrados na literatura. Na curva azul escuro, como já descrito anteriormente, existe a fase amorfa em destaque ($2\theta \cong 28^\circ$) de difícil identificação, que pode estar indicando uma fase rGO ou um pico da PB. Na curva vermelha e preta, estão de referência para observação os difratogramas da PB em água deionizada e completamente seca, respectivamente, para observação das fases. Todos os DRX da nanocarga híbrida PB/GO foram feitos com material em pó, secos e liofilizados.

O difratograma com a média das composições propostas de PB+GO está indicado na Figura 13 com confiabilidade $y = 95\%$.

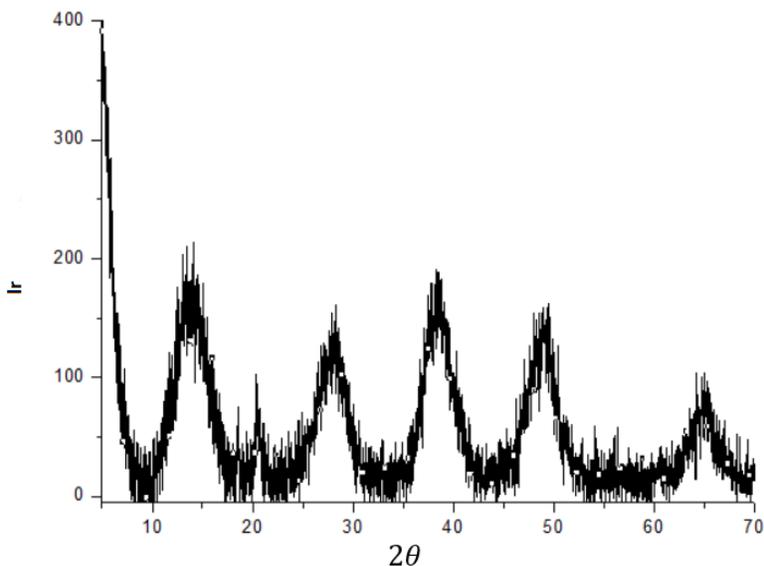


Figura 13 – Média dos DRX das nanocargas de PB com GO.

Fonte: Elaborado pelos autores

No difratograma com a média das composições observa-se a característica forte da Pseudo-boemita nos entornos de $2\theta \cong 18^\circ$, $2\theta \cong 28^\circ$, $2\theta \cong 38^\circ$ e $2\theta \cong 50^\circ$, porém com grande destaque no pico entre $11^\circ < 2\theta < 14^\circ$ devido à presença do GO e o fortalecimento do primeiro pico da PB em 14° .

Ao realizarmos as composições de PB com o rGO, os DRX obtidos estão dispostos na Figura 14, onde pode-se realizar um comparativo das composições PB/rGO com as composições PB/GO. Existem 2 espectros de cada, um com caráter amorfo (característica do nanomaterial proposto) e outro evidenciando as fases para melhor análise.

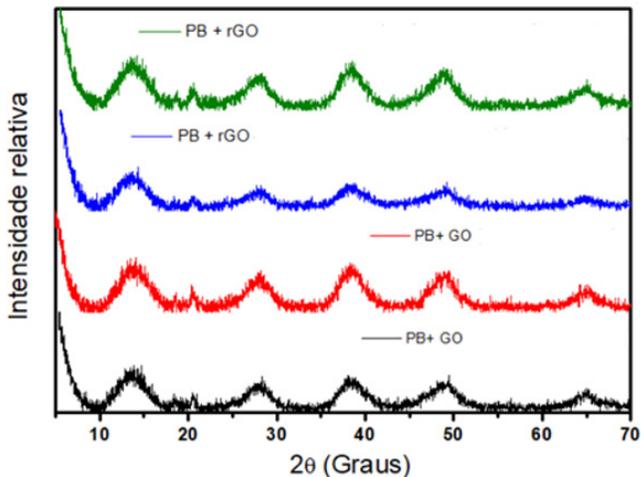


Figura 14 – Comparação entre nanocarga PB+GO e PB+rGO.

Fonte: Elaborado pelos autores

Predominantemente temos o difratograma da PB estabelecido nas 4 curvas. Destaca-se a presença do GO nas curvas vermelha e preta com boa intensidade na fase (0,0,2) próxima à 12°, e nas amostras com rGO, além da fase citada, existe um alargamento próximo à 28° devido ao óxido de grafeno reduzido.

3.2 Espectroscopia Raman

As espectroscopias Raman foram realizadas com laser verde de baixa potência $P_{ot} = 1\text{mW}$ com comprimento de onda $\lambda = 532\text{ nm}$ no *ESPECTRÔMETRO CONFOCAL RAMAN (WITEC ALPHA 300r, COM LINHAS LASER EM 488nm, 532nm E 633nm)*; e apresentará as características de superfície e recobrimento das cargas propostas como dopantes aos materiais poliméricos.

As amostras de GO1 e GO2 foram submetidas a análise da espectroscopia Raman, com o intuito de verificar o espectro do óxido de grafeno permanece o mesmo apesar das mudanças propostas na síntese. O Raman apresenta um espectro interessante quando se trata de grafeno. A banda **D** que representa defeitos e desordens se acusa em torno de 1250 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} . A desordem estrutural nesta faixa pode representar ligações de carbono sp^3 [7]. A banda **G** em torno de 1550 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} indicam simetrias implica empilhamentos, ou seja, fônons de simetria na zona de Brillouin. Este empilhamento é também conhecido como a banda do grafite, por conter carbonos sp^2 [8].

A Figura 15 apresenta e espectroscopia de Raman para o GO-II, previamente escolhido.

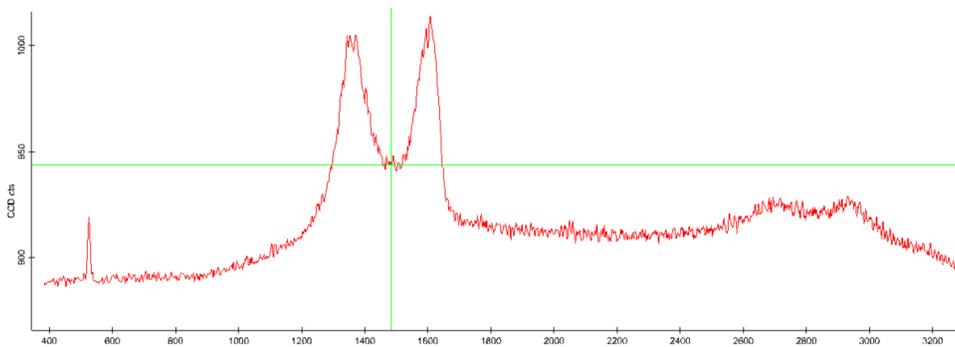


Figura 15 – Análise Raman para GO2.

Fonte: Elaborado pelos autores

Conforme revisão da literatura, o espectro Raman para o GO obtido é totalmente condizente com o comercial. Denote que na Figura 15 a banda D é bem próxima à banda G, com uma proporção $\frac{D}{G} = 0,98$; esperado para o GO, que identifica uma grande quantidade de defeitos estruturais devido à quebra da estrutura do grafite e à presença de grupos oxigenados oriundos do processo de esfoliação química.

As figuras 16 e 17 trazem as espectroscopias Raman para os óxidos de grafeno GO1 e GO2, respectivamente.

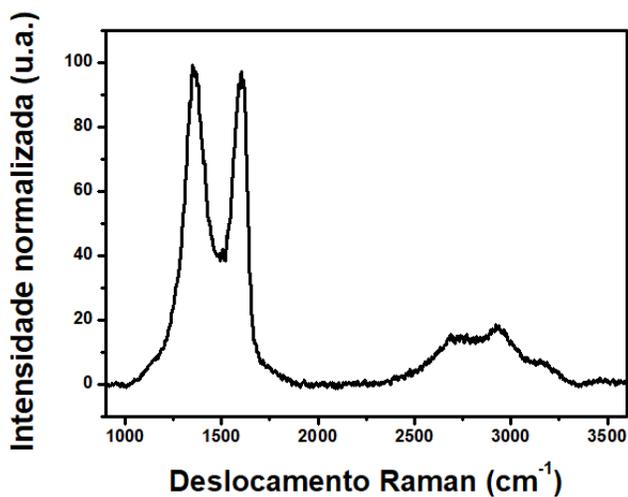


Figura 16 – RAMAN realizado para óxido de grafeno GO1

Fonte: Elaborado pelos autores.

