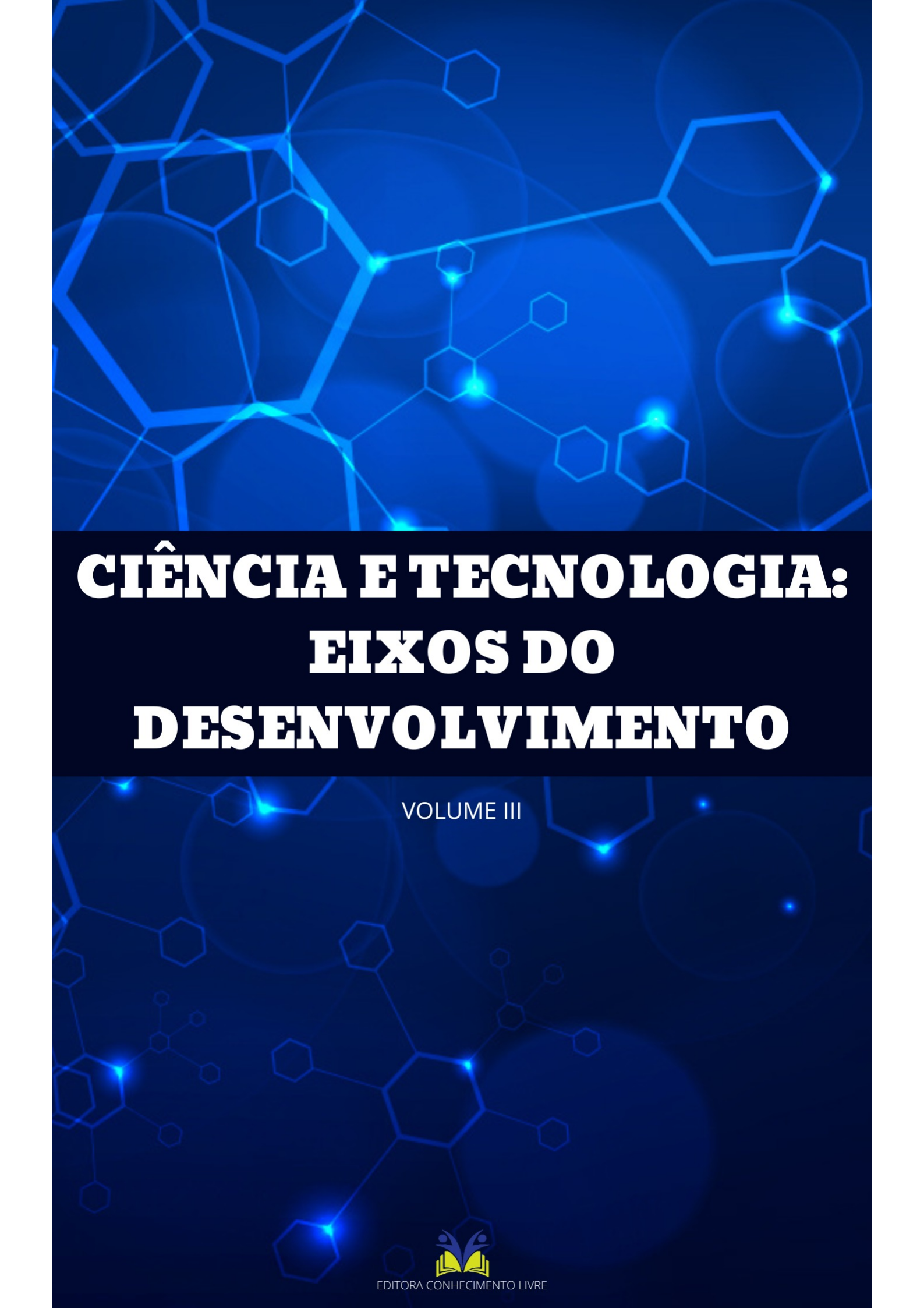




CIÊNCIA E TECNOLOGIA: EIXOS DO DESENVOLVIMENTO

VOLUME III



EDITORA CONHECIMENTO LIVRE

Frederico Celestino Barbosa

Ciência e tecnologia: eixos do desenvolvimento

3ª ed.

Piracanjuba-GO
Editora Conhecimento Livre
Piracanjuba-GO

3ª ed.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Barbosa, Frederico Celestino
B238C Ciência e tecnologia: eixos do desenvolvimento

/ Frederico Celestino Barbosa. – Piracanjuba-GO

Editora Conhecimento Livre, 2022

67 f.: il

DOI: 10.37423/2022.edcl586

ISBN: 978-65-5367-202-4

Modo de acesso: World Wide Web

Incluir Bibliografia

1. interdisciplinaridade 2. desenvolvimento 3. avanço I. Barbosa, Frederico Celestino II. Título

CDU: 600

<https://doi.org/10.37423/2022.edcl586>

O conteúdo dos artigos e sua correção ortográfica são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

EDITORA CONHECIMENTO LIVRE

Corpo Editorial

Dr. João Luís Ribeiro Ulhôa

Dra. Eyde Cristianne Saraiva-Bonatto

MSc. Frederico Celestino Barbosa

MSc. Carlos Eduardo de Oliveira Gontijo

MSc. Plínio Ferreira Pires

Editora Conhecimento Livre

Piracanjuba-GO

2022

CAPÍTULO 1	5
O DESENVOLVIMENTO DO E-COMMERCE NO BRASIL: UM ESTUDO PRÉ, DURANTE E PERSPECTIVAS PÓS PANDEMIA DO COVID-19	
Ana Clara Fernandes Bezerra	
Daiane Rodrigues do Santos	
Izabel Cristina C. S. Matsuzaki	
Justino S. Wanderley da Nóbrega	
DOI 10.37423/220906564	
 CAPÍTULO 2	 25
ANÁLISE EPIDEMIOLÓGICA EM 10 ANOS DE TUMOR DE WILMS NA INFÂNCIA NA CIDADE DE GOIÂNIA/GOIÁS	
Maria Fernanda de Sene Lima	
Antonio Márcio Teodoro Cordeiro Silva	
DOI 10.37423/220906608	
 CAPÍTULO 3	 32
THERMOCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION OF THE STEAM REFORMING OF METHANE IN A PACKED BED MEMBRANE REFORMER: MATHEMATICAL MODELLING AND COMPUTER SIMULATION	
Jornandes Dias da Silva	
Daniel Ribeiro Dessaune	
DOI 10.37423/220906617	
 CAPÍTULO 4	 44
COMPUTER SIMULATION OF A MONOLAYER ENZYMATIC AMPEROMETRIC BIOSENSOR: AN APPLICATION OF THE FINITE DIFFERENCE METHOD (FDM) APPROACH	
Jornandes Dias da Silva	
Daniel Ribeiro Dessaune	
DOI 10.37423/220906618	
 CAPÍTULO 5	 57
BIOMASS-DERIVED CARBOHYDRATE THERMOCHEMICAL CONVERSION TO PRODUCE MONOSACCHARIDES: ASSESSMENT OF A HETEROGENEOUS KINETIC MODEL	
Jornandes Dias da Silva	
Cláudio César Barros de Oliveira	
DOI 10.37423/220906619	

Capítulo 1



10.37423/220906564

O DESENVOLVIMENTO DO E-COMMERCE NO BRASIL: UM ESTUDO PRÉ, DURANTE E PERSPECTIVAS PÓS PANDEMIA DO COVID-19

Ana Clara Fernandes Bezerra

UVA

Daiane Rodrigues do Santos

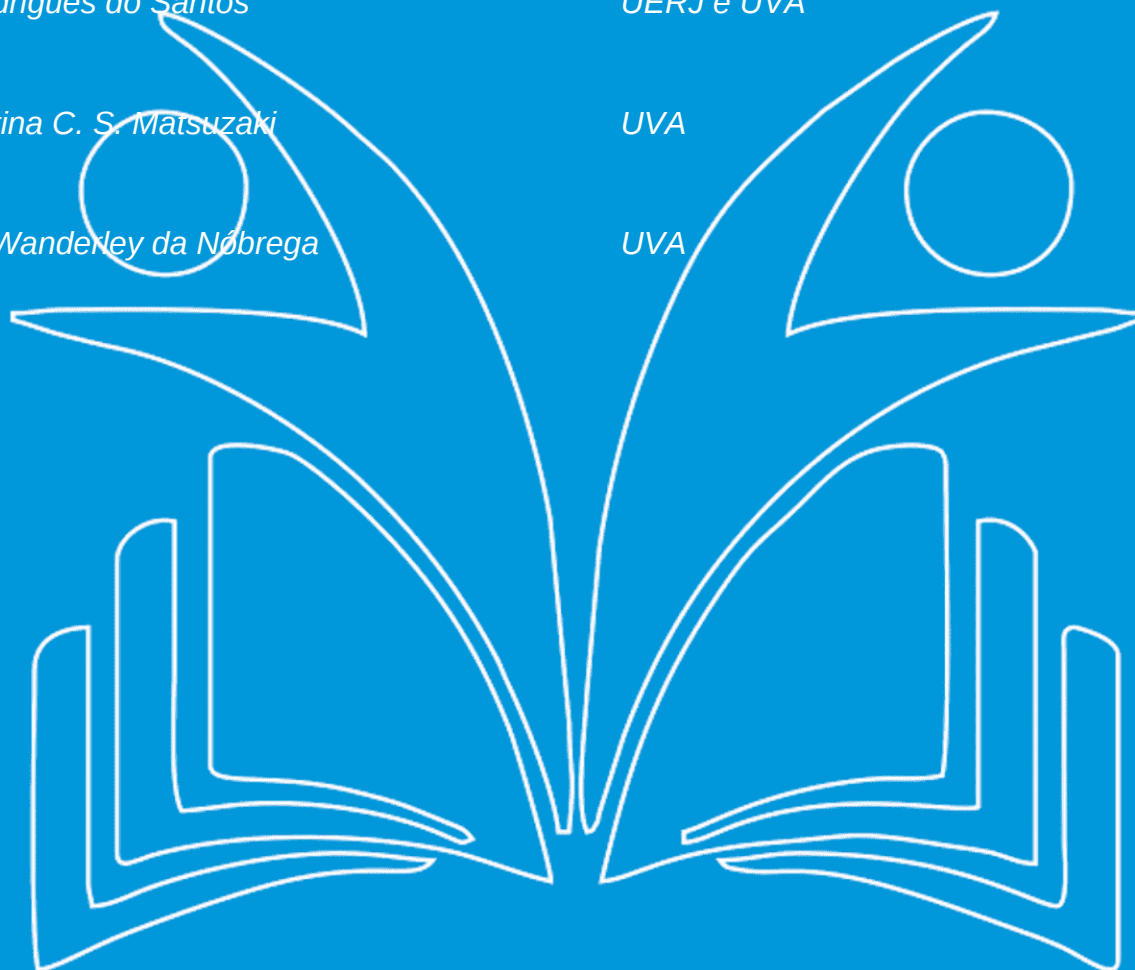
UERJ e UVA

Izabel Cristina C. S. Matsuzaki

UVA

Justino S. Wanderley da Nóbrega

UVA



Resumo: O presente estudo teve como objetivo descrever a história e o desenvolvimento do *e-commerce* no Brasil e no mundo associado aos seus marcos. Além de descrever os pontos positivos e negativos e um paralelo com o comércio físico, destacando as diferenças entre os dois e que são complementares e não concorrentes. O comércio digital surgiu com o avanço tecnológico, a difusão do acesso à *internet* e a necessidade de simplificar o processo de compras. A pandemia do Covid-19 forçou diversas empresas a investirem no comércio *online* por conta das medidas restritivas que fecharam o comércio físico e tornou o *e-commerce* uma alternativa valiosa. Deste modo, o *e-commerce* obteve um grande desenvolvimento em um curto período. Diversas análises descrevem que o *e-commerce* já era uma tendência e com a crise sanitária houve uma necessidade de investimento para que o comércio sobrevivesse e desenvolvesse a economia. Como tendência para os próximos anos, há pesquisas que mapeiam o padrão de consumo de cada região de modo a contribuir e explicar o próximo passo do *e-commerce* na realidade pós-covid.

Palavras-Chaves: Comércio eletrônico, Covid-19, Brasil, Internet.

1. INTRODUÇÃO

O padrão de consumo mudou muito com o passar dos anos, hoje, com o advento da internet e a difusão da tecnologia é muito mais fácil adquirir um produto ou serviço pois há diversas empresas que estão presentes no e-commerce. O e-commerce é uma extensão do comércio convencional e que com o passar do tempo as fronteiras serão quebradas. O comércio eletrônico é uma forte tendência que deve ser considerado um aditivo do comércio convencional que ajuda a impulsionar as vendas e quebrar barreiras geográficas por ser um canal de vendas dinâmico, versátil e personalizado (DUARTE, 2020).

O e-commerce, também conhecido como comércio eletrônico ou comércio online, é o ato de comprar e vender um produto ou serviço através da internet englobando a transferência de dinheiro e de dados para que a venda seja concretizada (HINTO, 2020). O comércio eletrônico se tornou uma das maneiras mais eficazes de lucrar e, segundo Morrish (2020), é uma excelente oportunidade para os que almejam investir em algum tipo de negócio.

“O comércio, que começou como uma simples troca de mercadorias, se aperfeiçoou com o tempo, internacionalizou, sendo hoje usado até como arma de guerra.” (CURADO, 2019, p. 1). O comércio existe desde o tempo das cavernas com barganhas das caças e se desenvolveu junto com a humanidade. Aperfeiçoamentos foram precisos com o passar do tempo como aprender a calcular (CURADO, 2019). Silva (2019) explica que o sistema de trocas foi a primeira forma de comércio da humanidade, o escambo foi criado para suprir as necessidades de cada família e assim trocar o que era excedente.

Ainda segundo Curado (2019), a história do comércio caminha concomitantemente com grandes marcos da civilização, como as Guerras Púnicas entre Roma e Cartago de 264 a.C. a 146 a.C., conflitos por causa do Mar Mediterrâneo, uma grande rota comercial. Outro grande exemplo são as Grandes Navegações que se desencadearam porque os europeus não conseguiam acesso à Índia pelo caminho tradicional, pois foi tomado pela Constantinopla.

“O e-commerce faz com que os consumidores façam transações eletronicamente a qualquer momento independente do dia, horário e lugar.” (MENDONÇA, 2016, p. 2). O comércio online surgiu em 1991 com o uso da internet comercial.

Mazeto (2016) lista diversas vantagens do e-commerce, como: informar o máximo possível de um determinado produto, funcionamento em tempo integral, flexibilidade de vendas, entre outras. O

comércio eletrônico pode ser considerado como um aditivo do comércio convencional, porém é possível alcançar um público diferente sem limite de tempo ou distância (ORFÃO, 2019).

O mercado digital auxilia em uma avaliação mais detalhada, como um melhor controle do fluxo de caixa, já que todos os dados são armazenados automaticamente. A loja virtual permite alcançar qualquer público além de possuir uma disponibilidade de horário, já que é possível acessá-la a qualquer instante de qualquer lugar. Além da plataforma do site poder se tornar uma vantagem competitiva para facilitar o acesso à informação do consumidor com o produto (MARQUES, 2020).

Segundo Tassabehji (2003) apud Mendes (2013), um bancário inglês, chamado Michael Aldrich, em 1979 inventou o sistema de compras online, ele utilizou uma televisão ligada a uma linha telefônica para conseguir executar sua ideia. De início o comércio eletrônico era apenas para pequenos produtos e depois evoluiu para volumes maiores.

No Brasil, a empresa Booknet foi a pioneira no e-commerce em 1996. A empresa era voltada para a venda de livros nacionais e estrangeiros, além de CD's e vídeos. Três anos depois, foi vendida para a Submarino.com que em 2005 faturou R\$ 574,2 milhões. Outra empresa conhecida, e que foi uma das primeiras a investir em compras online, é a Americanas.com que em 2000 era a maior loja virtual brasileira (LIMEIRA, 2007).

A pandemia do Covid-19 afetou com a economia de diversos países e fez com que o comércio sofresse adaptações para que conseguisse sobreviver. Os períodos de isolamento social fizeram com que as compras online crescessem 47% no primeiro semestre de 2020, que foi impulsionado pelo aumento de 39% no número de pedidos em relação ao mesmo período do ano anterior (SCHNAIDER, 2020). Os principais setores são hobby & livrarias com evolução de 110% e drogarias com 88,7%, esses aumentos estão associados aos novos hábitos adquiridos durante a pandemia. (VILELA, 2021).

Este trabalho teve como objetivo demonstrar os rumos do comércio eletrônico no Brasil e o impacto de forma geral da pandemia do Covid-19 para a necessidade do seu desenvolvimento durante a pandemia. Abrangendo a história do comércio eletrônico no Brasil e no mundo, analisando a evolução do e-commerce brasileiro e os impactos para o seu desenvolvimento e a contextualização das diferenças, das vantagens e das desvantagens do comércio físico e digital.

2. BIBLIOMETRIA

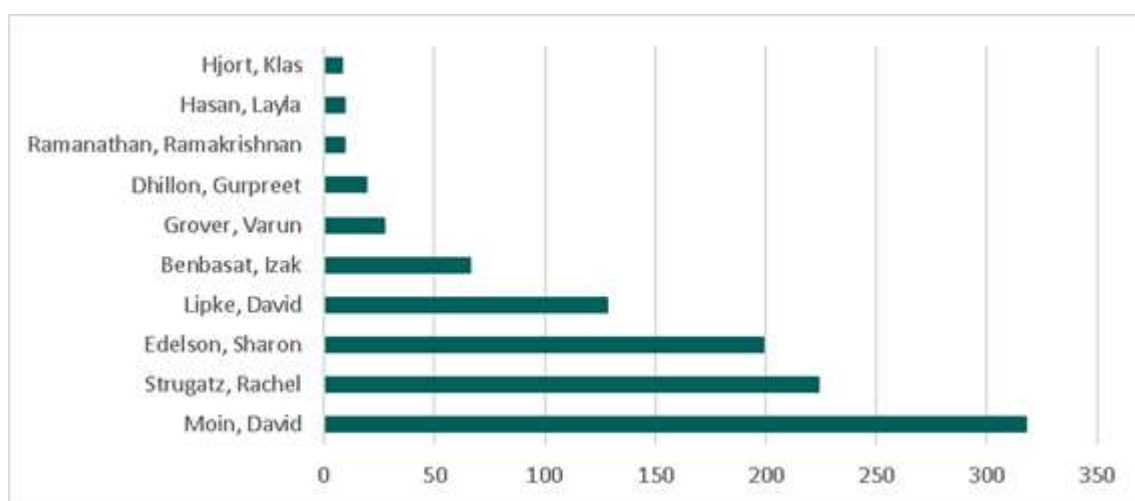
Análises bibliométricas, ou bibliometria, são análises estatísticas dos dados bibliográficos, como a frequência de determinados termos, citações, palavras-chaves, além da contagem de documentos publicados e seus autores, em um determinado período (CAUCHICK, 2019).

A bibliometria é considerada uma técnica que aplica métodos matemáticos e estatísticos a toda a literatura de caráter científico e aos autores que a produzem, com o objetivo de sintetizar, descrever e analisar a atividade científica associada a um determinado tema de interesse.

Este trabalho utilizou como base a pesquisa CAPES com a palavra-chave e-commerce, delimitando-se ao período de 2000 a 2020 com 146.778 publicações. Esta análise possibilita visualizar os principais autores e os principais tópicos, assim como a média de publicação por ano deste tema.

Na sequência, no Gráfico 1, é possível observar os dez principais autores neste período, pode-se destacar David Moin com 318 publicações, o maior número de publicações por autor, e Klas Hjort com o menor volume, 8 publicações.

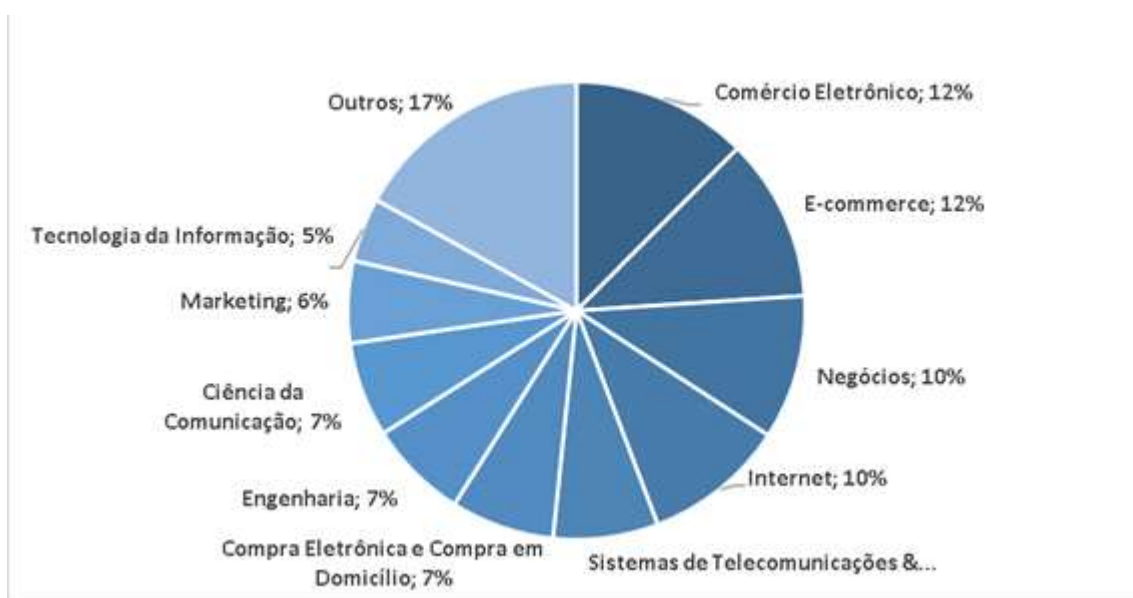
Gráfico 1 - Principais autores.



Fonte: Elaboração própria com base nos dados publicados CAPES (2021).

Em relação as áreas de estudo concluem-se que as principais são Electronic Commerce, E-commerce, Business e Internet, que correspondem respectivamente a 12%, 12%, 10% e 10% das áreas totais, conforme é possível observar a seguir, no Gráfico 2.

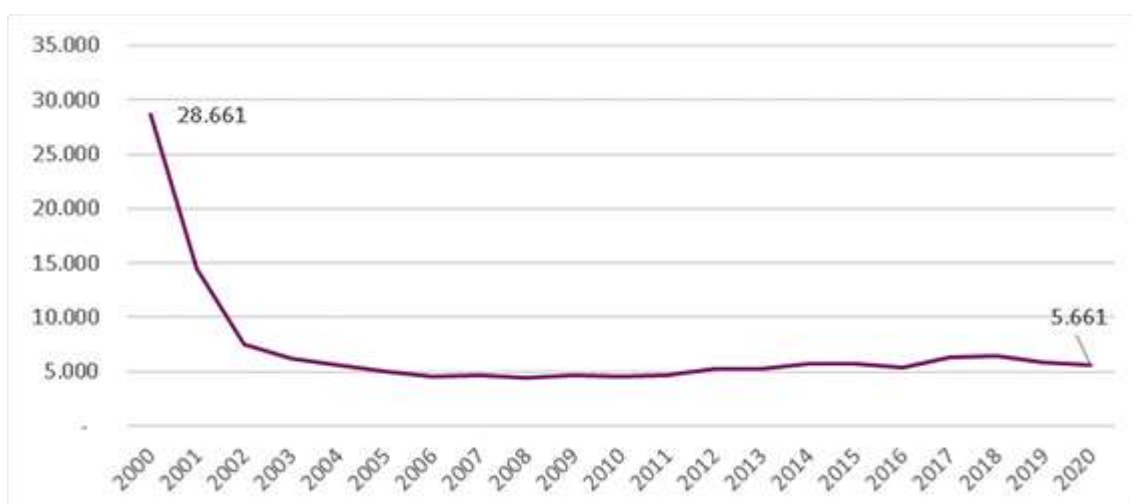
Gráfico 2 – Principais áreas de estudo



Fonte: Elaboração própria com base nos dados publicados CAPES (2021).

A análise da evolução do número de publicações obteve um grande desenvolvimento nos anos 2000 que é possível associar com a difusão do acesso à internet comercial, e nos anos seguintes, o tema possui uma média considerável 5.500 publicações por ano, conforme abaixo no Gráfico 3. Tal retração pode ser explicada pela popularização do e-commerce no dia a dia das pessoas e que se tornou algo natural.

Gráfico 3 - Evolução das publicações.



Fonte: Elaboração própria com base nos dados publicados CAPES (2021).

3. VANTAGENS E DESVANTAGENS DO E-COMMERCE

O investimento em um comércio eletrônico possui diversas vantagens, porque pode representar mais uma forma de atrair clientes e até mesmo de se economizar. Em um espaço virtual não há restrição de horário, dia e nem barreira geográfica. Se o comércio for totalmente online não há custos com aluguel de um espaço físico para o lojista e possivelmente menos funcionários contratados (TURCHI, 2019).

Bernardes (2020) explica que outras vantagens do e-commerce é que a própria loja funciona como ponto de conversão para anúncios, porém também há pontos negativos. Juste (2021) declara que a implantação para um comércio online possui um custo baixo, mas não deixa de ser trabalhoso. Esta implantação trata-se da compra de um domínio e hospedagem de um site que possui valores baixos e há empresas para este tipo de serviço. Além de poder utilizar a própria residência como local para montagem sem a necessidade de um ponto comercial e a maioria desse tipo de lojista se enquadra como Microempreendedor Individual (MEI).

As compras online ainda possibilitam melhores ofertas aos clientes, que conseguem realizar consulta de preços de uma forma muito mais prática, além de não ter o incômodo de carregar sacolas pesadas ou itens volumosos. Entretanto, há suas desvantagens, a falta de confiança em disponibilizar os dados pessoais, o valor do frete e demora na entrega, são estes alguns motivos para certas pessoas preferirem o comércio físico (SANTOS, 2020).

Outro motivo é a falta de contato com o cliente, não há um vendedor para sanar as dúvidas e nem poder sentir e experimentar o produto. Por esse motivo, as descrições nos sites devem ser a mais completa possível, com fotos em diversos ângulos, dimensões, modo de uso, indicação e contra-indicação. Em alguns segmentos há uma forte concorrência, o que agravou ainda mais com a grande procura causada pela pandemia (EUGÊNIO, 2020).

Os atrasos nas entregas é um fator preocupante para os clientes e para os lojistas, porque é um fator decisivo na compra, já que algumas pessoas até preferem pagar mais caro para receber sua encomenda antes (E-COMMERCE BRASIL, 2020). Considerado um dos principais problemas, no primeiro semestre de 2020 a Procuradoria de Proteção e Defesa do Consumidor de São Paulo (Procon-SP) afirma que esse foi o líder em reclamações em compras online (LEWGOY, 2020).

No gráfico 4 há os principais receio de compras na internet de acordo com a Procuradoria de Proteção e Defesa do Consumidor de São Paulo (Procon-SP).

Gráfico 4 – Receio ao realizar uma compra online.



Fonte: Procon-SP

4. COMÉRCIO ELETRÔNICO VERSUS COMÉRCIO FÍSICO

O rápido desenvolvimento do comércio eletrônico não significa que o comércio tradicional irá acabar, mesmo com o impacto da quarentena alguns têm resistido, significa apenas que o comércio físico deverá se adaptar a alguns pontos. “O desafio é fazer o varejista ser mais barato e ter custos menores, proporcionando um ambiente centrado na descoberta e na novidade e criando alternativas atraentes para grandes marcas nas quais os clientes confiam.” (EXAME, 2020, p. 2).

Alguns consumidores ainda preferem o comércio físico por conta da experimentação do produto, por conta disso o conceito omnichannel está crescendo cada vez mais. A ideia é que as pessoas adquiram o produto no ambiente online e retirem pessoalmente ou vice-versa, desta forma possibilita que o usuário conheça o produto antes de finalizar a compra. Os lojistas precisam realizar um estudo minucioso da sua área de atuação para que possam ter bem estruturado o seu público-alvo e assim tomar as decisões que melhor o atendam, porque o setor varejista nunca mais será o mesmo (ARAÚJO, 2021).

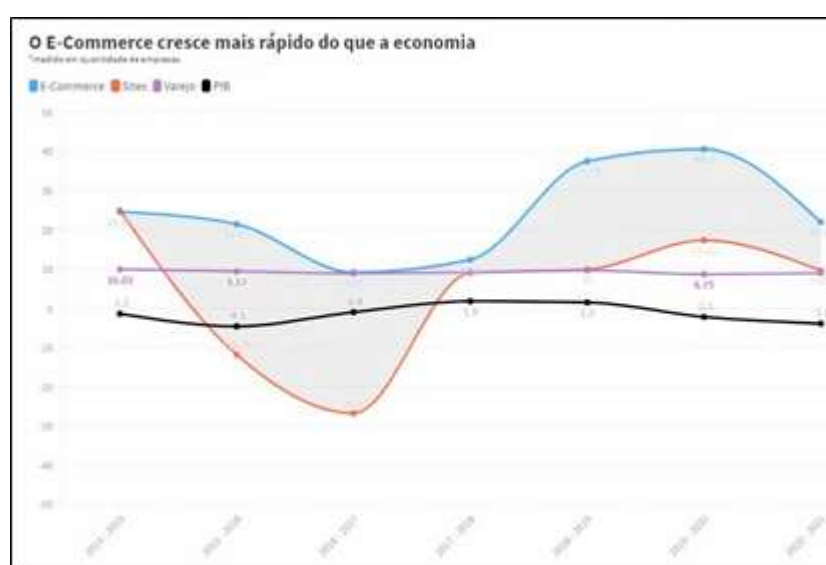
O futuro do comércio é híbrido, mesclagem entre o mundo online e offline, há diversos desafios, porém o percurso deve se iniciar o mais breve possível para acompanhar o avanço tecnológico e as necessidades dos clientes (MAGNANI, 2021). Tal realidade já é possível de se observar, como o avanço da vacinação e abertura do varejo físico as compras digitais diminuiram e as físicas retomaram. Entretanto, há clientes que atendem os dois nichos e comportamentos da pandemia não serão perdidos tão rapidamente, por isso a necessidade de negócios mesclados (ESTADÃO CONTEÚDO, 2021).

5. E-COMMERCE NO BRASIL

5.1. CRESCIMENTO DO E-COMMERCE NO BRASIL

Ainda segundo Martinez (2021) em comparação ao ano de 2020 houve um crescimento de 1,5 milhão de sites ativos no Brasil, isso significa que o país ultrapassou 1,5 milhão de opções disponíveis para o consumidor, sendo 9,4% representados por pequenas redes nacionais. Os dados do BigDataCorp mostram que o e-commerce está crescendo mais rápido do que a própria economia do país, conforme gráfico 5 (MARTINEZ, 2021).

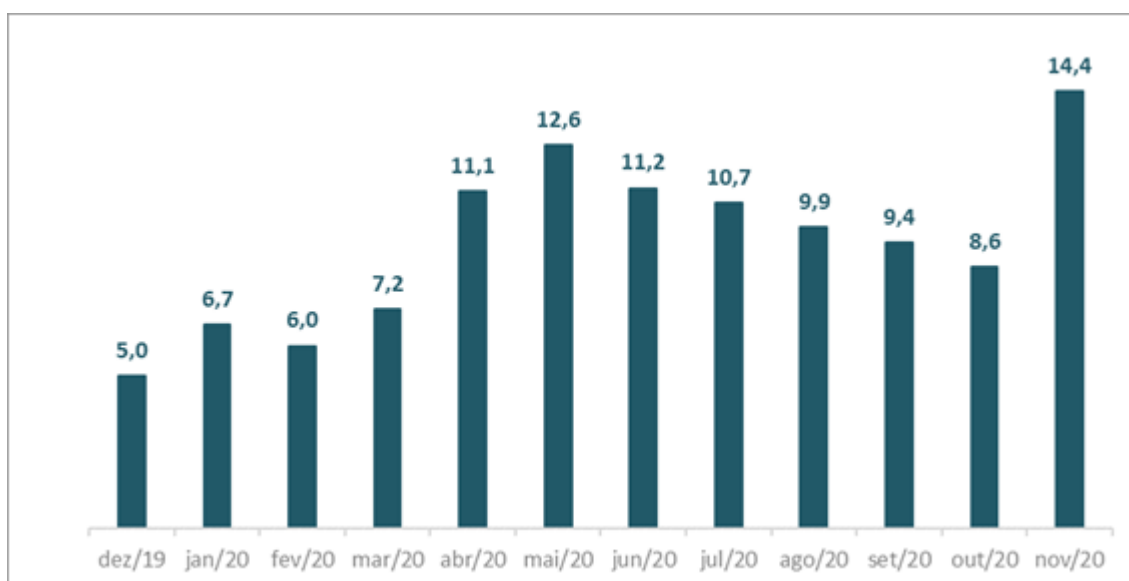
Gráfico 5 – Evolução do *e-commerce* brasileiro *versus* a economia do país



Fonte: Show me tech (2021)

O ano de 2020 obteve o maior crescimento até o momento, não se tem estatísticas oficiais do peso de do comércio eletrônico no total. Com base na pesquisa anual do comércio do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e dados da Receita Federal, a CNC estimam que o comércio online representou, pelo menos, 6% do comércio total em 2020. Porém é possível mensurar a evolução com o mesmo período do ano anterior mês a mês para entender o impacto da pandemia neste setor, Gráfico 6 (ALVARENGA, 2021):

Gráfico 6 – Participação do comércio eletrônico nas vendas totais no Brasil (%)



Fonte: Adaptado de ABComm (2021)

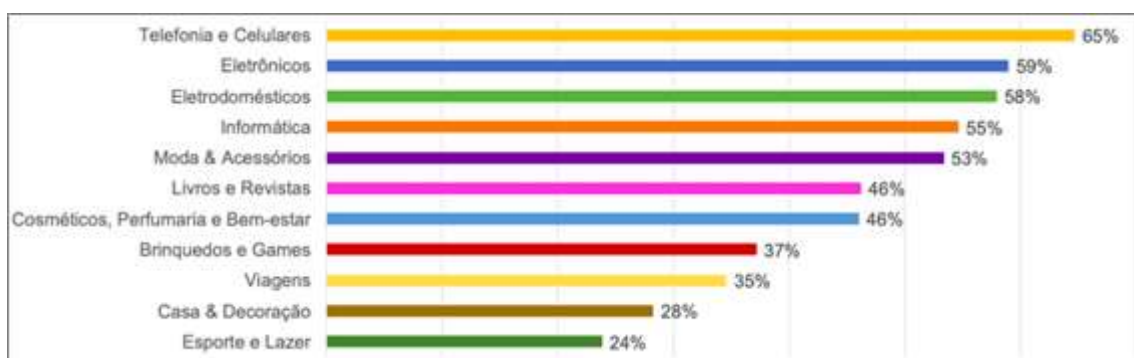
5.2. PERFIL DO CONSUMIDOR BRASILEIRO

O *e-commerce* foi a alternativa encontrada para o comércio sobreviver durante o período de isolamento, algumas pessoas ainda tinham receio de compras *online*, porém com os investimentos realizados a população tem uma outra perspectiva. Os benefícios, comodidade e maior confiança nas compras *online* resultaram na segurança do brasileiro em apostar neste tipo de compra (WINK, 2021).

Um levantamento realizado pela Confederação Nacional de Dirigentes Lojistas (CNDL) e Serviço de Proteção ao Crédito (SPC) Brasil, aponta o novo perfil do consumidor brasileiro no *e-commerce*. Quase 97% dos brasileiros pesquisam informações sobre algum produto de interesse na internet antes de efetivar a comprar e 50% desse público é feminina (AMERICANAS MARKETPLACE, 2021).

Já uma pesquisa realizada pelo Sebrae, expõe que de acordo com o nível de escolaridade os clientes são divididos em: (i) 3% com o ensino fundamental; (ii) 22% com ensino médio completo; (iii) 23% com ensino superior incompleto; (iv) 32% com ensino superior completo; e (v) 20% com pós-graduação. Em relação a faixa etária: (i) os consumidores de 18 a 24 anos representam 11%; (ii) 25 a 34 anos com 32%; (iii) 35 a 49 anos com 36%; (iv) 50 a 64 anos com 16%; e (v) acima de 64 anos com 11%. (AMERICANAS MARKETPLACE, 2021).