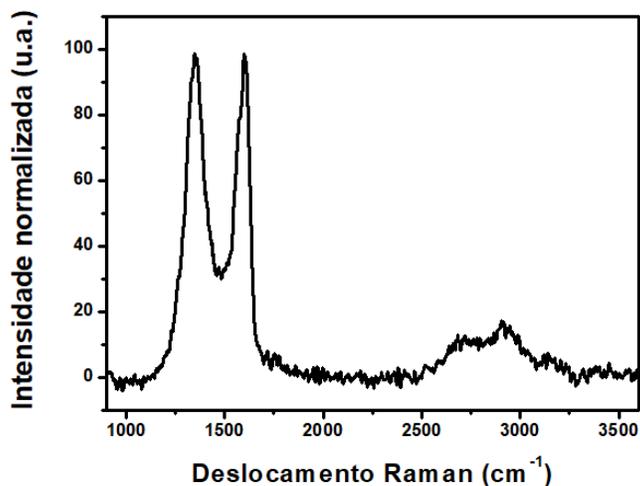
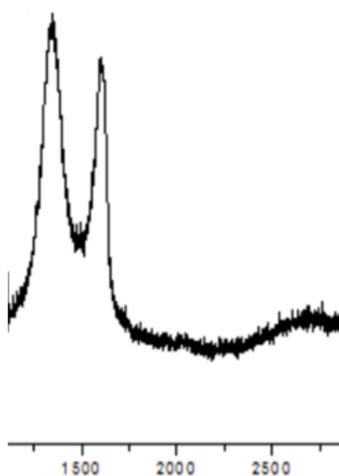


Figura 17 – RAMAN realizado para óxido de grafeno GO2

Fonte: Elaborado pelos autores.

Para assegurar que o GO1 e GO2 tiveram ótimos recobrimentos tomando quase toda a superfície da PB, foram realizadas análises de Raman nos nanocompósitos montados (0,1/1000; 0,6/1000; 1/1000; 2/1000.).

Para o rGO, o espectro característico obtido está representado na Figura 18.



18– Análise Raman para GO2.

Fonte: Elaborado pelos autores. Software Witec Project Raman

Temos pela Figura 18 que o espectro da banda D é ligeiramente maior que a banda G, na razão $\frac{D}{G} = 1,10$; indicando forte redução com número de defeitos estruturais consideráveis, em mais destaque que a banda de empilhamento.

A figura 19 traz as espectroscopias Raman para PB dopada com GO1 nas variadas concentrações.

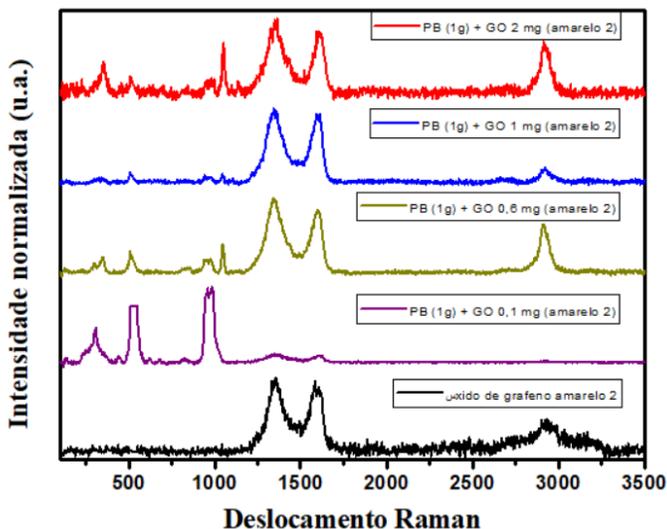


Figura 19 – Raman dos nanocompósitos formados por PB dopados com GO1

Fonte: Elaborado pelos autores.

Repare que a análise superficial, acusa um caráter mais similar ao GO por toda a superfície da PB, a medida que se aumenta a dopagem com GO1. Na curva PB 1g + 0,1 mg GO1 (curva roxa), vemos um diagrama referendado à PB, e à medida que a concentração de GO1 cresce até 2 mg (curva vermelha), temos um espectro apontando a presença de GO1 por toda a superfície.

Também é possível observar que a composição PB 1g + 1 mg GO1 aponta uma intensidade maior de carbonos sp^2 e pouca simetria. Já a mistura PB 1g + 2 mg GO1 parece ser ótima, pois o pico de defeitos à 1300 cm^{-1} sobrepõe-se ao empilhamento e apresenta boa simetria com o pico indicado por volta de 2900 cm^{-1} .

A figura 20 traz as espectroscopias Raman para PB dopada com GO2 nas variadas concentrações.

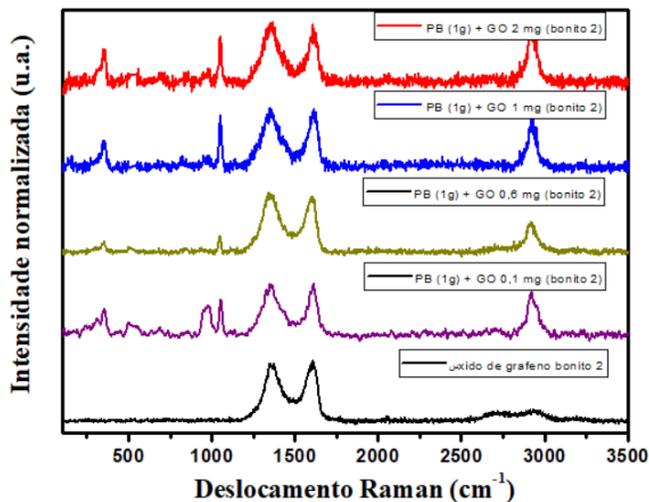


Figura 20 – Raman dos nanocompósitos formados por PB dopados com GO2

Fonte: Elaborado pelos autores.

Repare que a análise superficial, acusa um caráter mais similar ao GO2. GO2 se apresentou mais fino e liso após a síntese, e por isso, já na composição PB 1g + 0,1 mg GO2 já há indícios de GO2 por toda a superfície, o que é esperado num material que dispersou por muito mais tempo. A medida que se aumenta a dopagem com GO2, já podemos observar fortemente a presença da banda D, nivelando-se em relação a banda G.

As figuras 21, 22 e 23, trazem as espectroscopias Raman realizadas para as diferentes composições das nanocargas híbridas PB/rGO2 obtidas, respectivamente 1,0g PB/0,5mg rGO; 1,0g PB/1,0mg rGO; 1,0g PB/2,0mg rGO

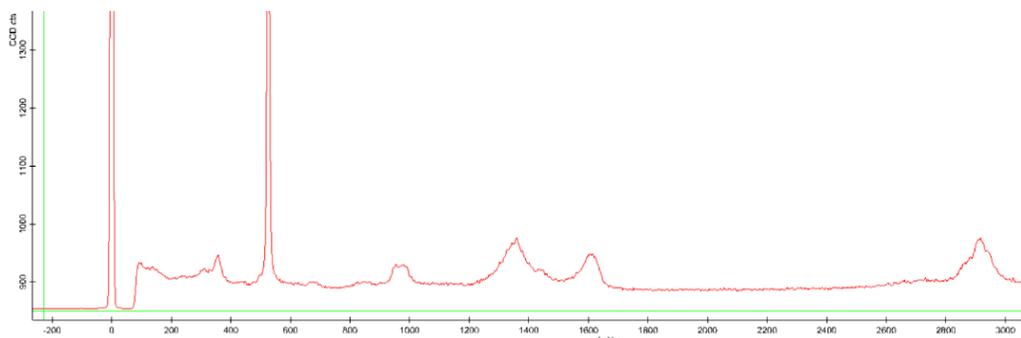


Figura 21 – Raman PB (1,0g) + rGO (0,5g).

Fonte: Elaborado pelos autores.

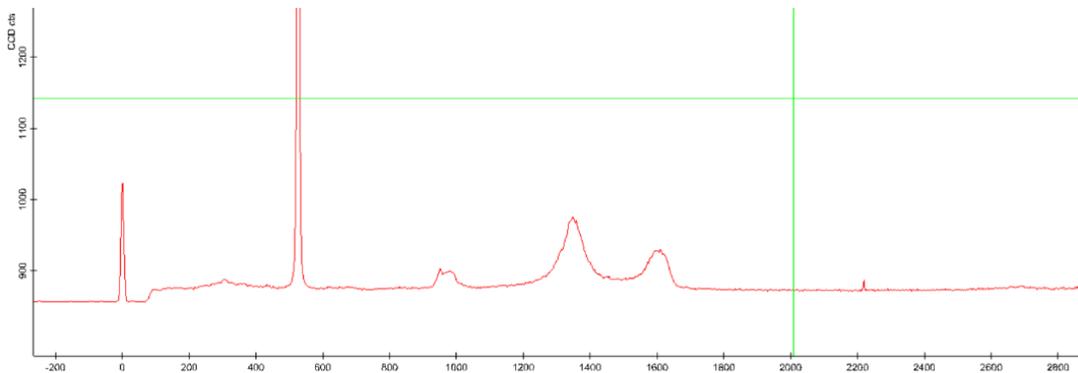


Figura 22 – Raman PB (1,0g) + rGO (1,0g).

Fonte: Elaborado pelos autores.

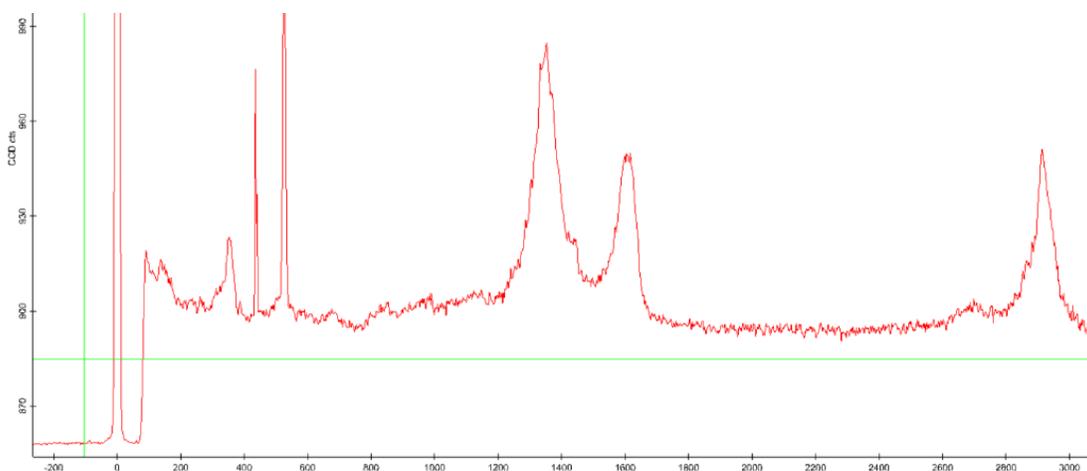


Figura 23 – Raman PB (1,0g) + rGO (2,0g).

Fonte: Elaborado pelos autores.

É possível observar que o recobrimento na composição 1,0g PB / 2,0mg rGO (Figura 23) é o mais eficiente, pelo destaque do pico da banda D, bem maior que na banda G, na proporção calculada $\frac{D}{G} = 1,24$; e ambos com destaque em intensidade aos picos de PB próximo a 500 cm^{-1} . Além disso, observa-se também na Figura 23, que a simetria se faz destaque com um forte pico 2D à 2029 cm^{-1} , indicando distribuição otimizada.

Já nas outras composições, ilustradas pelas Figuras 21 e 22, não é possível identificar intensidade acentuada nas bandas D e G, o que pode indicar que a concentração de rGO não foi suficiente para haver um recobrimento mais efetivo da PB e que mesmo disperso a taxa de distribuição poderia ser melhor.

3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial e calorimetria diferencial foi feita por um aparelho ANÁLISE TÉRMICA - TG, DSC, DTA (STA DA NETZCH).

As figuras 24, 25 e 26 trazem a análise térmica diferencial (DTA), identificando não só a perda percentual de massa (curva verde) bem como as características de variação de temperatura (curva azul) e calor específico (curva rosa), para a PB (Figura 24), PB+GO1 (Figura 25) e PB+GO2 (Figura 26).

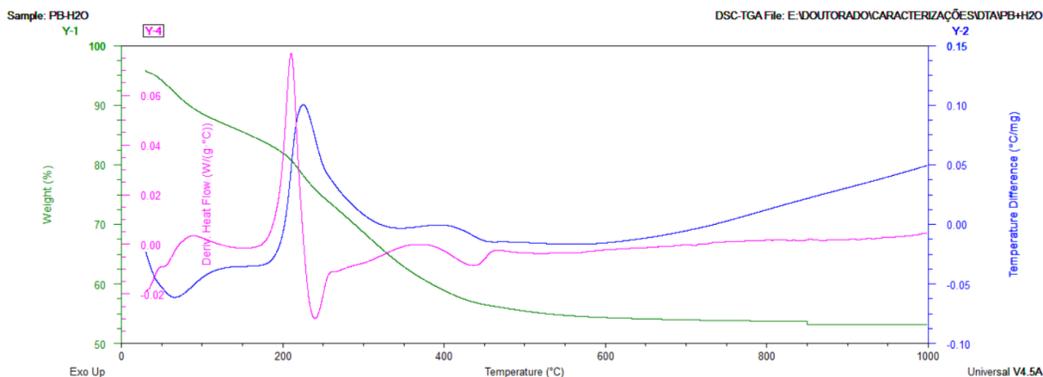


Figura 24 – Análise térmica diferencial para a composição de PB.

Fonte: Elaborado pelos autores.

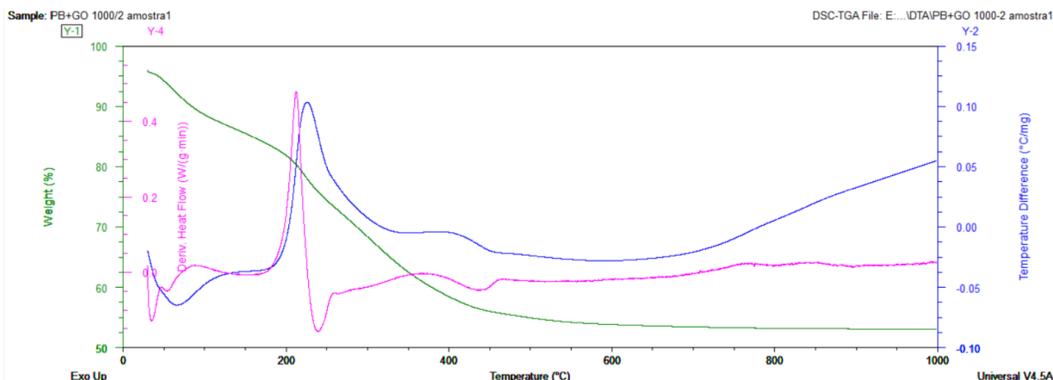


Figura 25 – Análise térmica diferencial para a composição de PB+GO1.

Fonte: Elaborado pelos autores.