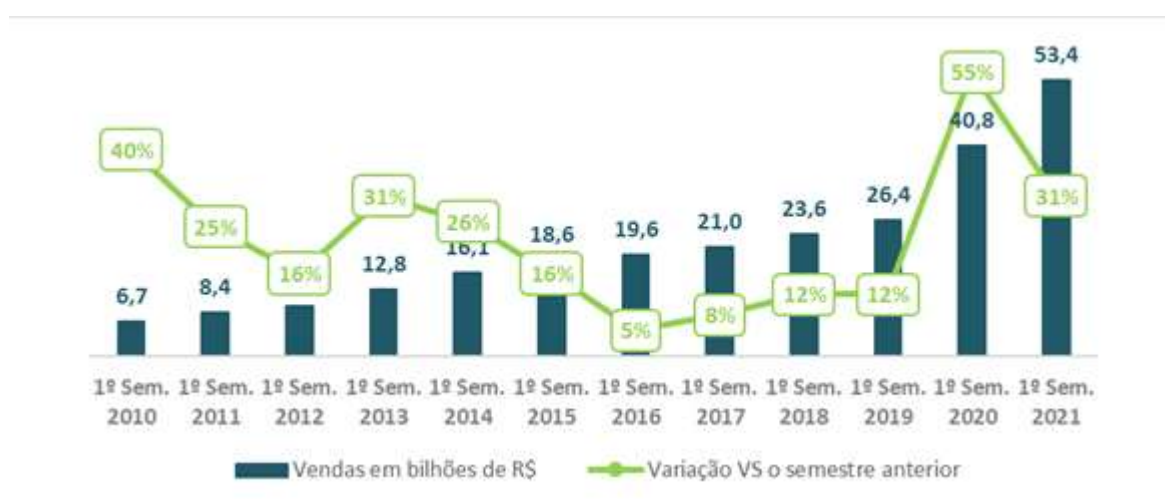
O gráfico 7 demonstra as principais categorias nas compras online do brasileiro:

Gráfico 7– Ranking de categorias de produtos mais compradas no *e-commerce* brasileiro

Fonte: Conversion (2020)

No Gráfico 8, é possível notar o crescimento no volume de vendas no *e-commerce* no Brasil desde o primeiro semestre de 2010 a 2021 e a evolução em relação ao mesmo período do ano anterior:

Gráfico 8 – Vendas em bilhões de R\$ no e-commerce brasileiro



Fonte: 44ª ed. Webshoppers (2021)

De acordo com a regionalidade, São Paulo possui 64% de crescimento, Amapá 53%, Rio de Janeiro e Sergipe 52% (AMERICANAS MARKETPLACE, 2021). O comércio online ainda é predominante em São Paulo, e em outros estados como Rio de Janeiro, Minas Gerais e Paraná houve um crescimento proporcional (MARTINEZ, 2021). Uma pesquisa realizada pelo Fecomércio, concluiu que o foco de compras online do paulista durante a pandemia é de itens domésticos para facilitar o dia a dia no home-office (E-COMMERCE BRASIL, 2021). A seguir, a Gráfico 9 demonstra a distribuição geográfica do *e-commerce* no Brasil.

Gráfico 9 – Distribuição geográfica do e-commerce no Brasil.



Fonte: Show me tech (2021).

Um estudo intitulado Life Reimagined: motivações para consumidores, desenvolvido pela Accentura Strategy e Accenture Interactine, concluiu que 71% dos entrevistados se enquadram no perfil de “consumidores reimaginados”. O objetivo desse estudo foi desvendar a motivação por trás das compras já que o mundo passou uma grande crise econômica e sanitária e como o novo perfil de consumo se transformou (OLIVEIRA, 2021).

Ainda segundo Oliveira (2021) pandemia afetou a motivação de pelo menos 50% dos entrevistados com a maioria das compras além de repensar as prioridades de consumo. O preço e qualidade ainda são requisitos relevantes, porém, surgiram outros como saúde e segurança, serviços e cuidados pessoais, facilidade e conveniência.

5.3 EXPECTATIVAS DO E-COMMERCE NO BRASIL PÓS PANDEMIA

Em outubro de 2020, o diretor geral da Aliexpress no Brasil assegurou que a China é como um espelho para o Brasil quando se fala em e-commerce. Tal afirmação tem dois pontos de vista, pelo lado positivo, o Brasil está no caminho certo e com grande potencial de crescimento. Já pelo lado negativo,

significa que o país está atrasado, o que demonstra a preocupação do setor varejista em evoluir e aumentar os lucros (FREITAS, 2021).

Uma das maiores preocupações é o futuro do e-commerce no período pós-pandemia e o perfil do consumidor para os próximos anos. Com base na análise dos clientes do comércio online é possível se preparar para as principais características do novo consumidor em 2022, que é mais conectado por isso se torna mais exigente e se baseia em grandes marketplaces para sua experiência no e-commerce (PALIS, 2021).

A Fundação Getúlio Vargas (FGV) declarou que 49,7% das empresas não realizavam nenhuma venda online antes da pandemia, em julho de 2020 esse número caiu para 28,4% e em junho de 2021 recuou para 20,2%. Com o avanço da vacinação e a reabertura da economia haverá uma estabilização nas vendas online, mas ainda é possível que o ano de 2021 possa fechar com um market share de 10% (ESTADÃO, 2021). O que ainda pode influenciar na circulação de notas, já que há previsão de que as transações físicas com dinheiro diminuam por conta das tecnologias desenvolvidas para pagamento (TERRA, 2021).

A Worth Global Style Network (WGSN), empresa que mapeia tendências, considera que 2020 é o início da década conectada, por conta dos diversos avanços tecnológicos durante o período de pandemia para tornar a vida em home-office mais agradável. Para 2022 é preciso entender os sentimentos do consumidor para, assim, conseguir identificar as suas classificações. Pode-se citar medo, ansiedade, incerteza econômica, dessincronização social, resiliência equitativa, entre outros (WGSN, 2021).

Ainda segundo a pesquisa da WGSN, o consumidor do futuro está dividido em três grupos: (i) os estabilizadores; (ii) os comunitários; e (iii) novos otimistas. Os estabilizadores, formado em sua maioria por Millenials e Geração X, eles priorizam a estabilidade, possuem um sentimento de incerteza com o futuro e frustrados com a otimização. Sendo assim, o comércio deve focar na simplicidade e calma com comunicações unificadas para alcançar os estabilizadores (WGSN, 2021)

O segundo grupo, chamado de os comunitários, também é constituído, principalmente, por Millenials e Geração X. Esse grupo quer criar raízes, mas não no meio profissional e sim em suas comunidades, ou seja, pessoas que estabelecem limites entre suas vidas pessoal e profissional. Para atingir esse tipo de pessoa, é necessário revisar arquivos, quer dizer, outros tipos de vendas com orientações para sustentabilidade e bem da comunidade, prioridade em comércio local e foco em cidades do interior (WGSN, 2021).

E o último grupo, é denominado de novos otimistas, composto por todas as gerações, mas com características comuns como o impulso pela felicidade, altamente aventureiros e sociáveis, além da praticidade. Para alcançá-los é preciso focar no comércio de livestream (transmissões ao vivo), evolução dos serviços e produtos sob demanda e o poder para comprar em coletivo, com mais descontos e promoções (WGSN, 2021).

Há seis tendências para o e-commerce brasileiro que foram descritas pelo Mercado Pago baseadas na evolução do comércio online durante a pandemia e que precisam de atenção para os próximos anos. A primeira é a digitalização do consumo, comprovou que não há barreiras geográficas e nem excesso de informação para uma compra online e que 83% dos consumidores de uma pesquisa declararam que realizaram pesquisas na internet antes de fecharem a compra na loja física (MERCADO PAGO, 2021).

A segunda, é o comércio realizado pelo celular, ou e-commerce que representa 70% das vendas digitais. A terceira é a experiência de compra perfeita, segundo o relatório Customer Experience Trends 2020, 75% dos consumidores estão dispostos a gastar mais por uma empresa que tem uma boa reputação e 50% mudariam para a concorrência após uma má experiência. O atendimento humano, presença em multicanais, frete grátis e produtos personalizados contribuem para a experiência do cliente (MERCADO PAGO, 2021).

A quarta, é o consumo mais consciente, os consumidores estão interessados no viés social e sustentável das empresas. Uma pesquisa realizada pela Toluna aponta que 75% dos consumidores brasileiros mudaram seus hábitos de consumo por conta de questões éticas e sustentáveis. Um bom exemplo desta prática, é o recommerce, que se trata da revenda de produtos de luxo, que cresceu 12% no último ano em vista dos produtos novos que cresceu apenas 3% (MERCADO PAGO, 2021).

A penúltima são as novas formas de pagamento online, cada vez mais a praticidade é vista como uma aliada, pagamentos por Pix, QR Code, carteiras digitais e reconhecimento facial para não se perder nenhuma oportunidade de compra. A última que é como uma extensão da anterior, é a “Buy now, pay later” (BNPL), traduzindo para o português compre agora, pague depois. Como o próprio nome já explica, é possível efetuar a compra e pagar posteriormente (MERCADO PAGO, 2021).

Mesmo após a vacinação, 95% da população brasileira pretende permanecer com o hábito de compras online, o que contribui para uma projeção de que o e-commerce cresça 26% no ano fechado de 2021. Tal previsão é baseada pelo aumento de consumidores, confiança no e-commerce e nas marcas, investimento no omnichannel e aumento da eficiência logística. (ARAÚJO, 2021).

Um estudo realizado pela Nielsen em 2020, apontou que as necessidades/perfil de consumo variaram conforme as etapas de propagação do vírus. Na época de maior contaminação as vendas de produtos de saúde e itens alimentares dispararam no e-commerce (FILHO, 2021).

Países emergentes, como Brasil, Índia e China, estão com o crescimento do comércio eletrônico expressivo o que os tornam como grande potencial de investimento. Estima-se 3 bilhões de novos compradores online em países emergentes que terão acesso à internet em 2022 (JORNAL DE BRASÍLIA, 2021).

O e-commerce já era uma tendência para os brasileiros antes mesmo da pandemia, um levantamento realizado pela NZN Intelligence apontou que 74% das pessoas já tinham preferência por compras online (SILVEIRA, 2021). O comércio B2C já era tendência no meio digital por conta do acesso à internet cada vez maior, porém o B2B decolou. A pandemia coagiu as transações online, o que facilitou a entrada e adaptação deste tipo de transação com processos digitais que facilitam ambos os lados e que dificilmente irá retornar para o físico (JORNAL DE BRASÍLIA, 2021).

5. CONCLUSÃO

O objetivo geral desse trabalho foi demonstrar o comércio eletrônico no Brasil e no mundo e os impactos sofridos durante a pandemia do Covid-19. Deste modo, foi realizada uma pesquisa acerca do surgimento do e-commerce paralelamente com o desenvolvimento do comércio de modo a explicar que o comércio online é uma extensão do comércio físico.

O isolamento social contribuiu de diversas formas para a mudança de hábitos da população mundial, assim como gerar uma confiança nas compras virtuais. As compras por necessidade ou por consumismo, forçaram o rápido desenvolvimento do e-commerce para atender este público que estava recluso em casa. No primeiro mês de lockdown percebeu-se a evolução que com o passar dos meses continuou crescente.

Como supramencionado alguns estudos afirmam que o e-commerce já era uma tendência, mas em escala menor, a pandemia só acelerou o que levaria um tempo maior para se desenvolver e alcançar o patamar de 2020 e 2021.

Diversos comércios físicos fecharam, alguns migraram para o ramo digital e outros, infelizmente, não sobreviveram a crise econômica impulsionada pela pandemia e pelo lockdown. O comércio físico possui suas vantagens e desvantagens, assim como o online e por essa razão a melhor forma de se obter um comércio completo é utilizar as duas ferramentas, sendo um complemento da outra.

O período pós-covid é um grande desafio porque os consumidores estão com novos hábitos de consumo, alguns são passíveis de deixar de existir com o avanço da vacinação e reabertura do comércio e outros não. Para entender melhor o consumidor que foi modelado durante esse período, há estudos que mapeiam tendências e entendem melhor a iniciativa da compra para alcançar o público desejado.

7. REFERÊNCIAS

ALVARENGA, D. Com pandemia, comércio eletrônico tem salto em 2020 e dobra participação no varejo brasileiro. 2021. Fonte: G1: <https://g1.globo.com/economia/noticia/2021/02/26/com-pandemia-comercio-eletronico-tem-salto-em-2020-e-dobra-participacao-no-varejo-brasileiro.ghtml>. Acesso em 22 nov. 2021.

AMERICANAS MARKETPLACE. Consumidor do e-commerce: um retrato do brasileiro que compra pela internet. 2021. Fonte: Americanas Marketplace:

<https://blog.americanasmarketplace.com.br/2021/05/17/consumidor-do-e-commerce/>. Acesso em 14 nov. 2021.

ARAÚJO, J. As lojas físicas vão deixar de existir? 2021. Fonte: Geração Empreendedora: https://www.jornaldocomercio.com/_conteudo/ge2/noticias/2021/05/792988-as-lojas-fisicas-va-deixar-de-existir.html. Acesso em 29 out. 2021.

ARAÚJO, J. As principais tendências do e-commerce pós pandemia. 2021. Fonte: <https://www.the-future-of-commerce.com/2021/06/07/as-principais-tendencias-do-e-commerce-pos-pandemia/>. Acesso em 22 nov 2021.

BERNARDES, R. Vantagens e desvantagens de e-commerce e dropshipping: tudo para te ajudar a fazer sua escolha. 2020. Fonte: Apps E-commerce: <https://www.appsecommerce.com.br/post/vantagens-e-desvantagens-de-e-commerce-e-dropshipping>. Acesso em 19 jun. 2021.

CAUCHICK, P. Metodologia Científica para Engenharia. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2019.

CURADO, A. Comércio: conceito, onde surgiu, como se desenvolveu e atualidades. 2019. Fonte: Conhecimento Científico: <https://conhecimentocientifico.r7.com/comercio-conceito-onde-surgiu-como-se-desenvolveu-e-atualidades/>. Acesso em 22 de jun. 2021.

E-COMMERCE BRASIL. 51% dos consumidores pagariam mais caro para ter uma boa experiência, diz Reclame AQUI. 2020. Fonte: E-commerce Brasil: <https://www.ecommercebrasil.com.br/noticias/51-pagam-pela-experiencia/>. Acesso em 21 nov 2021.

ESTADÃO CONTEÚDO. E-commerce no Brasil perde força em julho após retomada do varejo físico. 2021. <https://exame.com/economia/e-commerce-no-brasil-perde-forca-em-julho-apos-retomada-do-varejo-fisico/>. Acesso em 21 nov 2021.

EUGÊNIO, M. Vantagens e desvantagens do comércio eletrônico. 2020. Fonte: D Loja Virtual: <https://www.dlojavirtual.com/e-commerce/comercio-eletronico-vantagens-e-desvantagens/>. Acesso em 22 jun. 2021.

EXAME. Comércio eletrônico vai redefinir, mas não acabar com varejo tradicional. 2020. Fonte: Exame Negócios: <https://exame.com/negocios/comercio-eletronico-vai-redefinir-mas-nao-acabar-com-varejo-tradicional/>. Acesso em 19 jun. 2021.

DUARTE, P. A importância do e-commerce para as empresas. 2020. Fonte: ONE Thousand Business Consulting: <https://onethousand.pt/e-commerce-importancia/>. Acesso em 25 maio 2021.

FILHO, JB. Mercado pós-Covid: tendências e inovações no e-commerce. 2021. Fonte: E-commerce Brasil: <https://www.ecommercebrasil.com.br/artigos/inovacoes-e-tendencias-e-commerce-pos-covid/>. Acesso em 21 nov 2021.

FREITAS, G. E-commerce brasileiro deve continuar crescendo em 2021. 2021. Fonte: <https://www.moveisdevalor.com.br/portal/e-commerce-brasileiro-deve-continuar-crescendo-em-2021>. Acesso em 14 nov. 2021.

HINTO. E-commerce: what is and how it works. 2020. Fonte: Hinto Newsletter: <https://www.hinto.com/en/blog/e-commerce-what-and-how-it-works>. Acesso em 04 maio 2021.

IVO, D. O que é e-commerce e como funciona? Guia completo das lojas virtuais que mais vendem. 2020. Fonte: Conversion: <https://www.conversion.com.br/blog/o-que-e-ecommerce/>. Acesso em 26 nov 2021.

JORNAL DE BRASÍLIA. Vendas digitais: o crescimento do e-commerce durante a pandemia. 2021. Fonte: Jornal de Brasília: <https://jornaldebrasilia.com.br/noticias/economia/vendas-digitais-o-crescimento-do-e-commerce-durante-a-pandemia/>. Acessos em 22 nov 2021.

JUSTE, F. 10 benefícios de se ter um e-commerce. 2021. Fonte: <https://www.jn2.com.br/beneficios-de-se-ter-um-e-commerce/>. Acesso em 21 nov 2021.

LATIN AMERICA BUSINESS STORIES. Brasileiros lideram mudança para o e-commerce em meio à pandemia, mostra pesquisa global de comportamento do consumidor. 2021. Fonte: LABS: <https://labsnews.com/pt-br/noticias/negocios/brasileiros-lideram-mudanca-para-o-e-commerce-em-meio-a-pandemia-mostra-pesquisa-global-de-comportamento-do-consumidor/>. Acesso em 22 nov 2021.

LEWGOY, J. Atraso na entrega ainda é principal problema em compra on-line. Veja o que fazer. 2020. Fonte: Valor Investe: <https://valorinveste.globo.com/blogs/julia-lewgoy/post/2020/11/atraso-na-entrega-ainda-e-principal-problema-em-compra-on-line-veja-o-que-fazer.ghtml>. Acesso em 21 nov 2021.

LIMEIRA, T. M.V. E-marketing. São Paulo: Saraiva, 2007.

MAGNANI, V. Físico e Digital: O futuro do comércio é “online to offline”. 2021. Fonte: Forbes: <https://forbes.com.br/forbes-tech/2021/10/fisico-e-digital-o-futuro-do-comercio-e-online-to-offline/>. Acesso em 21 nov 2021.

MARQUES, R. O que é e-commerce e quais suas vantagens? 2020. Fonte: IBC – Instituto Brasileiro de Coaching: <https://www.ibccoaching.com.br/portal/o-que-e-e-commerce-e-quais-suas-vantagens/>. Acesso em 31 maio 2021.

MAZETO, T. As 17 maiores vantagens de um e-commerce. Fonte: Escola de E-commerce: <https://www.escoladeecommerce.com/artigos/as-12-maiores-vantagens-de-um-e-commerce/>. Acesso em 21 maio 2021.

MARTINEZ, B. 52% do e-commerce no Brasil fatura até R\$ 250 mil, aponta PayPal. 2021. Fonte: Show Me Tech: <https://www.showmetech.com.br/maioria-e-commerce-no-brasil-fatura-250-mil/>. Acesso em 29 out. 2021.

MENDONÇA, H.G. E-commerce. Revista Inovação, Projetos e Tecnologias–IPTEC, v. 4, n. 2, p. 240-251, 2016. Disponível em: <https://periodicos.uninove.br/iptec/article/view/9361/4128>. Acesso em 19 jun. 2021.

MERCADO PAGO. 6 tendências do comércio eletrônico no Brasil. 2021. Fonte: Mercado Pago: <https://conteudo.mercadopago.com.br/tendencias-do-comercio-eletronico-no-brasil>. Acesso em 14 nov. 2021.