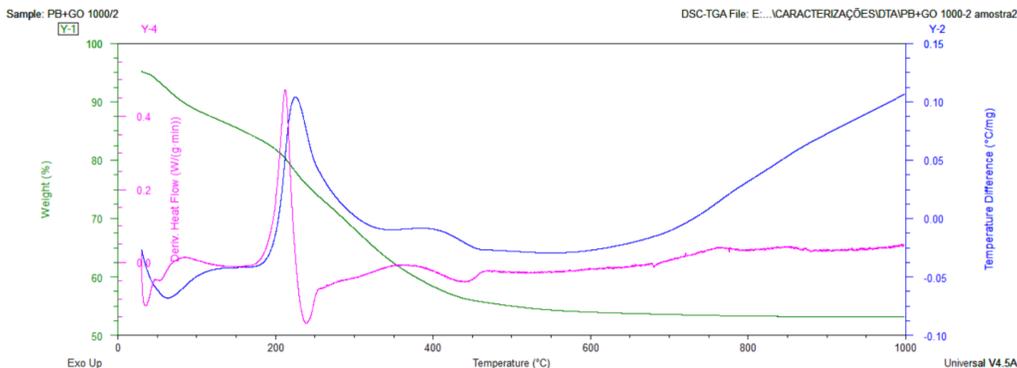


Figura 26 – Análise térmica diferencial para a composição de PB+GO2.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A partir do DTA, pode-se observar que o comportamento da PB é o mesmo com e sem dopagem, o que é ótima característica. O caráter cerâmico da PB mais resistente à variação de temperatura, destacado em vários trabalhos não se modifica com a dopagem por GO, mantendo seu pico exotérmico acima de 200°C e manutenção das 3 mudanças de fase da alumina registradas a 240°C, 440°C e 680°C.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens geradas pelo MEV da marca *MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (JEOL – JSM 6510)*, INCLUINDO: SISTEMA DE MICROANÁLISE POR RAIOS-X. As figuras 27 e 28 mostram respectivamente PB recoberta com GO1 e PB recoberta com GO2.

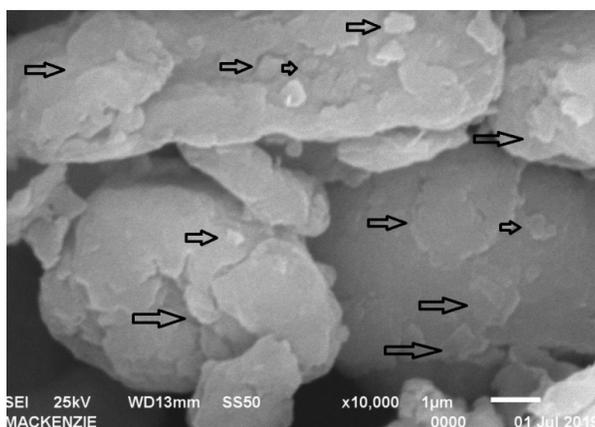


Figura 27 – PB recoberta com GO1.

Fonte: Elaborado pelos autores.

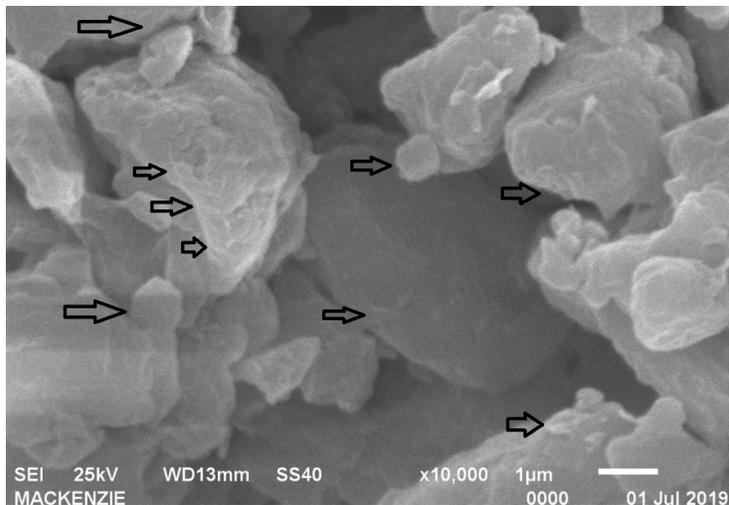


Figura 28 – PB recoberta com GO2.

Fonte: Elaborado pelos autores.

É possível perceber que na Figura 27, o GO1, menos disperso que GO2, gerou um recobrimento mais irregular, com pontos de empilhamento, ao passo que na Figura 28, denotamos um recobrimento mais homogêneo sem grandes aglomerados no grão da PB.

MEV foi realizada para os percursores PB e rGO com intuito de verificar microestruturas, a Figura 29 apresenta micrografias da PB com diferentes aumentos.

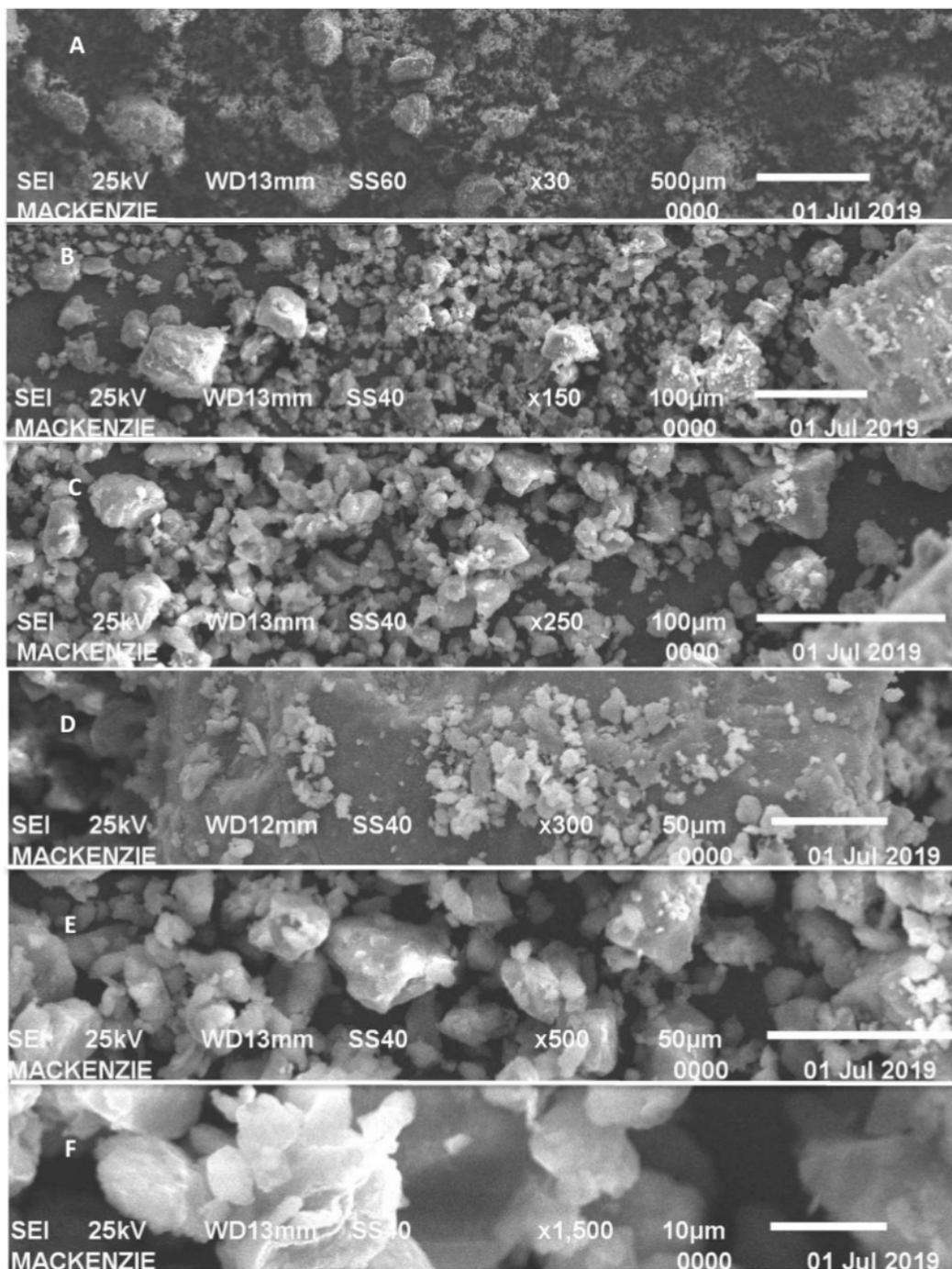


Figura 29 – Micrografias obtidas para PB com diferentes aumentos. (A=30x; B=150x; D=300x; E=500x; F1500x).