MORRISH, J. What is e-commerce? an introduction to the Industry. 2020. Fonte: FE International: <https://feinternational.com/blog/what-is-e-commerce-an-introduction-to-the-industry/>. Acesso em 04 maio 2021.

OLIVEIRA, D. Conheça os tipos de Comércio Eletrônico existentes. 2018. Fonte: Blog da Soften Sistemas: <https://blog.softensistemas.com.br/tipos-de-comercio-eletronico-existentis/>. Acesso em 13 jun. 2021.

OLIVEIRA, R. Comportamento do consumidor brasileiro é o que mais mudou na pandemia. 2021. Fonte: MIT Sloan Management Review Brasil:

<https://www.mitsloanreview.com.br/post/comportamento-do-consumidor-brasileiro-e-o-que-mais-mudou-na-pandemia>. Acesso em 24 nov 2021.

ORFÃO, E. A importância do e-commerce para as empresas. 2019. Fonte: IG Economia: <https://economia.ig.com.br/colunas/gestao-e-negocios-com-eduardo-orfao/2019-07-14/a-importancia-do-e-commerce-para-as-empresas.html>. Acesso em 21 maio 2021.

PALIS, A. Consumidor 2022: quem é e como mapear novos perfis. 2021. Fonte: E-commerce Brasil: <https://www.ecommercebrasil.com.br/artigos/consumidor-2022-quem-e-e-como-mapear-novos-perfis/>. Acesso em 14 nov 2021.

SANTOS, M. As vantagens e desvantagens do E-commerce. 2020. Fonte: E-commerce News: <https://ecommercenews.pt/as-vantagens-e-desvantagens-do-e-commerce/>. Acesso em 22 jun. 2021.

SCHNAIDER, A. E-commerce cresce 47%, maior alta em 20 anos. 2020. Fonte: Meio e Mensagem: <https://www.meioemensagem.com.br/home/marketing/2020/08/27/e-commerce-cresce-47-maior-alta-em-20-anos.html>. Acesso em 19 jun. 2021.

SILVA, S. M. Evolução histórica do comércio. 2019. Fonte: JusBrasil: <https://sanagatha.jusbrasil.com.br/artigos/674309992/evolucao-historica-do-comercio>. Acesso em 22 jun. 2021.

SILVEIRA, A. Crescimento do e-commerce na quarentena não é passageiro. 2021. Fonte: E-commerce Brasil: <https://www.ecommercebrasil.com.br/artigos/crescimento-do-e->

TERRA. Crescimento de até 30% do e-commerce durante pandemia deverá ser permanente. 2021. Fonte: Terra: <https://www.terra.com.br/noticias/dino/crescimento-de-ate-30-do-e-commerce-durante-pandemia-devera-ser-permanente,bab2507a94a777cbbc1ec4baa00d2a37izp2nlhe.html>. Acesso em 22 nov 2021.

TURCHI, S. R. Estratégias de marketing digital e e-commerce. 2ª ed. São Paulo: Atlas, 2019.

VILELA, L. Brasil está na lista dos 10 países com maior crescimento de e-commerce. 2021. Fonte: Consumidor Moderno: <https://www.consumidormoderno.com.br/2021/07/05/brasil-e-commerce-top-dez/>. Acesso em 11 nov. 2021.

WGSN. Consumidor do future 2022. 2021. Fonte: Worth Global Style Network: <https://www.wgsn.com/wp-content/uploads/el-consumidor-do-futuro-2022-WGSN-pt.pdf>. Acesso em 14 nov. 2021.

WINK, M. E-commerce no Brasil: dados atuais importantes para o mercado. 2021. Fonte: Simplo: <https://simplo7.com.br/loja-virtual/e-commerce-no-brasil-qual-e-o-tamanho-e-como-esta-o-mercado/>. Acesso em 11 nov. 2021.

Capítulo 2



10.37423/220906608

ANÁLISE EPIDEMIOLÓGICA EM 10 ANOS DE TUMOR DE WILMS NA INFÂNCIA NA CIDADE DE GOIÂNIA/GOIÁS

Maria Fernanda de Sene Lima

Pontifícia Universidade Católica de Goiás

Antonio Márcio Teodoro Cordeiro Silva

Pontifícia Universidade Católica de Goiás



Resumo: Anualmente, mais de 160.000 crianças são diagnosticadas com câncer em todo o mundo, sendo esse, a principal causa de óbitos infanto-juvenis por doença. O tumor de Wilms (TW) é o câncer renal mais comum em crianças (95%), resultante de uma falha no desenvolvimento celular durante a formação glomerular do rim. O prognóstico positivo depende do estadiamento da doença, enquanto o tratamento é variável. No Brasil, estudos epidemiológicos sobre o TW são escassos, e desta forma, esse trabalho objetiva traçar um panorama por meio da análise de prontuários arquivados e dados do Registro de Câncer de Base Populacional da Associação de Combate ao Câncer em Goiás, no período de 1999 a 2009. Dos 407 casos analisados, 31 foram de TW. A média de idade dos pacientes foi de 2,8 anos (0,25 – 12 anos) e 58,1% eram do sexo masculino, com etnia predominantemente parda (54,8%). Foi realizada a estratificação dos pacientes quanto ao tratamento e a ocorrência de metástases. A quimioterapia foi a intervenção terapêutica mais comum nos pacientes (83,9%), seguida de cirurgias (51,6%) e radioterapia (32,3%). Quanto as metástases, 25,8% foram à distância, e 3,2% linfonodal. Aproximadamente 51,6% de todos os pacientes com TW vieram a óbito. Assim, conclui-se que a distribuição e características da população observada não demonstraram semelhança completa aos dados de outros estudos epidemiológicos de TW.

Palavras-chave: Epidemiologia, Câncer infantil, Tumor de Wilms.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o câncer é considerado um problema de saúde pública mundial (OMS, 2020). Tal fato deve-se a, aproximadamente, 18,1 milhões de novos casos e 9,6 milhões de óbitos, no ano de 2018, em todo o mundo (IARC, 2020). De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2020), estima-se que a patologia acometa entre 29 e 37 milhões de pessoas, até 2040. Calcula-se um aumento médio de 60% de indivíduos com algum tipo de tumor maligno.

O câncer infantil não se distancia dessa realidade epidemiológica. Aproximadamente, 300.000 crianças entre 0 e 19 anos são diagnosticadas com câncer por ano (STELIAROVA- FOUCHER et al., 2017). O câncer pediátrico representa entre 0,5% e 4,6% de todos os cânceres (WHO, 2020). Desconsiderando as causas externas, como acidentes e violência, o câncer passa a ser a principal causa de óbitos infantil (STELIAROVA-FOUCHER et al., 2017).

Segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA, 2020), o câncer infantil afeta, principalmente, as células sanguíneas e os tecidos de sustentação, sendo que as neoplasias mais frequentes, na infância, são: as leucemias, os tumores do sistema nervoso central e os linfomas. Porém, tumores sólidos abdominais, com destaque, neste estudo, para o tumor de Wilms, entram nessa estimativa com porcentagem de incidência próxima a dos linfomas (HOSPITAL A.C.CAMARGO, 2020).

O tumor de Wilms é a neoplasia maligna renal mais comum em crianças e surge por meio de falha no desenvolvimento de algumas células durante o amadurecimento para a formação glomerular dos rins (XIE et al., 2019). Estima-se que a faixa etária, mais comum, para o aparecimento do tumor de Wilms, é de 3 a 5 anos de idade, com predomínio no sexo feminino, e na etnia negra. Normalmente, o aparecimento ocorre em apenas um rim, mas em 5% dos casos pode ocorrer de forma bilateral, havendo comprometimento dos dois rins (LESLIE; SAJJAD; MURPHY, 2019).

Por meio de estudos clínicos randomizados, feitos por grupos e instituições, como o National Wilms' Tumor Study Group (NWTSG) e o International Society of Pediatric Oncology (SIOP) (HOSPITAL A.C.CAMARGO, 2020), os índices de cura são altos, podendo chegar a 88%, contudo, nos estágios mais avançados, a mortalidade pode chegar a 50%. O tratamento de tumor de Wilms é feito por quimioterapia, retirada completa ou parcial do tumor, podendo ocorrer concomitantemente à retirada do rim acometido, e, dependendo do estágio da doença, há indicação para radioterapia (LESLIE; SAJJAD; MURPHY, 2019).

Não obstante, nota-se que é de grande valor epidemiológico a análise da evolução prognóstica desta doença em Goiânia/GO. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo descrever aspectos epidemiológicos do tumor de Wilms dentre todos os cânceres infantis analisados entre 1999 e 2009, em um hospital de referência para o tratamento de câncer, em Goiânia, Goiás.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Trata-se de estudo epidemiológico, retrospectivo, de pacientes diagnosticados com qualquer tipo de câncer na faixa etária entre 0 (zero) a 19 (dezenove) anos incompletos, no período de 1999 a 2009.

Para isso, as informações foram coletadas, por meio do acesso ao banco de dados do Registro de Câncer de Base Populacional, de um hospital de referência no tratamento de câncer em Goiânia, Goiás. Quando necessário, os casos que também faziam parte do Registro de Câncer de Base Hospitalar foram avaliados, mediante análise de prontuário.

As informações necessárias para a realização do presente estudo foram: idade, data do diagnóstico, data de óbito (se houvesse), qual o tipo de tratamento realizado e presença ou não de metástases. Os dados referentes aos tumores de cada caso foram caracterizados segundo a CID-O (Classificação Internacional das Doenças para Oncologia), morfologia, topologia e o tipo de tratamento.

Os dados foram tabulados em planilhas, visando os cálculos estatísticos. Foi realizada estatística descritiva, com cálculo das frequências, absoluta e relativa percentual, média e amplitude. O presente estudo foi planejado e executado de acordo com as diretrizes da Resolução 466/12, do Conselho Nacional de Saúde, após ser submetido a um Comitê de Ética em Pesquisa e receber aprovação (CAAE: 00518912.6.0000.0037).

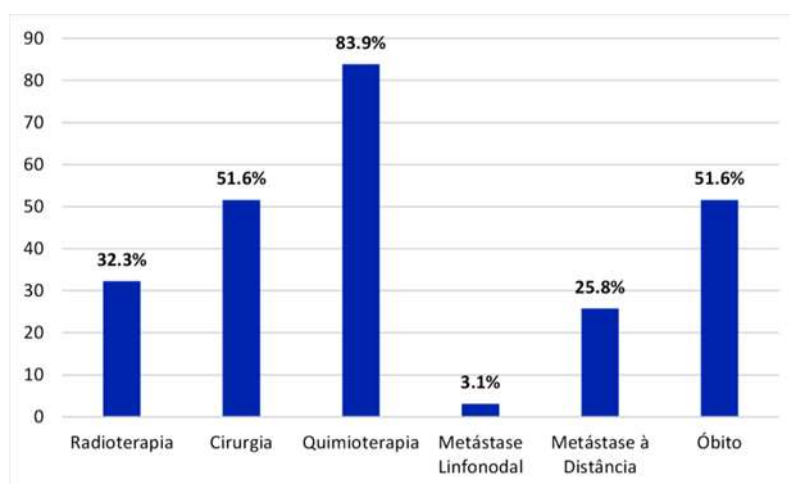
3 RESULTADOS

Entre os anos de 1999 e 2009, foram identificados 659 casos elegíveis ao estudo. Destes, 407 prontuários foram localizados pelo Registro de Câncer de Base Hospitalar, e, assim, analisados. Dentre todas as neoplasias analisadas, um total de 31 casos era de tumor de Wilms, contabilizando, portanto, 7,6% dos casos. A média das idades foi de 2,8 (0,3 – 12) anos de idade e houve predomínio da doença no sexo masculino (58,0%). Em relação à etnia destes pacientes, foram caracterizados como sendo: 55,0% parda e 45,0% branca.

Os pacientes foram estratificados quanto ao tratamento realizado: a quimioterapia (83,9%) foi a modalidade terapêutica mais frequente, seguida da intervenção cirúrgica e, finalmente, da

radioterapia. Adicionalmente, quando à evolução, percebeu-se que a maioria evoluiu para o óbito (51,6%), seguida de metástase à distância e, finalmente, metástase linfonodal (Figura 1).

Figura 1. Frequência percentual do total de casos de câncer da infância estratificados por tipo de tratamento, metástase e óbito. Goiânia, Goiás.



4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os casos de tumor de Wilms totalizaram 7,6% de todas as neoplasias malignas da infância levantadas no período de 1999 e 2009. Este achado mostrou-se superior ao previsto pela American Cancer Society, de 5% (AMERICAN CANCER SOCIETY, 2020). Ressaltando ainda que todos os casos de tumores renais observados foram confirmados como tumor de Wilms, estando, assim, também superior ao índice de 90% da literatura (CUNNINGHAM et al., 2020).

Para os demais dados, no Brasil, as bases populacionais são poucas e não estão bem estabelecidas para essa malignidade, porém segundo o Grupo Cooperativo Brasileiro para o Tratamento do Tumor de Wilms (GCBTTW), os índices epidemiológicos seguem próximos aos dados americanos, nas variáveis idade e sexo. Desta forma, a média da idade de 2,8 anos encontra-se abaixo dos 5 anos esperados e a prevalência discreta do sexo masculino/feminino (1,4) destoa da distribuição semelhante prevista (STELIAROVA-FOUCHER et al., 2017).

Não foi observado nenhum caso de tumor de Wilms na etnia negra, embora, segundo a literatura, este é um fator de risco importante no surgimento da doença (LESLIE; SAJJAD; MURPHY, 2019). Contudo, a etnia parda teve predomínio sobre a branca na razão de 1,2.

Quanto ao tratamento, não há consenso entre SIOP e NWTSG (LESLIE; SAJJAD; MURPHY, 2019). Nas crianças tratadas no hospital onde nossos dados foram coletados, 83,9% foram submetidas a sessões de quimioterapia e 32,3% à radioterapia. No presente estudo, não foi possível avaliar a distribuição dos tumores em seus estágios (I, II, III e IV), porém mais da metade dos casos foi submetida a algum procedimento cirúrgico (51,6%) e as metástases à distância (25,8%) e linfonodal (3,2%) estiveram presentes, sinalizando gravidade. A mortalidade, neste levantamento, traduziu-se em 51,6%, o que inicia um alerta para novas pesquisas, haja vista que a cura pode chegar a índices de 88%, segundo estudo (SMITH et al., 2014).

Conclui-se, portanto, que o presente estudo embora confirme a baixa incidência desta neoplasia em comparativo às leucemias e aos tumores do sistema nervoso central (WHO, 2020), sinaliza também que o tumor de Wilms possui grande importância devido à alta taxa de óbitos, mesmo estando em centro de referência nacional de tratamento ao câncer.

Logo, auxiliar e estimular estudos ainda mais detalhados, sobre o tumor de Wilms, também foi um intuito desta pesquisa, pois os panoramas epidemiológicos, nacional e regional, desta doença, ainda são bastante obscuros, os resultados são divergentes e as análises ainda são feitas em comparação com estudos de populações internacionais. As instituições nacionais ainda têm dúvidas sobre qual protocolo prosseguir e a letalidade, aqui levantada, demonstra a necessidade de criteriosa investigação.

Diante disso, prevê-se assim a necessidade de melhora na capacitação da equipe multidisciplinar (médico da atenção primária, oncologista, pediatra, cirurgião, radioterapeuta e assistentes sociais e demais profissionais), colaborando para o diagnóstico precoce, com melhores possibilidades tratamento, cura e reabilitação da criança.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio e o incentivo da Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa da Pontifícia Universidade Católica de Goiás (PUC-Goiás), Departamento de Medicina da PUC-Goiás e Hospital Araújo Jorge (HAJ) da Associação de Combate ao Câncer em Goiás (ACCG).

REFERÊNCIAS

AMERICAN CANCER SOCIETY. Key statistics for Wilms Tumors. Disponível em:

<https://www.cancer.org/cancer/wilms-tumor/about/key-statistics.html>. Acesso 10 set 2020.

CUNNINGHAM, Megan E. et al. Global Disparities in Wilms Tumor. *Journal of Surgical Research*, v. 247, p. 34-51, 2020.

HOSPITAL A.C.CAMARGO. Tumor de Wilms. Câncer Infantil. Pacientes e Tudo sobre o Câncer. Hospital A.C. Camargo. Disponível em: <https://www.accamargo.org.br/sobre-o-cancer/tipos-de-cancer/wilms>. Acesso 10 set 2020.

INCA/MINISTÉRIO DA SAÚDE/BRASIL. Instituto Nacional de Câncer. Câncer Infantojuvenil. 2011. Disponível em: <https://www.inca.gov.br/tipos-de-cancer/cancer-infantojuvenil>. Acesso 10 set 2020

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Cancer tomorrow. Disponível em: <https://gco.iarc.fr/tomorrow/home>. Acesso 11 set 2020.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Global Cancer Observatory Database. Disponível em: <https://www.who.int/cancer/PRGlobocanFinal.pdf>. Acesso 10 set 2020.

LESLIE, Stephen W.; SAJJAD, Hussain; MURPHY, Patrick B. Wilms Tumor (Nephroblastoma). 2019.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). Disponível em:

<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/es/>. Acesso 10 set 2020.

SMITH, Malcolm A. et al. Declining childhood and adolescent cancer mortality. *Cancer*, v. 120, n. 16, p. 2497-2506, 2014.

STELIAROVA-FOUCHER, Eva et al. International incidence of childhood cancer, 2001–10: a population-based registry study. *The Lancet Oncology*, v. 18, n. 6, p. 719-731, 2017.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Cancer. International Childhood Cancer Day: Questions & Answers. Disponível em: https://www.who.int/cancer/media/news/Childhood_cancer_day/en/. Acesso 10 set 2020.

XIE, Wenli et al. Physiological functions of Wilms' tumor 1-associating protein and its role in tumorigenesis. *Journal of cellular biochemistry*, v. 120, n. 7, p. 10884-10892, 2019.

Capítulo 3



10.37423/220906617

THERMOCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION OF THE STEAM REFORMING OF METHANE IN A PACKED BED MEMBRANE REFORMER: MATHEMATICAL MODELLING AND COMPUTER SIMULATION

Jornandes Dias da Silva

Universidade de Pernambuco - UPE

Daniel Ribeiro Dessaune

Universidade de Pernambuco - UPE



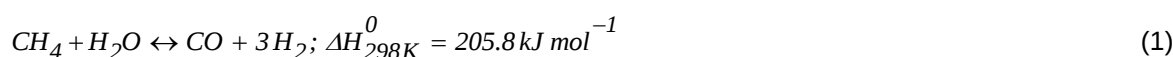
Abstract: This paper presents an one-dimensional isothermal modelling for a CFBMR (H_2 permeable). The work has been developed to simulate the SRM to produce H_2 . The dynamic simulation for molar flow rates of H_2 was analyzed in the permeation side and shell side zones at different temperatures at the exit of the proposed system. The model has allowed the validation for the conversion of CH_4 by comparing of optimized values. Additionally, the molar flow rates for chemical species CH_4 , H_2O , H_2 , CO and CO_2 were analyzed along of the CFBMR (permeation side and shell side) at different times.