Fonte: Elaborado pelos autores.

Todas as amostras visualizadas no MEV foram previamente metalizadas com ouro em pó para auxiliar na condução elétrica do feixe. Na Figura 30, pode observar-se, com o aumento gradual grãos bem definidos e médios na casa dos 5µm.

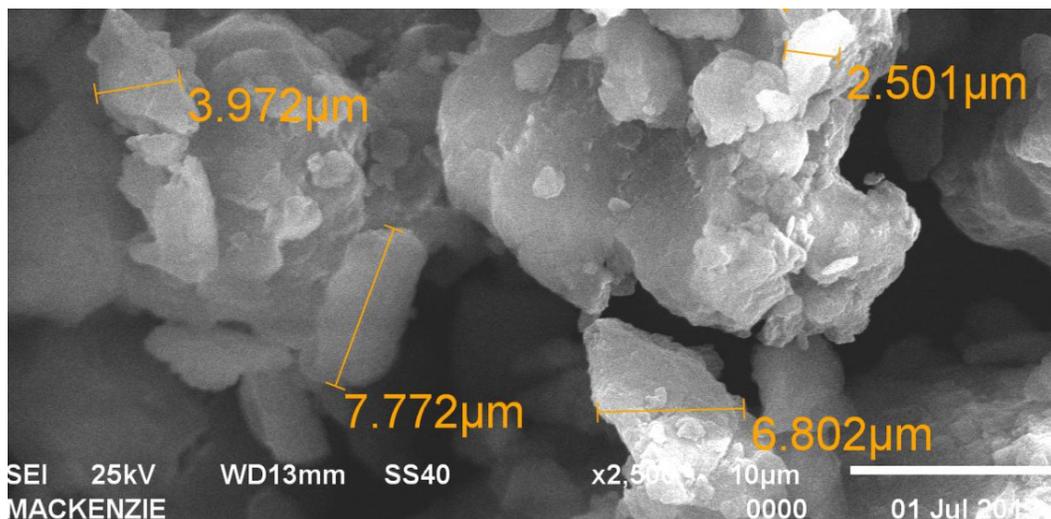


Figura 30 – MEV com aumento de 2500x para a PB.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A Figura 31, a seguir mostra a micrografia da PB com aumento de 10000X e 15000x, com início a perda de foco, mas é possível observar alguns grãos com dimensão de 400nm, o que lhe deve conferir boa adsorção. Provavelmente, o material deve conter grãos menores ainda, mas a restrição do equipamento impossibilitou a visualização dos mesmos.

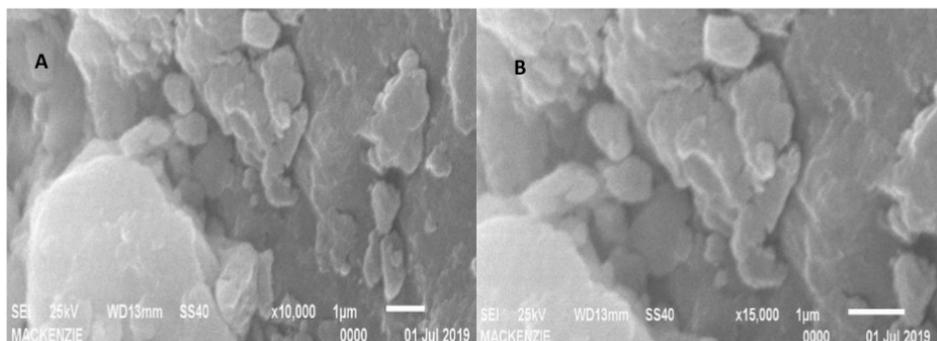


Figura 31 – Micrografia 3D da PB com aumentos de 10000x(A) e 15000x(B).

Fonte: Elaborado pelos autores.

Também foram obtidas microscopias eletrônicas de varredura das nanocargas híbridas obtidas PB/GO1; PB/GO2; PB/rGO2., a Figura 32 as apresenta.

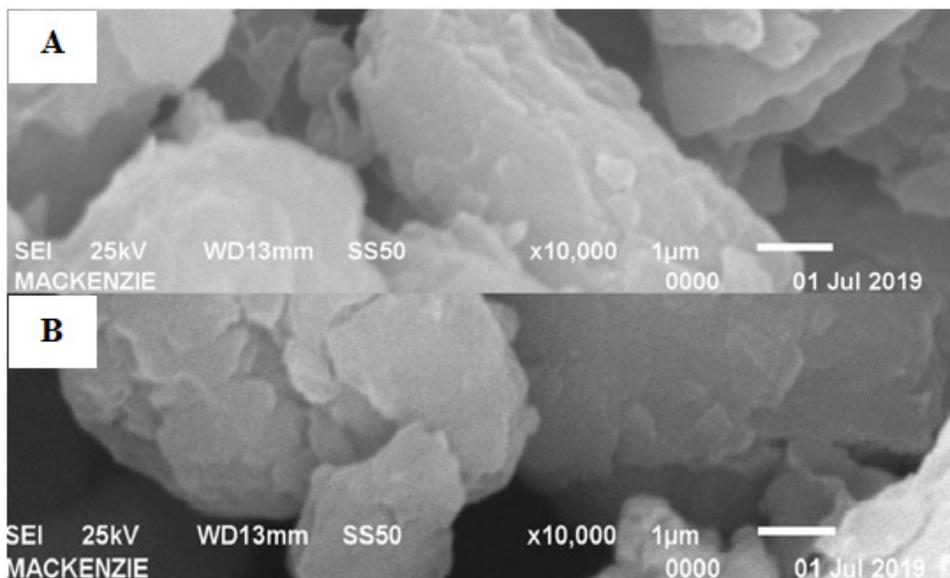


Figura 32 – Micrografia das nanocargas PB/GO1 e PB/GO2 com aumento de 10.000x.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na figura 32-A apresenta a PB recoberta por GO2 mais fino, pois ainda há possibilidade de visualizar-se o relevo dos grãos menores, com boa homogeneidade. Já na 32-B observa-se um recobrimento com maior espessura impedindo a visualização do relevo dos grãos menores. Este resultado impede a visualização do detalhamento superficial para um mesmo aumento, quando se comparado com a nanocarga PB/GO2.

A Figura 33 apresenta estrutura da carga PB/GO2 com aumento de 500x e 10000x.

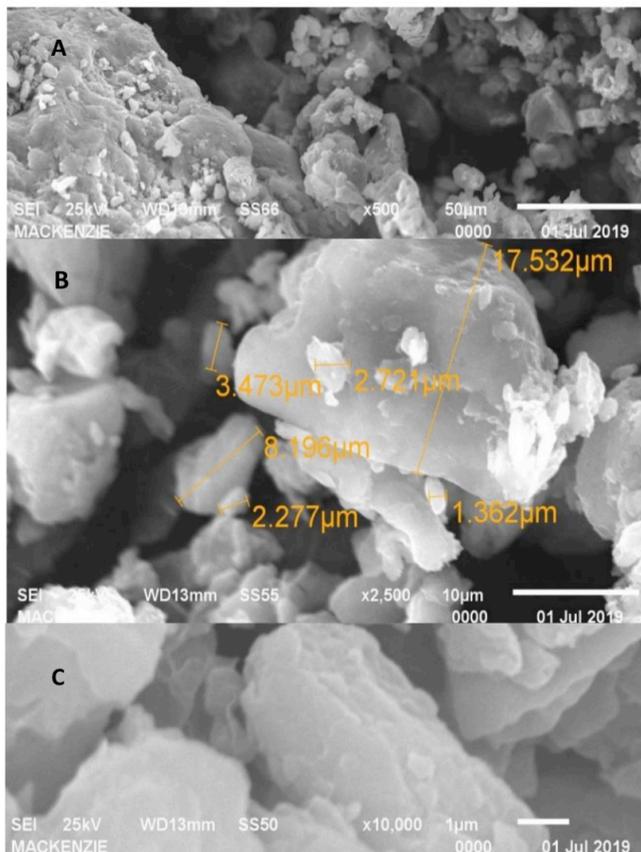


Figura 33 – PB/GO2 com aumento de 500x, 2500x, e 10000x.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Com a figura 33 torna-se possível observar que os pontos mais claros (de relevo mais alto) são identificados como alumínio, e estão sem o recobrimento nas imagens de aumento 500x e 2500x.

Isso se deve ao vácuo gerado na câmara de observação, nos pontos de mais alto relevo, parte da amostra se quebra, perdendo recobrimento. Nas regiões mais acinzentadas, que estão em relevo mais baixo é possível denotar o recobrimento e apurá-lo como altamente homogêneo no aumento de 10000x.

No aumento de 10000x, observa-se que nos pontos de depressão (pontos com baixo relevo) existem grãos menores da Pseudoboemita e que o recobrimento logra êxito.

Em sequência, as Figuras 34, 35, 36, 37, 38, e 39 apresenta, respectivamente as imagens da nanocarga de PB recoberta com rGO aumentadas 30x, 100x, 500x, 2500x, 2500x (amostra diferente) e 15000x. Pode-se analisar que as imagens são mais nítidas a o recobrimento da PB pelo rGO é mais uniforme e menos espesso.

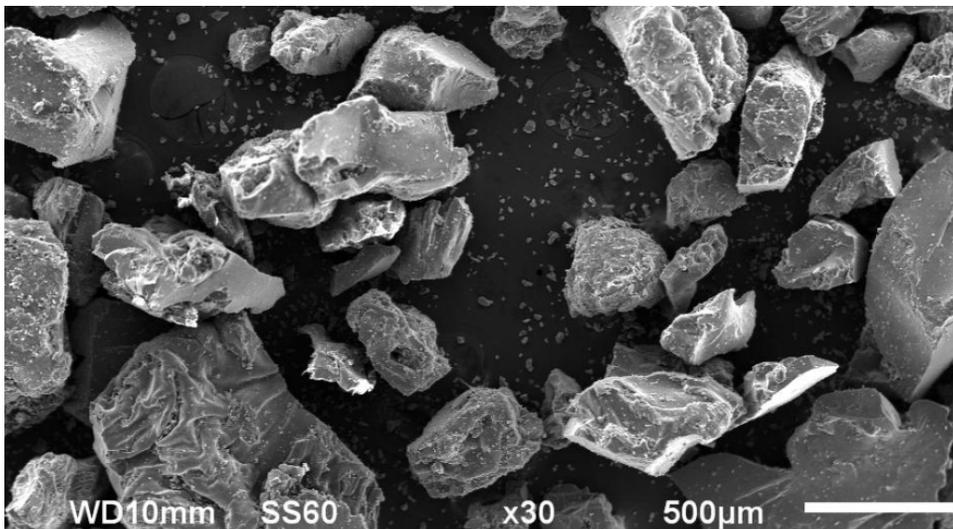


Figura 34 – PB/GO2 com aumento de 30x.

Fonte: Elaborado pelos autores.

As fortes ligações do carbono sp^2 parecem criar uma manta uniforme sobre a PB (Figura 35).

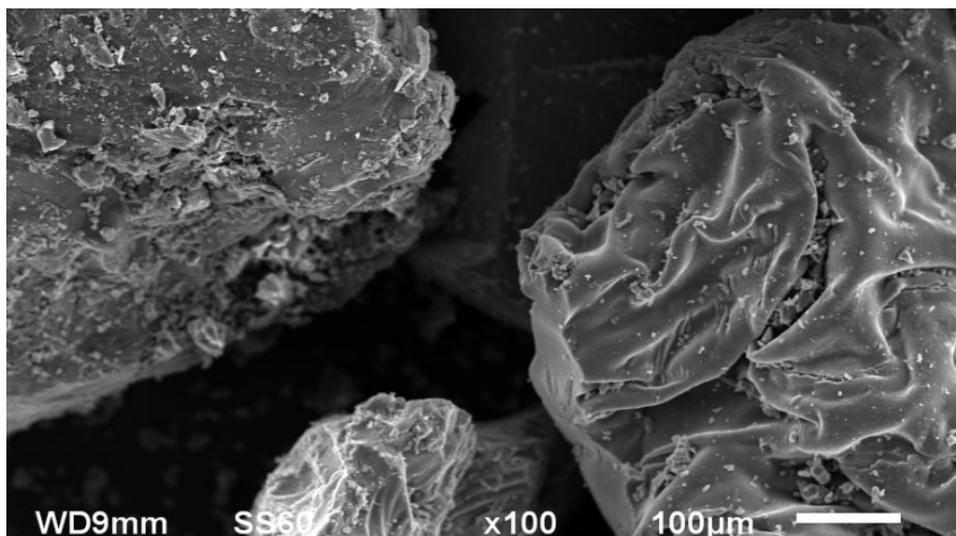


Figura 35 – PB/GO2 com aumento de 100x.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na Figura 36, perde-se um pouco de nitidez, mas já é possível observar pequenos hexágonos à estrutura de grão da Pseudoboemita. Já na Figura 37, com 2500x de aumento, é possível documentar uma grande quantidade destes hexágonos vinculados (presos) à estrutura.

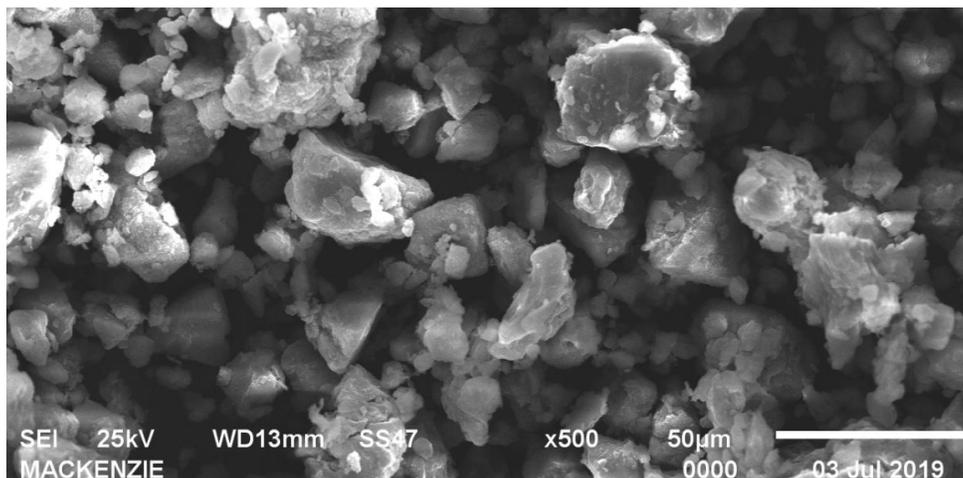


Figura 36 – PB/GO2 com aumento de 500x.

Fonte: Elaborado pelos autores.