Keywords: Hydrogen, Thermochemical, Modelling, Steam Reforming.

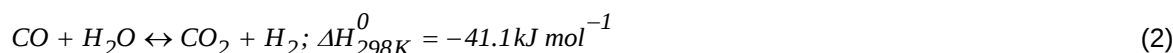
1. INTRODUCTION

Hydrogen is widely used as an important chemical feedstock and it is also regarded as a promising future clean fuel. Currently, many chemical, petrochemical and petroleum refining industries and well perceived as a pollution-free primary energy carrier for future transportation fuel as well as electricity generation. The steam reforming of methane (SRM) is the primary hydrogen production route on industrial scale. Methane (CH₄) is the main component of conventional natural gas (NG) which can also be obtained from associated gas, stranded NG and shale gas. It was previously determined that three reactions are predominant (Xu and Froment, 1989), the (SRM), water gas shift (WGS) and overall steam reforming of methane (OSRM).

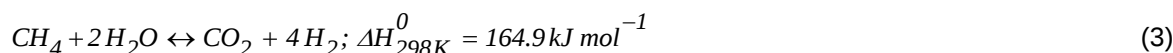
- Reaction of the SRM;



- Reaction of the WGS;



- Reaction of the OSRM.



The steam reforming process of methane (SRPM) for the hydrogen production can be studied using various reactor configurations such as fixed be reactors, fluidized bed reactors and membrane reactors (fixed bed membrane reactors or fluidized bed membrane reactors). The use of a permeable membrane reactor offers the potential for a compact unit in combining both the reaction and separation in a simple unit. Several studies have been carried out over SRPM for separating H₂ from a reaction mixture using Pd-based membrane reactors. The most of these researches have been experimentally and numerically investigated to produce H₂ at high temperature. The main focus of the experimental studies was to develop the robust catalysts which are resistant to carbon deposition. The numerical works have been used to simulate the hydrogen production using Pd-based membrane in a packed bed membrane reformer.

The catalytic fixed bed membrane reactors (CFBMRs) can significantly improve the production of thermodynamically limited reactions. Hydrogen-selective membranes permit hydrogen produced by reactions to escape under the influence of the difference in the hydrogen partial pressures to the permeate side where an inert gas such as nitrogen can be used to purge hydrogen. This type reactor

is promising for thermodynamically limited reactions such as steam reforming. In this CFBMRs, the effect of the interphase transport by considering diffusion inside the catalyst pellets on both sides of the coupled CFBMR. The Fickian diffusion model has been used for the reactants for assuming the diffusion process through a stagnant bulk phase with the diffusivities of components in the reacting mixture along the radial direction inside catalyst pellets.

The commercial hydrogen separation by metallic membranes is mainly focused on palladium alloys. Palladium (Pd) membranes have been proposed for application in hydrogen separation for many years due to their exclusive selectivity for hydrogen. Pd is known to be highly soluble for hydrogen and it can tolerate hydrocarbon containing streams. Pd-based membranes also put forward the possibility of hydrogen separation at high temperature aiming at combining a separation process with a chemical reaction in one unit. Membrane application in the chemical, petrochemical and petroleum industries for separation and reaction processes were recently reviewed.

The objective of this study is to theoretically investigate the SRM to produce H_2 (permeation side and shell side) in the CFBMR at different temperatures at the exit of the system in study

2. MATERIALS AND METHODS

A conceptual schematic of the integrated CFBMR was developed to investigate the SRM according to the Figure 1. The inner is the tube is the supported membrane and the outer one is the non-permeable shell. The catalyst ($Ni/\gamma-Al_2O_3$) is packed in the shell side where the reactants (methane and steam) are introduced. The sweep gas (nitrogen or steam) is fed into the tube side in the co-current flow mode. In this system, three reforming reactions occur in the non-permeable shell by producing light gases (H_2 , CO and CO_2).

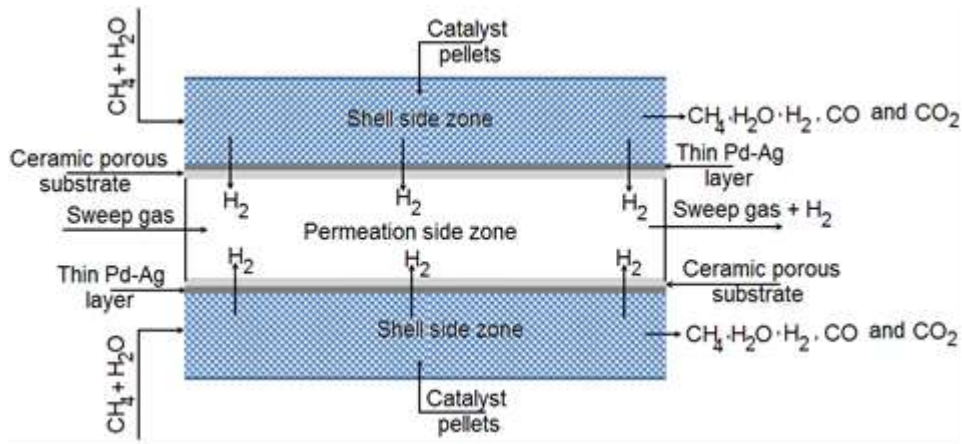


Figure 1 Schematic representation of the CFBMR for the SRM.

2.1 KINETIC MECHANISM

The kinetic models treat the mechanism, rates of chemical reactions and the resulting concentrations of species at any point in time and space of a CFBMR. These models are generally related to specific processes, providing important considerations for relating to the mechanisms of reactions and ways to increase the rate of a reaction or process. The process discussed here has involved the main reactions of SRM. In normal operation, the reaction (1) is the SRM, the reaction (2) shows water-gas shift and the reaction (3) presents the overall SRM. Reactions (1), (2), and (3) are reversible (equilibrium). Thermodynamically, reactions (1) and (3) are strongly endothermic. On the other hand, the reaction (2) is exothermic. Components of reactions (1), (2) and (3) are defined like methane (CH₄), water (H₂O), carbon monoxide (CO), hydrogen (H₂) and carbon dioxide (CO₂). The stoichiometric coefficients of components were presented in Table 1 below.

Table 1: Stoichiometric coefficients σ_{ij} for components of reactions

Reactions	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂	CO ₂
1	-1	-1	+1	+3	0
2	0	-1	-1	+1	+1
3	-1	-2	0	+4	+1

2.2. KINETIC MODELLING

The kinetic mathematical model applied here considers only three homogeneous reactions (1), (2) and (3) according to Langmuir-Hinshelwood concept (Xu and Froment, 1989).

$$R_1 = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq,1}} \right)}{\left(1 + \frac{F_{H_2O}^{in}}{F_{CH_4}^{in}} + \frac{F_{H_2}^{in}}{F_{CH_4}^{in}} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2}$$

(4)

$$R_2 = \frac{\frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq,2}} \right)}{\left(1 + \frac{F_{H_2O}^{in}}{F_{CH_4}^{in}} + \frac{F_{H_2}^{in}}{F_{CH_4}^{in}} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2}$$

(5)

$$R_3 = \frac{\frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{eq,3}} \right)}{\left(1 + \frac{F_{H_2O}^{in}}{F_{CH_4}^{in}} + \frac{F_{H_2}^{in}}{F_{CH_4}^{in}} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad (6)$$

Where R_j (j = SRM, WGS, and OSRM) are the rates of reactions (1)-(3). The reaction rate coefficients (k_j , j = SRM, WGS and OSRM) and the adsorption constants of gases (K_{CH_4} , K_{H_2O} , K_{H_2} , and K_{CO}) have an Arrhenius type dependence with temperature. On the other hand, P_i (i = CH_4 , H_2O , CO , H_2 and CO_2) are the partial pressures of the respective components within the catalyst. The Arrhenius expressions for the reaction rate coefficients, adsorption constants for the components CH_4 , H_2O , H_2 and CO and the equilibrium constants are listed below and can be reported by Xu and Froment (1989).

- Arrhenius expressions;

$$k_1 = 9.490 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{28.879 K}{T_s}\right), \frac{kmol kPa^{0.5}}{kg h} \quad (7a)$$

$$k_2 = 4.390 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8074.3 K}{T_s}\right), \frac{kmol kPa^{0.5}}{kg h} \quad (7b)$$

$$k_3 = 2.290 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{29.336 K}{T_s}\right), \frac{kmol kPa^{0.5}}{kg h} \quad (7c)$$

- Adsorption coefficient constants;

$$K_{CH_4} = 6.650 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{4604.20 K}{T_s}\right), kPa^{-1} \quad (8a)$$

$$K_{H_2O} = 1.770 \times 10^3 \exp\left(-\frac{10666.35 K}{T_s}\right), kPa^{-1} \quad (8b)$$

$$K_{H_2} = 6.120 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{9971.13 K}{T_s}\right), kPa^{-1} \quad (8c)$$

$$K_{CO} = 8.230 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{8497.71 K}{T_s}\right), kPa^{-1} \quad (8d)$$

- Equilibrium constants.

$$K_{eq,1} = 10266.76 \exp\left(-\frac{26.830 K}{T_s} + 30.11\right), kPa^2 \quad (9a)$$

$$K_{eq,2} = \exp\left(\frac{4400 K}{T_s} - 4.063\right), kPa^2 \quad (9b)$$

$$K_{eq,3} = \left\{ 10266.76 \exp\left(-\frac{26.830 K}{T_s} + 30.11\right) \exp\left(\frac{4400 K}{T_s} - 4.063\right) \right\}, kPa^2 \quad (9c)$$

The net rates for each component (consumption and formation) type of reactions (1), (2) and (3) have been obtained by using the following equation (Oliveira and Silva, 2012).

$$r_i = \sum_{j=1}^n \sigma_{ij} R_j \quad (10)$$

Where r_i are the net rates of that species (i) in reactions (R_j), σ_{ij} are the stoichiometric coefficients of species and R_j are the reaction (1), (2) and (3) rates.

The effectiveness factors (η_i) are used to account for the intraparticle transport limitation. Thus, the Equation (10) was rewritten as given below.

$$r_i = \sum_{j=1}^n \eta_j \sigma_{ij} R_j \quad (11)$$

The Equation (11) can be used to obtain r_{CH_4} , r_{H_2O} , r_{H_2} , r_{CO} and r_{CO_2} . The details of these net rates have given by Oliveira and Silva (2012).

2.3 MATHEMATICAL MODELLING OF THE MEMBRANE REFORMER

The mathematical modelling and computer simulation for the CFBMR are in continuous development aiming to improve the knowledge of the phenomenological processes for this simple unit (combining both the reaction and separation). According to its applications, the CFBMRs are applied in the chemical, petrochemical and oil refining industries. For this work, an one-dimensional mathematical model without axial dispersion taking into account diffusional limitations in the solid porous network was developed. This model has been projected like isothermal dynamic pseudo-homogeneous model. The mass balance equations are given by the following partial differential equation system.

2.3.1 BALANCE EQUATIONS FOR THE SHELL SIDE

The differential balances of the molar flow rates (F_i) for the model components i (i = CH₄, H₂O, H₂, CO and CO₂) in the reaction side (shell side) are given as follows.

$$\frac{u_s}{g} \frac{\partial F_i}{\partial t} + \frac{4\tau Q_g}{4d_{shell}^2} \frac{\partial F_i}{\partial z} = \pi R_{Shell}^2 \rho_s L \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \sum_{j=1}^3 \eta_j \sigma_{ij} R_j - 2\pi R_{Shell} J_i^S; \text{ when } i \neq H_2, \text{ thus } J_{i \neq H_2}^S = 0 \quad (12a)$$

– The initial and boundary conditions for the Equation (12a) are given as:

$$F_i|_{t=0} = F_{i,0}; \text{ for all } z; F_i|_{t=0} = F_{i,0} \text{ for reactants and } F_i|_{t=0} = 0 \text{ for products} \quad (12b)$$

$$F_i|_{z=0^+} = F_{i,Ent.} ; \text{ for } t \geq 0 \quad (12c)$$

$$\left. \frac{\partial F_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 ; \text{ for } t \geq 0 \quad (12d)$$

2.3.2 BALANCE EQUATION FOR THE PERMEATION SIDE

The mass balance equation for the molar flow rate (F_{H_2}) of H_2 in the permeation side zone (inner tube of CFBMR) is written as follows:

$$\frac{u_s}{g} \frac{\partial F_{H_2}}{\partial t} + \frac{4\tau Q_g}{4d_{innertube}^2} \frac{\partial F_{H_2}}{\partial z} = 1.0061 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{767.38}{T}\right) \left(\frac{A}{\delta}\right) \left[\left(P_{H_2}^s\right)^{0.5} - \left(P_{H_2}^t\right)^{0.5} \right] \quad (13a)$$

– The initial and boundary conditions for the Equation (13a) are given as:

$$F_{H_2}|_{t=0} = 0 ; \text{ for all } z \quad (13b)$$

$$F_{H_2}|_{z=0^+} = F_{H_2,Ent.} ; \text{ for } t \geq 0 \quad (13c)$$

$$\left. \frac{\partial F_{H_2}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 ; \text{ for } t \geq 0 \quad (13d)$$

2.3.3 SOLUTION OF THE MODEL EQUATIONS

The Laplace transform methodology was applied for changing the set of the partial differential equations (PDFs) into a set of ordinary differential equations (EDOs). Then, the new set of EDOs has been integrated by a subroutine based on the Runge-Kutta Gill with automatic step size and double precision to ensure accuracy (Silva and Oliveira, 2013).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The mathematical modelling was developed to analyze the molar flow rates of chemical species (CH_4 , H_2O , H_2 , CO and CO_2) on the shell side zone as well as the molar flow rate of H_2 into the permeation side zone. The proposed model for this work has been used to relate the evolution of the molar flow rates over space (z) along the CFBMR (shell side zone and permeation side zone). For this simulation, the computational code was fed with parameters shown in Table 2 as follows.

Table 3: Parameters for the modelling involved in steam reforming of methane.

Categories	Properties	Nu. values	References
Oper. conditions	Shell side feed inlet temp., T_{shell} (K)	800	Ji et al., (2003)
	Per. side feed inlet temp., $T_{per.}$ (K)	800	Ji et al., (2003)
	Shell side pressure P_{shell} , (kPa)	1250	Ji et al., (2003)
	Permeation side pressure, (kPa)	300	Ji et al., (2003)
Feed compositions	Inlet flow rate of CH_4 , F_{CH_4} (kmol s^{-1})	2.5×10^{-6}	Ji et al., (2003)
	Inlet flow rate of H_2O , F_{H_2O} (kmol s^{-1})	3.5×10^{-6}	Ji et al., (2003)
	Inlet flow rate of H_2 , F_{H_2} (kmol s^{-1})	0	Ji et al., (2003)
	Inlet flow rate of CO , F_{CO} (kmol s^{-1})	0	Ji et al., (2003)
	Inlet flow rate of CO_2 , F_{CO_2} (kmol s^{-1})	0	Ji et al., (2003)
	CH_4/H_2O ratio	2.5	Ji et al., (2003)
	Inlet partial pres. of CH_4 , p_{CH_4} (kPa)	5.46	Pantoleontos et al.,(2012)
	Inlet partial pres. of H_2O , p_{H_2O} (kPa)	18.34	Pantoleontos et al.,(2012)
	Inlet partial pres. of H_2 , p_{H_2} (kPa)	0.68	Pantoleontos et al.,(2012)
	Inlet partial pres. of CO , p_{co} (kPa)	0.00	Pantoleontos et al.,(2012)
	Inlet partial pres. of CO_2 , p_{CO_2} (kPa)	0.31	Pantoleontos et al.,(2012)
Gas solid	Porosity of catalyst bed, ϵ_b (-)	0.43	Ji et al., (2003)
	Catalyst density, ρ_B (kg m^{-3})	2100	Ji et al., (2003)
	Effect. Factors (η_i) for Eqs. 1, 2, 3	0.07, 0.07, 0.57	Xu and Froment, (1989)
	Shell side radius, R_{shell} (m)	3.00×10^{-3}	Ji et al., (2003)
	Thickness of dense membrane, δ (m)	5.0×10^{-5}	Ji et al., (2003)

3.1 VALIDATION AND SIMULATION

Figure (2a) shows a validation before simulating the CFBMR, the main program which is used to simulate the conventional CFBMR has been checked with data of the literature. The simulation results for conversion of CH_4 and data for different authors were validated by comparison (Tong and Matsumura, 2006). Figure (2b) reports the profiles of CH_4 , H_2O , H_2 , CO and CO_2 versus the space variable along the CFBMR (shell side zone).

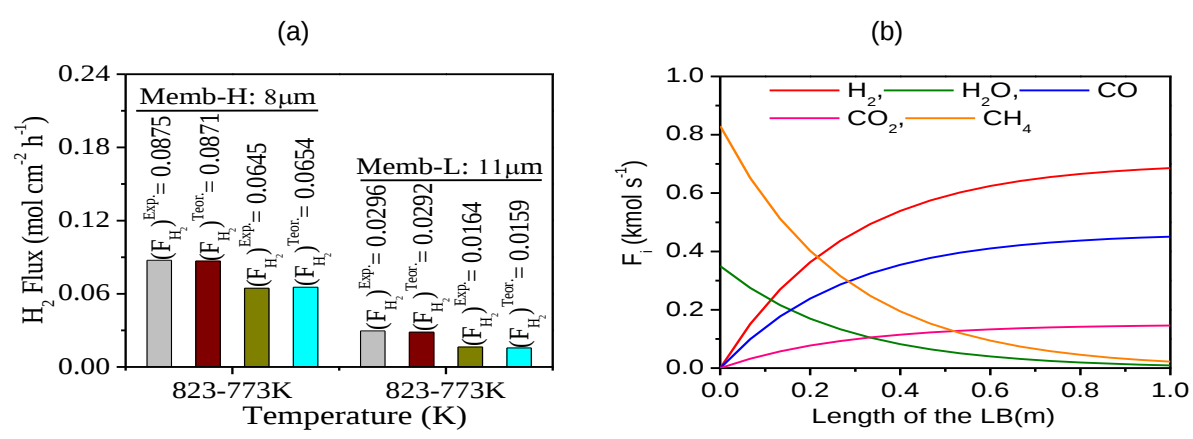


Figure 2: (a) Validation of the model, (b) Profiles of chemical species (CH₄, H₂O, H₂, CO and CO₂) along the CFBMR

3.2 EVOLUTION OF THE MOLAR FLOW RATES IN PERMEATION REGION

Figure (c) shows the evolution of the molar flow rates in the permeation side and shell side zones versus the time variable at the exit of the CFBMR. Figure (d) presents the evolutions of the molar flow rates of H₂ at different temperatures (1250K, 1150K and 950K) in the permeation side and shell side zones.