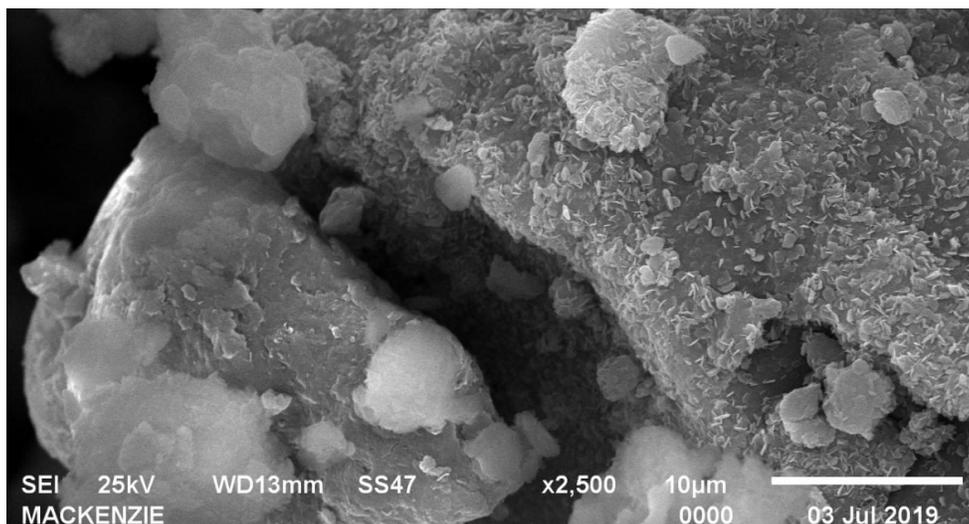


Figura 37 – PB/GO2 com aumento de 2500x.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na Figura 38, denota-se que a estrutura da PB está completamente tomada pelos hexágonos, estes que são formados basicamente de carbono em mais de 90% do observado segundo a análise por EDS (Espectro por energia dispersiva).

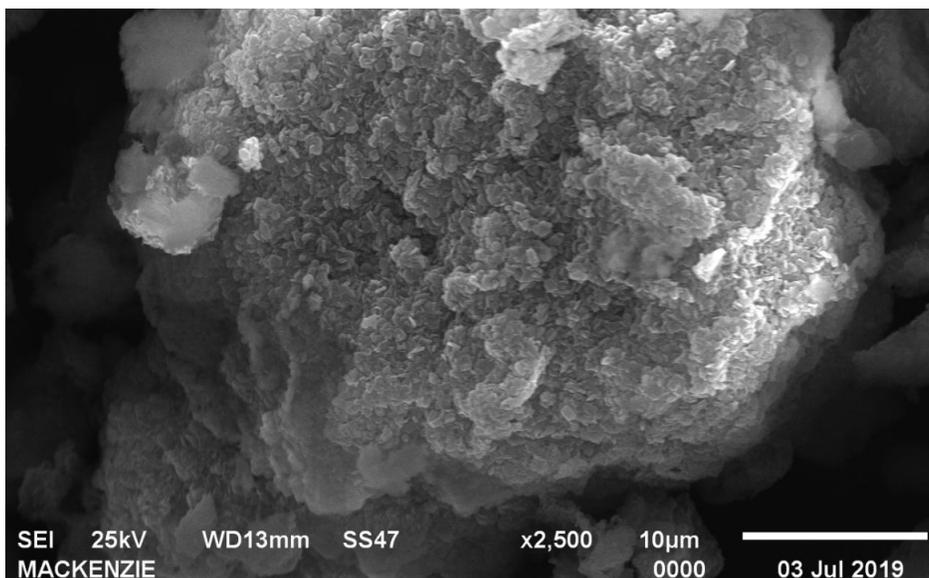


Figura 38 – PB/GO2 (amostra diferente) com aumento de 2500x.

Fonte: Elaborado pelos autores.

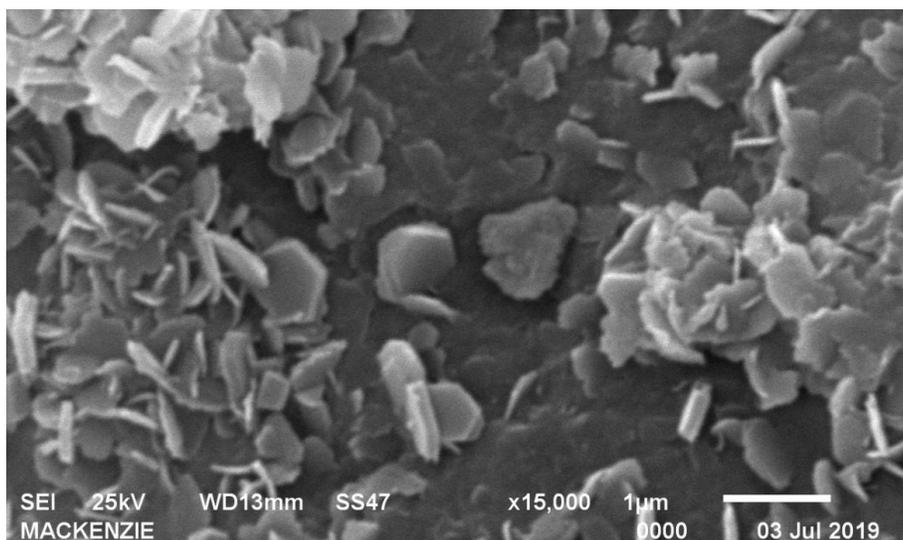


Figura 39 – PB/GO2 com aumento de 1500x.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Com a Figura 39 é completamente visível os hexágonos e a maneira que se alocam na estrutura matricial.

Observa-se que na escala entre as Figuras 36, 37 e 38, os pequenos hexágonos estão encrustados nos grãos dominantes da PB. Embora houvesse a necessidades de imagens com aumentos maiores, a s imagens com aumento de 10000x, foram as mais nítidas e, portanto, as mais adequadas para realizar-se a medida dos hexágonos (os quais são estruturas de carbono).

Apesar de haver do erro de medida ser alto, na ordem de 10^{-1} , é possível perceber pelas medidas das arestas, que algumas arestas opostas chegam a 100nm, podendo ser ainda menores. Também é possível observar que, em algumas imagens, os hexágonos de amplitude (medida entre aresta e sua aresta oposta) 400nm são formados por 2 ou 3 outros hexágonos menores. Em análises de trecho de imagem, com pouco menos de nitidez, alguns dos hexágonos chegavam a 40nm.

A Figura a seguir (40) propõe no aumento de 10000x (melhor nitidez de contorno), uma medida destes hexágonos aderidos à estrutura da Pseudoboemita. Na imagem, os hexágonos se apresentam num tamanho médio de 350nm.

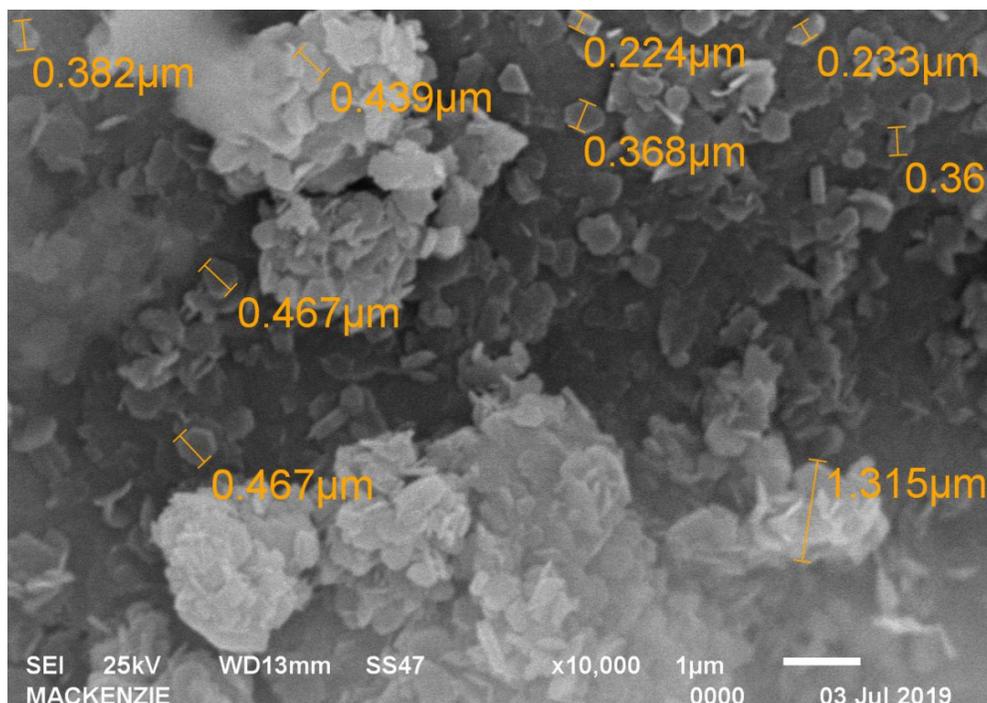


Figura 40 – PB/GO2 com medidas, aumento de 10000x.