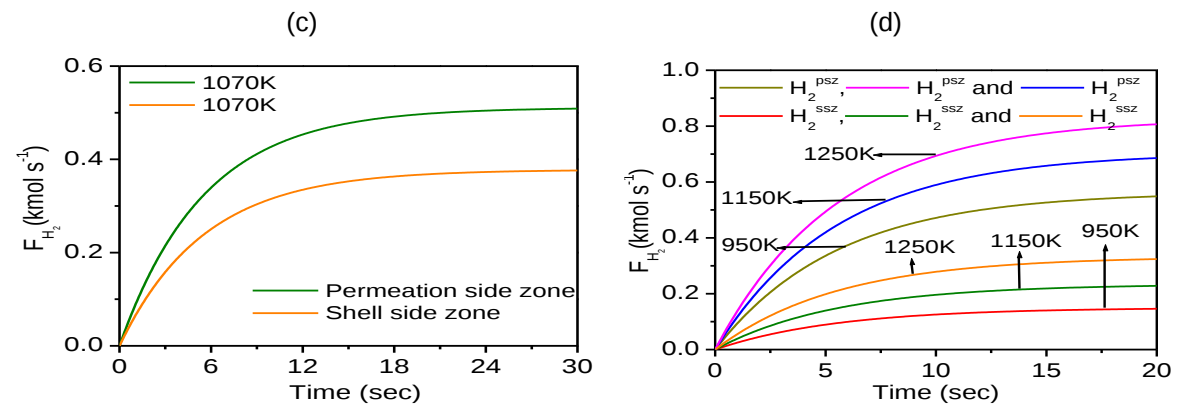


Figure 3: (c) Evolutions of molar flow rates in the permeation side and shell side zones and (d) Evolutions of molar flow rates in the permeation side and shell side zones at different temperatures.

3. CONCLUSIONS

Conducted in the context of reforming of the line of chemical components, this research will resort numerical methodology in order to carry out the process development in an isothermal catalytic membrane reactor dynamics of fixed bed. In conditions allowed for this research, the method of Runge-Kutta Gill was used to predict the model components (CH₄, H₂O, H₂, CO and CO₂). The

development of computer code to process and analyze the behavior of the variables in this research allowed the lead the following conclusions:

- The validation confirmed by comparing which the results of this research and the results obtained by different authors are good agreement;
- Consumption and production have shown the profiles of chemical species (CH_4 , H_2O , H_2 , CO and CO_2) along the CFBMR;
- The molar flow rates of H_2 at 1070K shown an evolution with the time. Once, The amount of H_2 is most in the permeation side zone than in the shell side zone;
- The molar flow rates of H_2 at different temperatures (1250K, 1150K and 950K) have shown a evolution with the time. Once, the amount of H_2 is most in the permeation side zone than in the shell side zone.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors of this paper would like to thank CNPQ (National Council of Scientific and Technological Development) for the financial support given. (Process 48354/2017/Project/Title: Computer Modeling and Simulation for the Development of the technology of a Gasification Plant in Combined Cycle for the Generation of Electric Energy./Edict CNPq 15/2017 - Universal).

REFERENCES

- Ji P., Van Der Kooi H.J., De Swaan Arons J., 2003, Simulation and thermodynamic of an integrated process with H₂ membrane CPO reactor for pure H₂ production, 58, 3901-3911.
- Oliveira C. C. B., Silva J. D., 2012, Dynamic modelling of the gasification region of a bubbling fluidized bed gasifier, Chemical Engineering Transactions, 29, 841-846. doi: 10.3303/CET1229141.
- Pantoleontos G., Kikkinides, E. S., Georgiadis, M.C., 2012, A heterogeneous dynamic model for the simulation and optimisation of the steam methane reforming reactor, 37, 16346 - 16358.
- Silva J. D., Oliveira C. C. B., 2013, Mathematical modelling for the adsorption process CO₂ in nanopores of catalytic particles in a fixed bed reactor using numeral Laplace transform, Chemical Engineering Transactions, 35, 829-835, doi: 10.3303/CET1335138.
- Tong, J. and Matsumura, Y., 2006, Pure hydrogen production by methane steam reforming with hydrogen-permeable membrane reactor, Catalysis Today, 111, 147-152.
- Xu J, Froment G. F., 1989, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, Aiche Journal, 35, 88-96.

Capítulo 4



10.37423/220906618

COMPUTER SIMULATION OF A MONOLAYER ENZYMATIC AMPEROMETRIC BIOSENSOR: AN APPLICATION OF THE FINITE DIFFERENCE METHOD (FDM) APPROACH

Jornandes Dias da Silva

Universidade de Pernambuco - UPE

Daniel Ribeiro Dessaune

Universidade de Pernambuco - UPE



Abstract: Biosensors are a class of sensors aimed at carrying out measurements involving organic substances. These sensors have many advantages for use, ranging from miniaturization to portability of the equipment, thus enabling their use in an easy way and in a very wide range of locations. This work has the focus of evaluating the functioning of a monolayer enzymatic amperometric biosensor through a process of mathematical modeling of its working principle from Partial Differential Equations (PDEs) and the boundary/initial conditions that govern and characterize this type of equipment, the systems of equations created were solved based on the Finite Difference Method (FDM) techniques and with the aid of a computer code to provide the solution for the evaluated system. Finally, tests were simulated to evaluate the impacts that each factor plays on the system response, sensitivity tests were performed for each of its parameters, by means of a monolayer enzymatic amperometric biosensor. With the results, it was possible to observe the great impacts that factors such as the maximum enzymatic rate (V_{MAX}), the enzymatic layer thickness (d) and the initial concentration of the substrate (S_0) have on the system response, which are considered crucial in a project of biosensors.

Keywords: Amperometric biosensor, Finite difference method, Modelling.

INTRODUCTION

Biosensors are sensors that use biological components, usually enzymes, which catalyze reactions for a specific analyte, and the transducer, that translates the changes in the biomolecule into an electrical signal. Biosensors exhibit exceptional performance capabilities, which include simplicity, high specificity and sensitivity, rapid response, low cost, portability, relatively compact size, user-friendly operation, and continuous real-time analysis (Gao et al., 2018; Uno, 2019; Haritha, Kumar, Rakhi, 2022).

Biosensor applications include the areas of medicine (Parthasarathy & Vivekanandan, 2019; Uno, 2019), environment (Kaffash, Rostami, Zare, 2019), public safety and food safety (Semenova et al., 2018). For medical applications, there are: clinics (Haritha, Kumar, Rakhi, 2022), pharmaceuticals (Yoetz-Kopelman et al., 2017); devices; and manufacturing and research. Rapid biosensor-based diagnosis can facilitate patient triage, improve early detection rates and prognoses. Such technology can be of great use to improve the delivery of health care in community settings and to the neediest populations. Environmental applications may include spill cleanup; monitoring (Modha, Castro, Tsutsui, 2021); and regulatory bodies. For public safety applications include the activity of civilian and military first responders, as well as autonomous monitoring of the population. Food safety applications include monitoring food production (Yoetz-Kopelman et al., 2017); regulatory monitoring; and diagnosis of food poisoning. Biosensors enable multi-target analysis, automation, and reduced testing costs.

Modeling, due to its nature, proves to be extremely useful for the creation and manipulation of specific systems, given the use of the general model created and using the desired data, with the physical and mathematical model of the same, we can assign specific values in order to study and evaluate the behavior of the system in different scenarios (Kaffash, Rostami, Zare, 2019).

Regarding the functioning of biosensors, they are analytical devices that operate by the chemical reaction between substances and some transducer that will translate this reaction into some manipulable and detectable signal (Baronas; Ivanauskas; Kulys, 2021). Biosensors use substances such as enzymes, antibodies, tissues, or tissue subdivision in their functioning (Baronas; Ivanauskas; Kulys, 2021).

In this work, a numerical model will be developed to analyze the mono layer enzymatic amperometric biosensor amperometric response with respect to its parameters. The model is based on diffusion

equations containing a non-linear term related to enzyme kinetics. The simulation of the biosensor response will be performed using finite difference techniques.

a) Modelling

The modelling of the biosensor system was made using the Fick's law equation for diffusion, the Michaelis and Menten equation for enzymatic reaction, and the Faraday's law for electrochemical current. The biosensor modeled was of an amperometric mono-layer type with the layer being an enzymatic/diffusion one. The modelling process was divided in two parts, a diffusion one, and an electrical response one. In **Erro! Fonte de referência não encontrada.** is shown the representation of the model used.

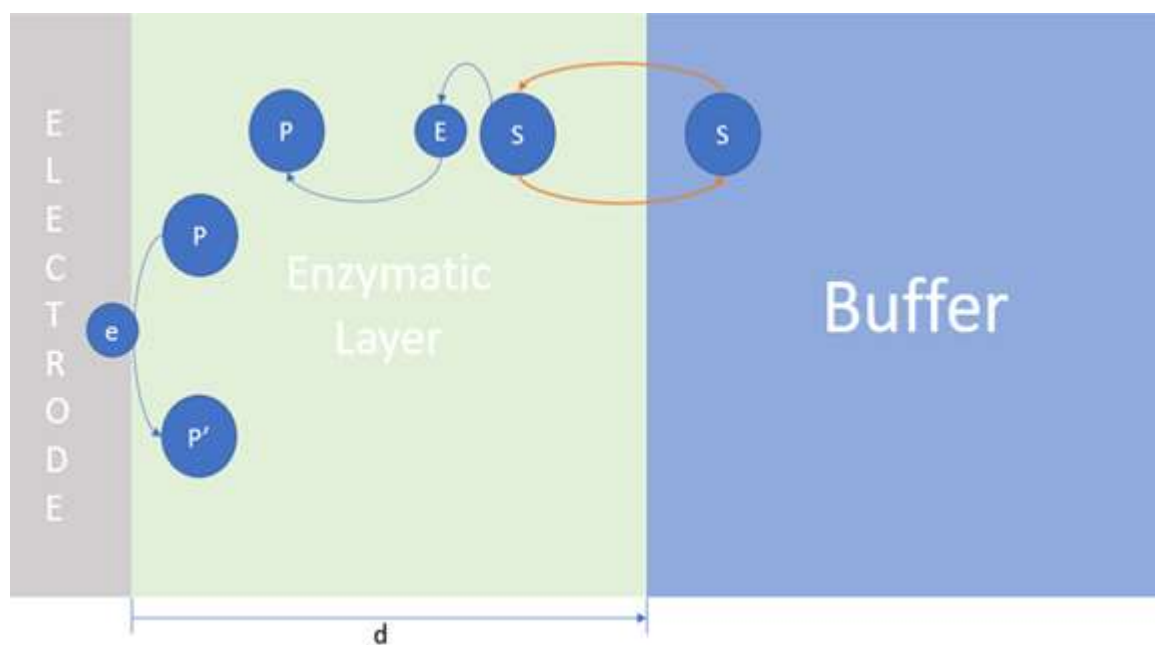


Figure 1: Physical model of the biosensor system.

2.1 DIFFUSION MODEL

For the modelling of the diffusion part of the system were used the combination of the Fick's second law of diffusion,

$$\frac{\partial \phi(z,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 \phi(z,t)}{\partial z^2} \quad (1)$$

Where $\phi(z, t)$ is the concentration of element along time t and the axial distance z ; and D is the diffusing coefficient for ϕ .

The Michaelis and Menten equation for enzymatic reaction,

$$V(S) = \frac{V_{MAX} S}{K_M + S} \quad (2)$$

Where $V(S)$ is the enzymatic reaction ratio, K_M is the Michaelis and Mentee constant and S is the substrate of the reaction, were used coupled to Fick's second law of diffusion to perform the consumption and creation of substrate and product.

In this context, Eq.(1) and Eq.(2) are used to build an equation system and this system can be generated to model the behavior of the substrate and product according to above Fig.1.

$$\begin{cases} \frac{\partial S(z,t)}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 S(z,t)}{\partial z^2} - \frac{V_{MAX} S}{K_M + S} \\ \frac{\partial P(z,t)}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 P(z,t)}{\partial z^2} + \frac{V_{MAX} S}{K_M + S} \end{cases} \quad (3)$$

Where S is the concentration of the substrate, P is the concentration of the product, D_S is the diffusion coefficient of the substrate and D_P is the diffusion coefficient of the product.

In Eq. 3, the upper side equation the Michaelis and Menten equation (Eq.(2)) is subtracted since the substrate is consumed and in the lower side one of the Eq.(3) summed due to opposite fact, the product is generated.

For the diffusion model, using the Fig.1 the following boundary conditions were used:

$$P(0,t) = 0; \quad P(d,t) = 0; \quad S(0,t) = 0; \quad S(d,t) = S_0 \quad t > 0 \quad (4)$$

Where d is the enzymatic layer thickness and S_0 is the initial concentration of substrate.

For the initial conditions, the following were used:

$$S(z,0) = 0; \quad S(d,0) = S_0; \quad z \in [0,d]. \quad P(z,0) = 0; \quad P(d,0) = 0 \quad (5)$$

2.2 ELECTRICAL RESPONSE

The electrical model was modeled according to an electrical response of a metallic electrode. For that type of electrode, the response is:

$$R(t) = C \left. \frac{\partial P}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (6)$$

Using the Faraday's law,

$$I(t) = nAFJ(t)$$

(7)

Where $I(t)$ is the electrical current response; n is the number of electrons in the electrochemical reaction; F is the Faraday number; A is the facial area of the electrode; and $J(t)$ is the diffusion flux, and Fick's first law of diffusion,

$$J(t) = -D \frac{\partial P}{\partial z}$$

(8)

We modelled the electrical response of the system being:

$$I(t) = nAFD_p \left. \frac{\partial P}{\partial z} \right|_{z=0}$$

(9)

Normalizing Eq.(9) for its area, the final response of the system is:

$$i_A(t) = nFD_p \left. \frac{\partial P}{\partial z} \right|_{z=0}$$

(10)

3. SIMULATION

The system of equations present on Eq.(3) and Eq.(10) were solved using the Finite Different Method (FDM). The specific method used was the semi-implicit one due to its better stability criterion and better accommodation to the non-linear term in the equations. The solution of the system using the Simi-Implicit FDM ran on a computer program created by the authors using the MATLAB language. All data were stored and used in the ORIGIN 2018 to create graphics and statistical analysis.

4. RESULTS

4.1 VALIDATION

The model created in section 2 was validated based on the values described by Baronas (Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021). For this purpose, some points were plotted on the graph provided by Baronas and their approximate values were used.

Table 1- Input parameters Used

Data	Value	Unit	References
S ₀	1	(μM)	(Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021)
P ₀	0	(μM)	(Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021)

Data	Value	Unit	References
D _S	300	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	(Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021)
D _P	300	$\mu\text{m}^2/\text{s}$	(Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021)
V _{MAX}	100	$\mu\text{M}/\text{s}$	(Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021)
K _M	100	(μM)	(Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021)
d	100	(μm)	(Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021)
n	2	($-$)	(Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021)

In Table 1 are shown the values given in Baronas (Baronas, Ivanauskas, Kulys, 2021) study and use as an input data base for the model validation in this work.

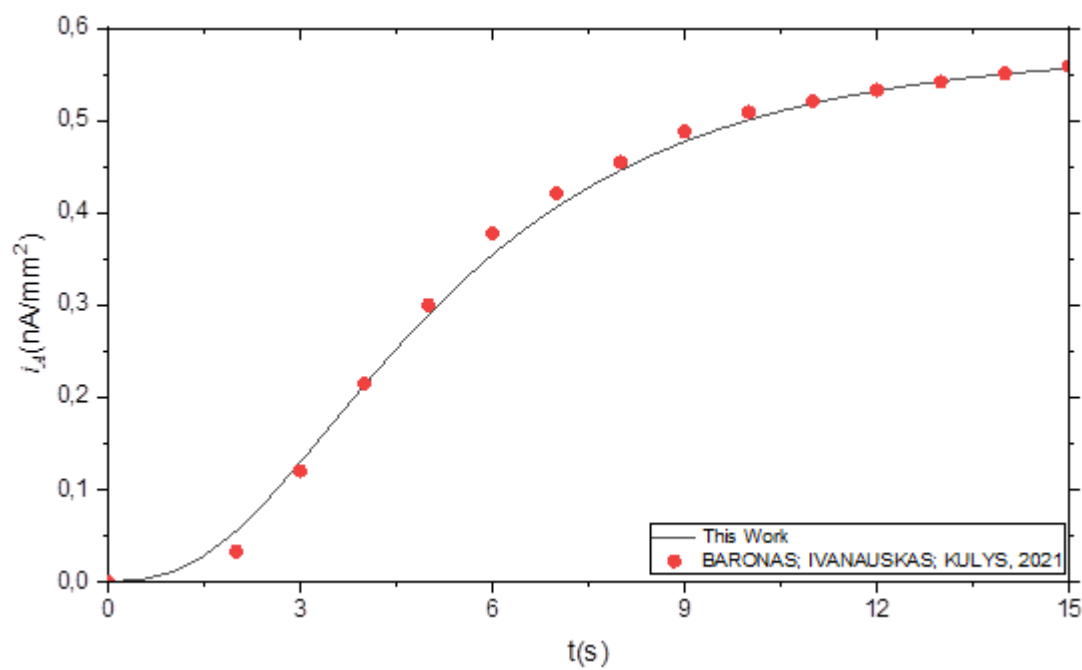


Figure 2: Response current of the system.

In Fig.2 are demonstrated the results obtained by the simulation of the system using the values in Table 1 in the black line, the red bullets are the results Baronas obtained in his work. This figure shows that the results obtained in this work are very close of the results Baronas.

The graphic in Fig.3 shows the parity graphic for current output between this work and the values Baronas obtained in his work. The graphic compares how close this work values are from the Baronas work. It compares the values at the same point in time for both works. Values of a and b being 1 and 0 consecutively indicates the values in both works are identical, so close values of 1 and 0 for a and b

indicates how close the values are. The statistics values of Person’s s and R-SQUARE are very close to 1, showing the fact that what was mentioned before are true and valid.

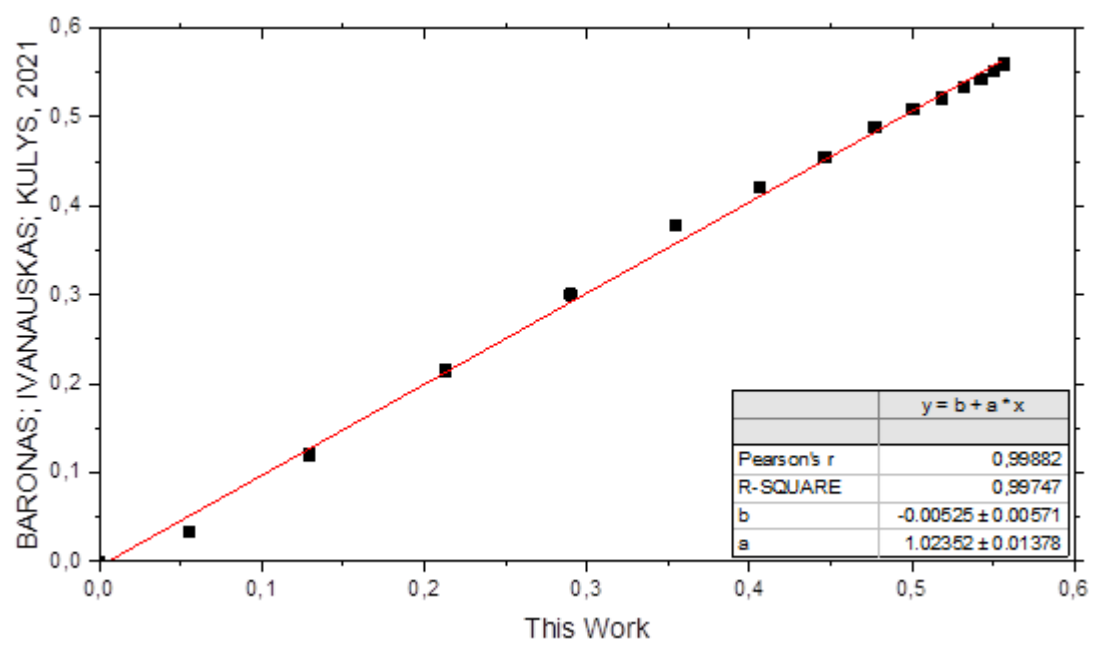


Figure 3: Parity graphic.

4.2 SENSITIVITY TESTING

The sensitivity tests were performed to evaluate the sensitivity of the system response to its relative variables. For those tests were used the values presents in Table 1, only the variable tested in each run was different.

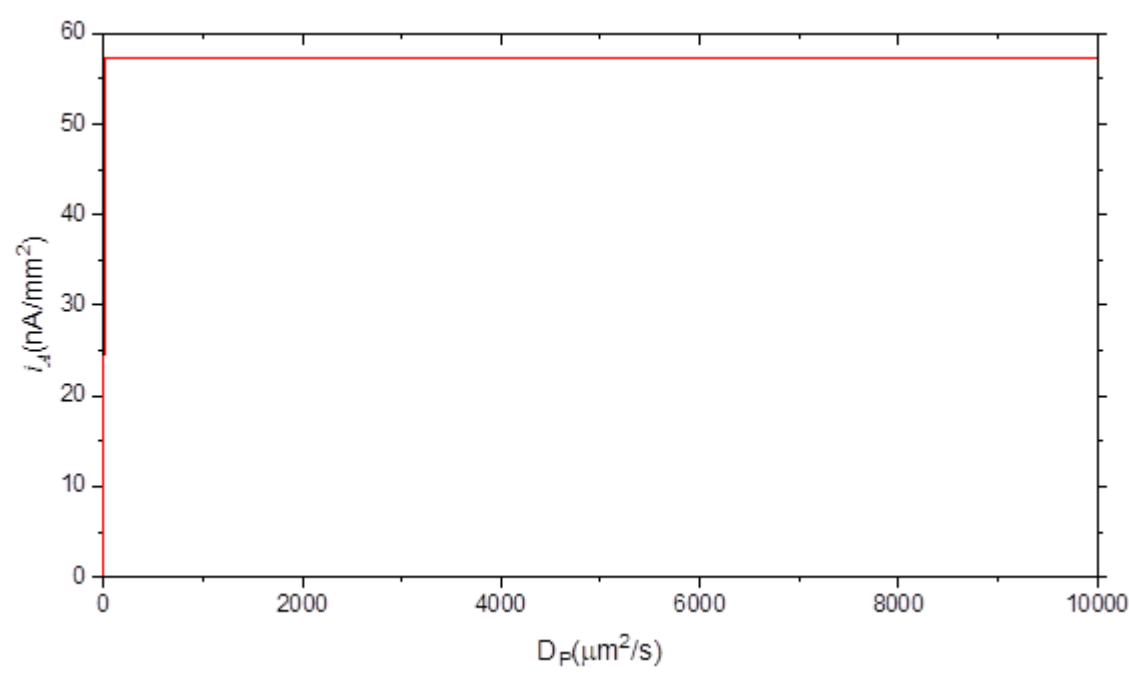


Figure 4: Current x DP

Fig.4 shows the system output sensitivity with respect to D_P . It is possible to see the fact that D_P has no effects in i_A for values greater than 0.

In Fig.5 demonstrate the system output sensibility with respect to D_S , and different from before, the output current is sensible to D_S and has a tendency to saturation. Higher values of D_S increase the output for values lower than saturation value.

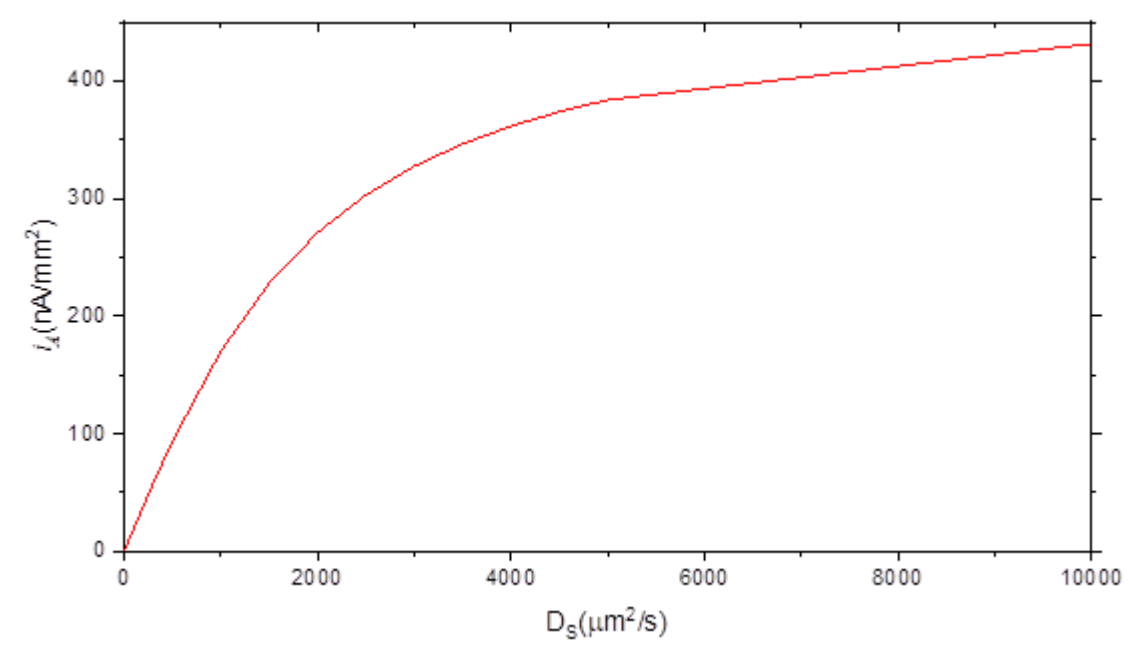


Figure 5: Current x DS

Fig.6 demonstrates an inverse behavior than Fig.5 for K_M , where high values of K_M decrease the system output current, still, it has a saturation value. The optimum value for this configuration is $40\text{ }\mu\text{M}$, given an output of 57.74 nA/mm^2 .

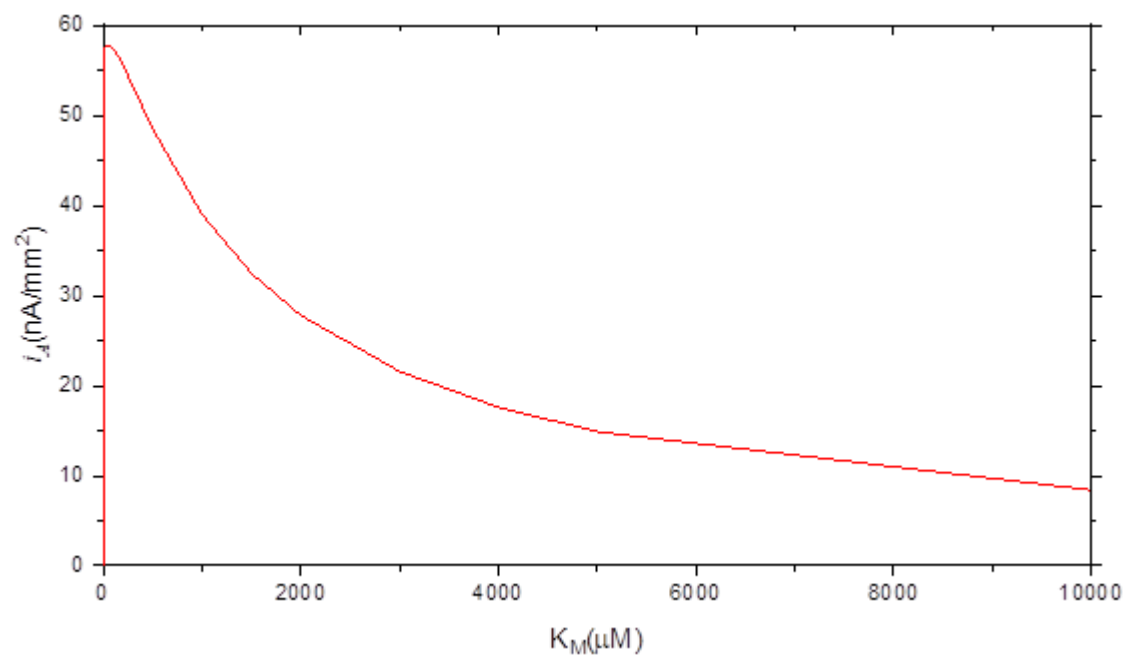


Figure 6: Current x K_M .

Fig.7 demonstrate a similar behavior than Fig.8, however, it reaches the saturation point faster. The optimum value for this configuration and the saturation point was at $V_{MAX} = 200\text{ }\mu\text{M/s}$.

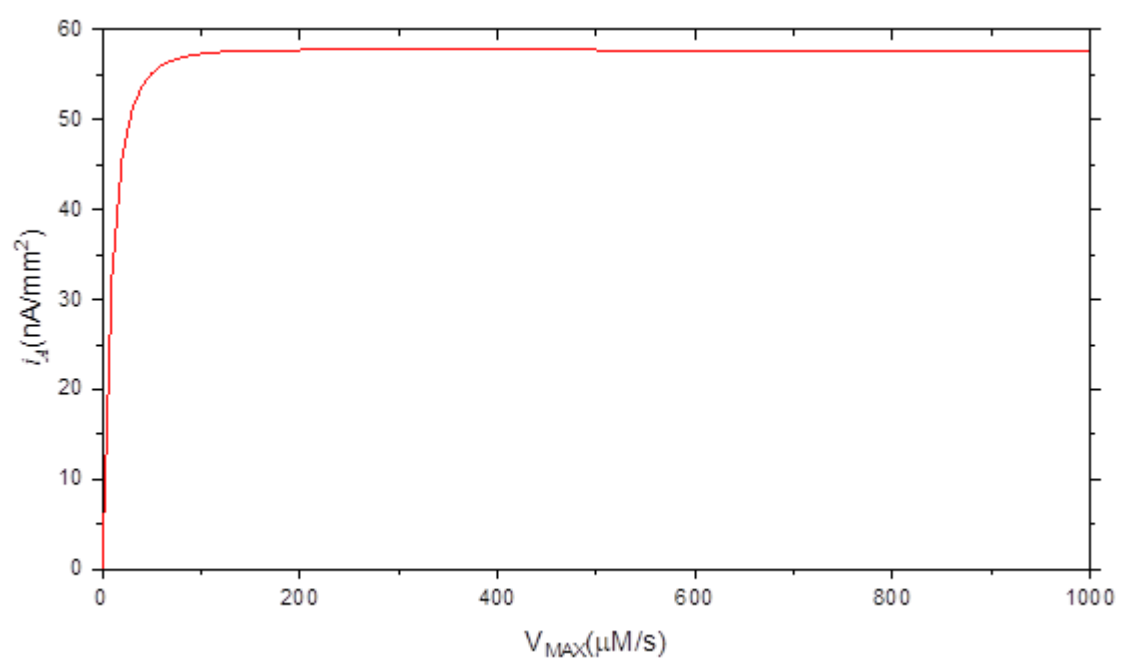


Figure 7: Current x V_{MAX} .

Fig.8 demonstrates the sensitivity of the system output with respect to d . In this graphic is shown two areas with an inflexion point and maximum value when d is equal to $40\text{ }\mu\text{m}$ and the current is equal to 104.45 nA/mm^2 . High values of d , higher than $1600\text{ }\mu\text{m}$ stabilize the output at the value of 0 (zero) nA/mm^2 .

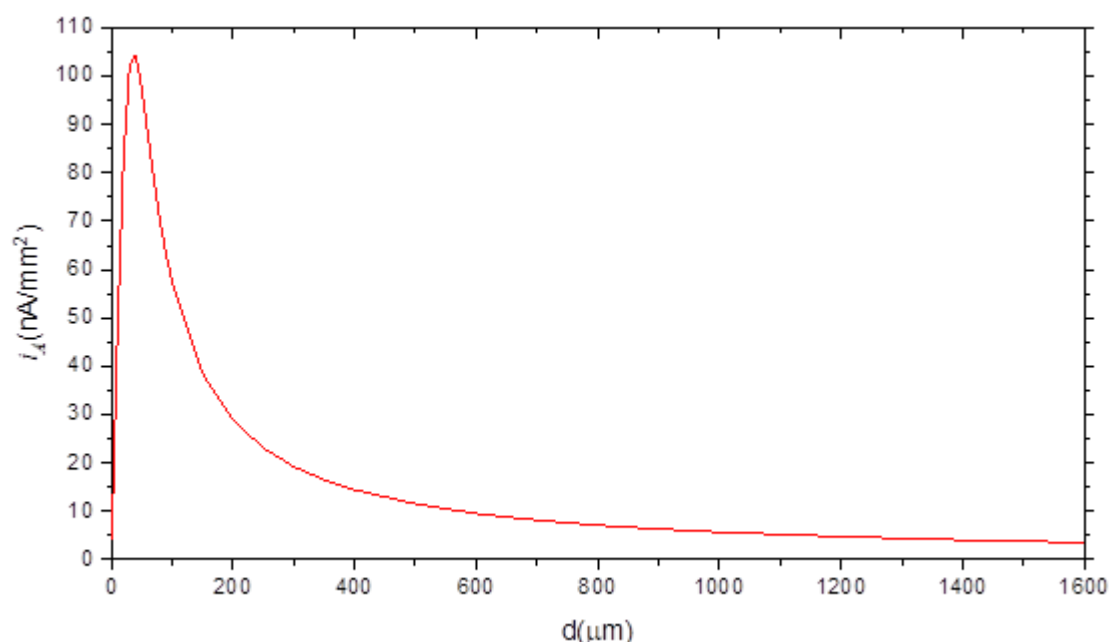


Figure 8: Current x d .

Fig.9 is demonstrated the behavior of the output with respect to the variation of the initial concentration of the substrate. That graphic shows the fact that the output current has a linear like region and a tendency for saturation on high S_0 values (in this case, higher than $6,000\text{ }\mu\text{M}$). For values of S_0 between 0 and $1,000\text{ }\mu\text{M}$ it has a linear behavior, for values between $1,000$ and $6,000\text{ }\mu\text{M}$ it has a transitional behavior. At the linear region it can be approximated to a curve $i_A = 4.5877 + 0.5482 \cdot S_0$ with χ^2 and Person's r values of 0.99959 and 0.9998 respectively.

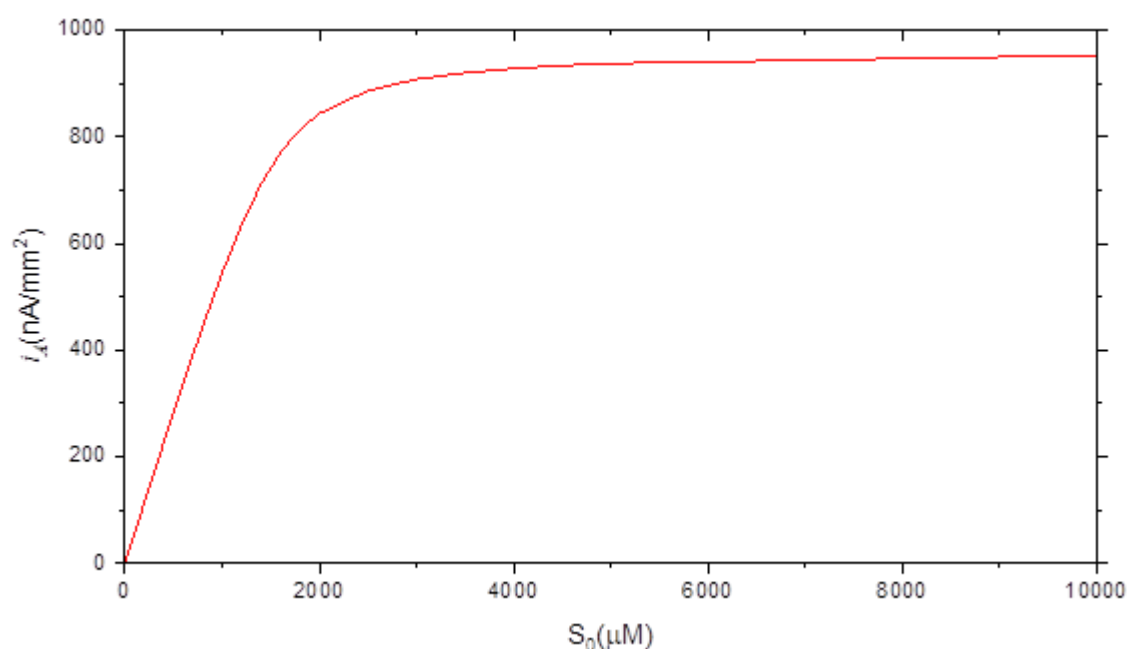


Figure 9: Current x S0.

5. CONCLUSIONS

The product diffusion, DP, has no significant impact on the output, so its values are negligible when analyzing the system output. On the other hand, the substrate diffusion, DS, has an important impact on the output, leading to the fact that choosing the composition of the substance in the enzymatic or any other layer is important to biosensors projects. As expected, Michaelis-Menten constant, KM, has an important impact on the electrical current of a biosensor, high values of KM lead to low values of the current, indicating that choosing the enzyme for a biosensor is very important. In this study the optimum value for the schematic shown is the value of 40 μM , even though it may not be possible due to a non-existence of such enzyme. VMAX has a similar conclusion of DS, showing that enzyme concentration inside the enzymatic layer is very important, low concentration of enzyme lead to a low output current module, but oversaturate do not amplify the output. For VMAX, the optimum value is 200 $\mu\text{M/s}$, that can be design due the fact that $\text{VMAX} \sim E$ (enzyme concentration). Substrate initial concentration, S0, is not only the main goal of a biosensor, but also shows that the biosensor has a linear region that is suitable for measuring systems and a saturation region that should be avoided. For a measuring region, the biosensor can work for a range between 0 and 1,000 μM and having a its S0 calculated according to the equation $i_A = 4.5877 + 0.5482 \cdot S_0$ and measuring its output current. The results obtained in this work lead to a need of further investigation about the relation between VMAX and its effects, DS and its effects, and physical test with its values.

REFERENCES

- Baronas, R., Ivanauskas, F., Kulys, J. (2021), "Mathematical Modeling of Biosensors", 2^o ed., Springer Nature Switzerland AG, 17-19.
- Gao, M., Hazelbaker, S., Kong, R. Orazem, E. (2018), "Mathematical model for the electrochemical impedance response of a continuous glucose monitor", *Electrochimica Acta*, 275, 119–132.
- Haritha, V. S., Kumar, S. R. S., Rakhi, R. B. (2022), "Amperometric cholesterol biosensor based on cholesterol oxidase and Pt-Au/ MWNTs modified glassy carbon electrode", *Materials Today: Proceedings*, vol 50, 34–39.
- Kaffash, A., Rostami, K., Zare, H. R. (2019), "Modeling of an electrochemical nanobiosensor in COMSOL Multiphysics to determine phenol in the presence of horseradish peroxidase enzyme", *Enzyme and Microbial Technology*, vol 121, 23–28.
- Modha, S., Castro, C., Tsutsui, H. (2021), "Recent developments in flow modeling and fluid control for paper-based microfluidic biosensors", *Biosensors and Bioelectronics*, vol 178.
- Parthasarathy, P., Vivekanandan, S. (2019), "A numerical modelling of an amperometric-enzymatic based uric acid biosensor for GOUT arthritis diseases", *Informatics in Medicine Unlocked*, vol 16, 100246.
- Semenova, D., Zubov, A., Silina, Y., Micheli, L., Koch M., Fernandes A., Gernaey, K. (2018), "Mechanistic modeling of cyclic voltammetry: A helpful tool for understanding biosensor principles and supporting design optimization", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol 259, 945–955.
- Uno, S. (2019), "Modeling and Simulation of Electrochemical Biosensors based on CMOS LSI Chips", *IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM)*, 240–242.
- Yoetz-Kopelman, T., Pandey, R., Freeman, A., Shacham-Diamand, Y. (2017), "Modeling of suspended vs. immobilized whole-cell amperometric biosensors", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol 238, 1248–1257.

Capítulo 5



10.37423/220906619

BIOMASS-DERIVED CARBOHYDRATE THERMOCHEMICAL CONVERSION TO PRODUCE MONOSACCHARIDES: ASSESSMENT OF A HETEROGENEOUS KINETIC MODEL

Jornandes Dias da Silva

Universidade de Pernambuco - UPE

Cláudio César Barros de Oliveira

Universidade de Pernambuco - UPE



Abstract: Recent technology developments done in the scope of the biorefinery concept have emerged as alternatives to remove economic obstacles, thus making production of chemicals from ligno-cellulosic feedstocks become a reality. Biomass conversions employing hydrolysis and pretreatments of hemicellulose and lignin, and acid hydrolysis of cellulose were carried out to break the polymeric structures. The saccharide components obtained were processed into value added polyols by subsequent hydrogenations

Keywords: Biomass, Biorefinery, Kinetic Model, Biomass Conversions, Lignocellulosic

INTRODUCTION

Lignocellulosic biomasses (LCB) such as energy crops and agro-industrial residues have been investigated over the last decades as sources for the sustainable production of a myriad of chemicals. LCB consists of three major components: cellulose, hemicelluloses and lignin. These polymers and macromolecules comprise approximately 90% of the dry material, the rest consisting of ash, soluble phenolics, fatty acids and other minor components.

The surprising strength of plants is to a large extent due to cellulose, the most plentiful organic substance in the biosphere. Cellulose is a high molecular weight linear hexose unbranched homopolymer of D-glucose molecules. The building blocks are bound to each other by β -1,4-glucosidic linkages in chains of up to 15000 glucose units. Cellulose polymers associate through H-bonds. These strong interactions result in the aggregation of parallel chains forming microfibrils, which are further combined to larger subunits, forming a fibrous crystalline structure. Even though cellulose polysaccharide is highly ordered, some regions are less crystalline, so-called amorphous, which are more susceptible to degradation (Fan et al., 1980).

Hemicellulose is the linking polysaccharide material between cellulose and lignin. They are composed of a variety of sugars including xylose, arabinose, and mannose in shorter molecular chains. The type and ratio of the different sugars in the hemicellulose is depending of the source of the plant. Hemicelluloses are also defined chemically as cell wall polysaccharides that are structurally homologous to cellulose presenting a backbone composed of 1,4-linked β -D-pyranosyl residues. Hemicellulose molecules are often branched and very hydrophilic, becoming highly hydrated to form gels. Different plants contain the same basic xylan structure but different arrangements with other sugar residues, such as L-arabinose, D-glucuronic acid and 4-methyl-ether. Hemicelluloses include xyloglucan, glucomannan, mannan, xylan, arabinoxylan, and arabinogalactan. Hemicelluloses comprising primarily xylose and arabinose are referred to as xyloglucans, arabinoglucans and arabinoxylans (Selvendran and O'Neill (1985); Wilkie, 1979).

Lignin is a complex, three-dimensional, cross-linked macromolecule of phenylpropane units, held together by ether and carbon-carbon bounds. The main building blocks present in lignin are guaiacyl, syringyl and p-hydroxyphenylpropane. Lignin cements and anchors the cellulose and hemicellulose fibres together and at the same time stiffens and protects them from physical and chemical damage. Its chemical structure "in natura" is strongly aromatic and contains metoxile, hydroxyl, phenolic, and aliphatic groups.

Carbohydrates and lignin from vegetable biomasses may be depolymerized to oligosaccharides and lignin compounds solubles in aqueous medium. In the presence of homogeneous or heterogeneous catalysts the oligomeric mixtures selected may be processed in order to produce value added chemicals [7,8]. Through catalytic hydrogenation, hydrogenolysis or oxidation these mixtures can be converted to polyols, glycols, monoalcohols, aldehydes and organic acids (Araújo et al., 2010; Sales, et al., 2006). The saccharide molecules present a wide variety of functional groups, which allow the formation of compounds with different chemical structures.

Intending to develop technologies of the vegetal biomass valuation in the energy and industrial sector, a hemicellulose extractive process of sugarcane bagasse was employed in order to obtain conversion of the xylose and arabinose (Baudel et al., 2005). Using the phenolic nature of organic components existing in lignin, many heterogeneous catalysts have been employed for the treatment of effluents from pulp and paper mills. The catalytic oxidation with air and supported catalysts was also suggested as an alternative for effluents treatment, products and by-product of biomass processing industry (Zhang, et al., 1998; Hamoudi et al. 1999, Fargues et al., 1996; Lee et al., 2012). The valorization of the ligninic effluents by catalytic oxidation or hydrogenolysis has been used as an alternative technology.

2. CARBOHYDRATES FROM BIOMASS

Biomass processing of plants for chemical valorizations, taking advantage of the structural characteristics of the plant species, was developed via functional and degrading reactions to obtain intermediate products with industrial interests.

The main components of the plant tissue, as cellulose, hemicellulose, lignin, and starch consist basically of carbon, hydrogen, and oxygen, besides some minor components as minerals and other species. The natural polymers, which are rich in oxygen, may be also be converted to oxygenated compounds through catalytic hydrogenation, which under more drastic conditions of temperature and pressure, leads to cleavage of the carbon chain.

The processing of raw materials rich in saccharides (sugarcane, starch) and their derivate (molasses, sugarcane bagasse), to obtain products with industrial application as polyols and organic acids, has been the object of several studies (Lichtenthaler, 1991; Baudel, et al., 2005).

Carbohydrate hydrogenations (saccharides → monosaccharides → polyols) have been studied before using nickel catalysts, having kieselguhr, alumina, and activated carbon as the metal support. Several heterogeneous processes employed supported catalysts based on nickel, chromium and copper to

hydrogenate glucose, fructose and sucrose to sorbitol and mannitol (Abreu et al., 1995; Maranhão et al., 2004). The major part of the industrial production of polyol from carbohydrates employs nickel, or Raney nickel as catalyst. However, this creates an additional cost for the separation of the catalyst dispersed in the solution. The use of nickel catalysts for carbohydrate hydrogenation with industrial development scopes was studied before by Turek et al. (1983), having silica as the metal support. Although ruthenium presented higher yields than nickel, nickel turned out to be a more economical option.

The development of the saccharide hydrogenation process was achieved having in mind the polyol production in a batch three-phase reactor (Sales et al., 2006). The nickel catalyst (14.75 % weight)/activated carbon presented an activity, reaching conversions of 85% with a selectivity in sorbitol of 99.05% at 413K, under 24 bar, after 3 hours of reaction in the slurry reactor. At the same conditions, saccharose was processed, producing glucose and fructose and sorbitol and mannitol, reaching a conversion of 52% after 3 hours of reaction.

Based on the surface interactions at different sites of a catalyst for glucose, fructose, saccharose and polyols production in relation to hydrogen, the following assumptions were made to formulate a heterogeneous mechanism for carbohydrate hydrogenations: occurrence of acid (metal) and basic (support) sites on the catalyst surface; hydrogen adsorption on the basic sites of the support where it is dissociated; saccharide adsorption at the acid sites through the C = O bond; interactions of hydrogen dissociated with the monosaccharides with polyol productions or its action on the glucosidic bond of saccharose with monosaccharide productions. Under more drastic temperature and hydrogen pressure conditions the polyols obtained from hydrogenations can be hydrogenolysed to produce other polyols, glycols and alcohols. In hydrogenolysis processes with the metal catalysts, very low selectivities were identified. By the action of supported catalysts based on noble metals (Pt, Pd, Ru) saccharides may be selectively converted to different mixtures of polyols, glycols and monoalcohols. Hydrogenolysis of the saccharidic mixtures from biomass over noble metal catalysts (Ru, Pd) results in the splitting of carbon-carbon and carbon-oxygen carbohydrate bonds generating polyols and alcohols.

2.1. HETEROGENEOUS HYDROGENATION KINETICS

promotes the solubilization of oligosaccharides in aqueous phase come up with a view to hydrolysis saccharification monosaccharides. Constituting an alternative to homogeneous hydrolytic processes,

operations with solid catalysts are situated in favorable conditions as the phases produced separately. Based on experimental evidence, such as the occurrence of hydrolysis of oligosaccharides (OL) only when the presence of hydrogen in the liquid medium ($OL(l) + H_2(g) + Cat.(s) \rightarrow Mo(l) + Cat.(s)$), the following assumptions are made: the contact gas-liquid-catalyst in the liquid phase interacts saccharide such as hydrogen adsorbed onto the solid. This acts on the glycosidic linkage of saccharide, continuing the formation of monosaccharides products. The considerations set converge to the application of a Langmuir-type model Hinshelwood, aimed at kinetic representation of the evolution of the consecutive hydrolysis and hydrogenation process.

$$r_{Sac(s)} = \frac{k'_{Sac} K_{H_2} K_{Sac} C_{H_2(s)} C_{Sac(s)}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2(s)})} \quad (1)$$

The available biomass carbohydrates as monosaccharides may be subject to subsequent changes in order to their chemical valuations. Via catalytic hydrogenation are practiced such procedures. Via a heterogeneous mechanism arises proposal showing the kinetics of catalytic hydrogenation of monosaccharides from biomass ($Mo(l) + H_2(g) + Cat.(s) \rightarrow E(g) + Cat.(s)$), with specific indications hydrogenate second validation processes. The formulation of a heterogeneous Langmuir Hinshelwood type model with mechanistic bases, was undertaken in a typical hydrogenation dehydrogenation mechanism, considering the following assumptions: occurrence of metallic sites and basic sites (support) on the catalyst surface; saccharide adsorption sites on the metal through the C = O bond and H_2 in the basic sites and interact with consequent formation of polyol. Considering the different surface adsorptive interactions and hydrogen plant biomass of monosaccharides (glucose, fructose, xylose, arabinose), assuming catalyst occur in different sites for the saccharide, and in relation to hydrogen, the rate of consumption reagent thus expresses itself:

$$r_{Mo(s)} = \frac{k'_{Mo} K_{H_2} K_{Mo} C_{H_2(s)} C_{Mo(s)}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2(s)}) (1 + K_{Mo} C_{Mo(s)} + K_{Po} C_{Po(s)})} \quad (2)$$

Where r_{MO} catalytic reaction rate, k_a constant speed, NH_2 , KMO , KPO and the equilibrium constants for adsorption of hydrogen, the monosaccharides and polyols, respectively, and $CH_2(S)$, $BMC(s)$ and $DMF(S)$ concentrations on the surface of the solid.

3. MATERIAL AND METHODS

The operations delignification and alkaline hydrolysis were carried out in slurry bed reactor made of glass, with a capacity of 3000 ml, under magnetic stirring and weight of pulp on a dry basis of 50 grams, maintaining a solid-liquid ratio of 1:25. Analysis of the liquid phases, at levels of carbohydrates, were

performed via liquid chromatography with an Aminex HPX-87 column BioRad, having H₂SO₄-0,001N as the mobile phase, in the pre-hydrolysis was chosen by the use of hydrochloric acid solutions 1% by mass temperature of 70°C. The liquid phase (filtered or liquor hydrolysis) was analyzed for content of total reducing sugars and components via liquid chromatography. The solid phase (residual or pre-hydrolyzed bagasse) was analyzed for the content of pentosans and degradation products (Furfural).

The delignification was conducted with the bagasse from the process of pre-hydrolysis, with a solution of 1 mass% content by weight NaOH of 70 ° C to 80 ° C for 3 hours. The final material was vacuum filtered and quantized residual mass. The liquid phase (filtered or black liquor) was analyzed for total solids and soluble lignins. The solid phase was analyzed to determine insoluble lignin. Samples were subjected to liquid phase treatment with hydrochloric acid (37 wt %) to precipitate and subsequent quantification of the solubilized lignin.

The extraction of the hemicelluloses solid material was carried out with a mixture of H₂SO₄ to 1% by weight at temperatures of 90°C for 2 hours. After the operation the material was filtered under vacuum and quantified. The solid phase was analyzed for content of pentosans and furfural. The liquid phase was analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) with the content of monosaccharides (xylose and arabinose) and decomposition products (furfural).

The cellulosic fraction from the previous procedure was subjected to hydrolysis by the introduction of HCl solution (20 mass%) containing the catalyst-additive 8 wt% LiCl₂ at 160 ° C for 3 hours. After the end of the operation, the material was filtered under vacuum and quantified. The liquid phase was analyzed and quantitated through high performance liquid chromatography with respect to the extracted carbohydrates. The solid phase was analyzed for solids content for subsequent completion of the mass balance.

4. RESULTS AND DISCUSSIONS

The evolutions of the hydrolytic processing of biomass led to its division into its macro structures, showing the dispositions of monosaccharides and oligosaccharides. In the intermediaries of a biorefinery process aqueous solutions of the saccharides were hydrogenated leading to formation of polyols. Considering the pre-hydrolysis aimed to promote interference on the structure of biomass, particularly on lignin, making it more susceptible to attack by alkalis in the subsequent process of delignification, their participation in the biorefining process bagasse constituted a step with semi-quantitative characteristics.

In Figures 1a and 1b, it depicts the changes in the concentrations of xylose and arabinose produced at 80 °C, operating with three different concentrations of hydrochloric acid. Whereas the hemicellulose present in the plant tissue prepared in two different ways, such as pentosan hydrolysis and easy as pentosan hydrolysis difficult, it is indicated that the pre-hydrolysis steps the amount of easy hydrolysis was predominant. In mild conditions adopted, deterioration of arabinose and xylose, particularly dehydration occurred at low levels.

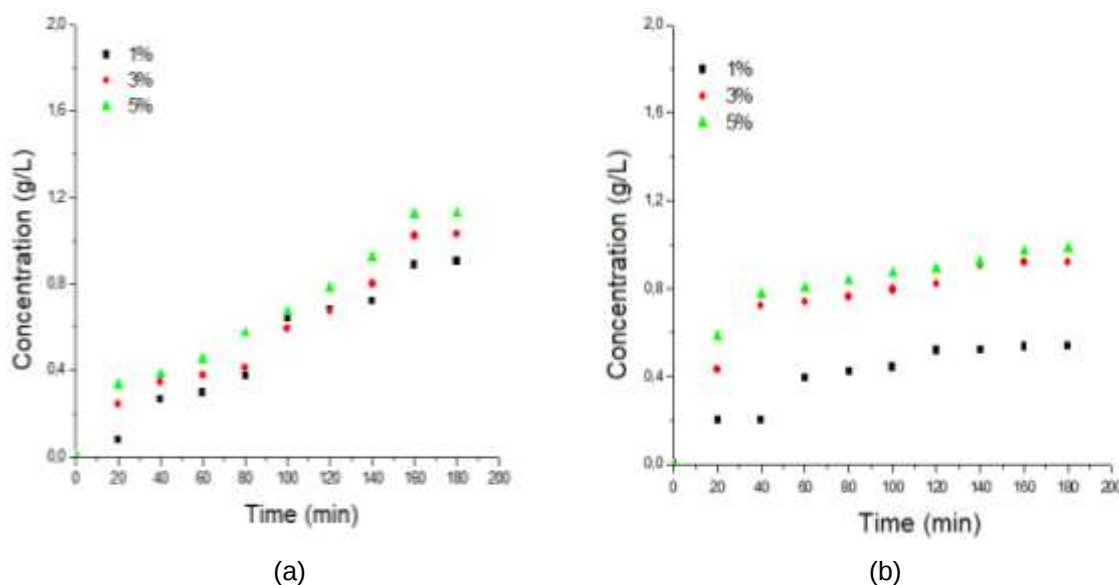