Fonte: Elaborado pelos autores.

4 | CONCLUSÕES

No presente trabalho foi concebida a síntese da nanocarga híbrida de PB (obtida pelo método sol-gel) dopada com GO (obtido pelo método de Hummers modificado).

O GO foi disperso em 2 modelos padrões diferentes, 24h e 48h. O GO2 mostrou-se mais liso, mais disperso em H₂O, e com maior reatividade superficial para mistura.

As cargas de PB+GO foram misturadas em solução aquosa e agitação por Vortex, pois este processo permite uma íntima ligação. A mistura foi garantida por um processo de roto-evaporação e posterior liofilização.

Os raios-X identificaram os precursores a priori, e quando analisou a nanocarga acusou a posteriori uma predominância de PB na estrutura por estar em maior concentração, obviamente.

A análise de superfície de Raman mostra o recobrimento do GO, mais eficiente na concentração PB 1g + 2 mg GO1 ou na concentração PB 1g + 1 mg GO2 ou PB 1g + 2 mg GO2.

As imagens de MEV indicam um maior e mais homogêneo recobrimento por parte do GO2, ocasionando menores sítios de empilhamento com diâmetro médio de 200 nm na porção recoberta, ao passo que o GO1 ocasionou pontos de aglomeração por sobre alumina.

A análise de DTA foi um importante indicador que as propriedades térmicas não sofrem alteração com a dopagem por parte do GO.

REFERÊNCIAS

1. MUNHOZ JR, A.H.; MIRANDA, L.F.; UEHARA, G.N. **Study of pseudo boehmite synthesis by sol-gel process.** *Advances in Science and Technology.* v.45, p.260-265, 2006.
2. HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. **Preparation of graphitic oxide.** *Journal of the Am. Chem. Society,* v.80, p.1339, 1958.
3. MUNHOZ Jr, A.H.; MARTINS, M.V.S.; USSUI, V.; KARINA, C.; ZANDONADI, A.R.; MIRANDA, L.F. **The influence of ageing in pseudo boehmites synthesis.** *Material Science Forum,* v. 727-728, p. 1795-1801, 2012.
4. HACK, Renata. **Nanocompósitos Poliméricos Multifuncionais reforçados com grafeno.** 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais, Departamento de Centro de Ciência e Tecnologia-CCT, *Universidade do Estado de Santa Catarina,* Joinville, 2013.
5. CANÇADO, L. G. et al. **General Equation for the Determination of the Crystallite Size La of Nanographite by Raman Spectroscopy.** *Applied Physics Letters,* v. 88, p. 1998-2001, 2006.
6. MARASCHIN, T.G.; **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável.** Dissertação para a obtenção do título de mestre em engenharia e tecnologia de materiais. *Faculdade de engenharia programa de pós-graduação em engenharia e tecnologia de materiais da PUC-RS,* Porto Alegre, 2016.

7. CARIDAD, J. M. et al. **Automated detection and characterization of graphene and few-layer graphite via Raman spectroscopy**. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 42, p. 286-293, 2011.
8. FERRARI, A. C. **Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects**. *Solid State Commun*, v. 143, p. 47-57, 2007.
9. CHAVES, S.H.R; OLIVEIRA, A.F.S; PEREIRA, L.C.F; FARIAS, M.M.S; NOGUEIRA, P.A.M; FONSECA, B.E.C; MONTEIRO, W.R. **Caracterização por difração de raios x das etapas de obtenção de uma da alumina de transição para fins catalíticos**. *58° Congresso Brasileiro de Química* ISBN 978-85-85905-23-1, 2018.

SOBRE A ORGANIZADORA

ÉRICA DE MELO AZEVEDO - Possui Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2019), Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2012) e complementação pedagógica para exercício da docência na Faculdade Souza Marques (2015). É docente efetiva do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) e ministra aulas de Química Geral e Inorgânica para turmas do Ensino Médio/Técnico e Graduação e aulas de análise térmica aplicada à alimentos para turmas da Pós-Graduação. Atualmente é vice-coordenadora de Extensão do IFRJ Campus Duque de Caxias. Coordena e colabora com projetos de pesquisa no IFRJ e colabora em projetos de pesquisa financiados pelo CNPq e desenvolvidos na Escola de Química da UFRJ na área de Tecnologia Química, análise térmica e tratamento térmico de resíduos. Orientou e participou de bancas de trabalhos de conclusão de curso nos temas citados. Têm atuado como membro de comissões julgadoras de editais de fomento à pesquisa e bolsas de iniciação científica do CNPq no âmbito do IFRJ. Publicou artigos em revistas nacionais e internacionais na área de Análise Térmica e na área de Educação e em Congressos. Desde 2016 é revisora do renomado periódico *Journal of Thermal Analysis (JTAC)*. Atuou como organizadora de e-books e autora de capítulos de livros publicados na área de Química pela Atena Editora. Atuou como tutora presencial do Consórcio CEDERJ e em escolas particulares e cursos pré-militares e pré-vestibulares.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Actinobactéria 1, 3, 4, 5, 6

Adsorção 65, 66, 67, 68, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 101, 123

Amido 32, 34, 35, 36

Araucaria Angustifolia 32, 34, 38

Argila Organofílica 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 75, 76

Azul de Metileno 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 75, 76

B

Bagaço de Malte 1, 3, 4, 5, 42

Bioprocesso 7, 9, 10, 11, 19, 52, 53, 54, 55, 60, 61, 62

Biorreator de Leito Empacotado 55

C

Cascas de Cupuaçu 9, 11

Celulases 1, 3, 6, 7, 8, 63

Cerâmica 76

Cervejaria 41, 50

Conhecimento 2, 22, 23, 26, 28, 29, 81

Corante 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 75, 76

Cosméticos 89, 90, 91, 92, 93, 95, 96

Cristalização 78, 84, 85, 100, 105

D

Dimensionamento de Equipamentos 40, 41, 43, 44, 49, 50

E

Ensino e Aprendizagem 21, 22, 23

Experiência 22, 26, 28, 29, 30, 31

F

Fermentação 7, 35, 48, 49, 64

Fermentação em Estado Sólido 2, 7, 52, 53, 63, 64

M

Membranas Poliméricas 78, 80

Metodologias 22, 23, 27, 80, 81

Morfologia 78, 81, 82, 83, 84

N

Nanomateriais 101

O

Óxido de Grafeno 100, 101, 102, 103, 104, 106, 113, 114, 115, 130

P

Parâmetros Termodinâmicos 65, 74, 75, 82, 83

Pectinases 9, 11, 12, 63, 64

Pinhão 32, 34, 35, 36, 37, 38

Processo sol-gel 100

Projeto de Indústria 40, 41

Pseudoemita 100, 101, 102, 104, 109, 112, 125, 127, 129

R

Resíduo Agrícola 52

Resíduo de Abacaxi 1, 6

Resíduos Agroindustriais 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 52, 62, 64

Retorno sobre investimento 40, 43, 45, 50

Revisão de Literatura 22, 24, 91

Riscos 89, 92, 94, 96

V

Vodca 32, 34, 36, 37

X

Xenobióticos 89, 90, 91, 93, 96, 99

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

GERAÇÃO DE CONHECIMENTO E TECNOLOGIA VOLTADOS À APLICAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

www.atenaeditora.com.br 
contato@atenaeditora.com.br 
[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 
www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

GERAÇÃO DE CONHECIMENTO E TECNOLOGIA VOLTADOS À APLICAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS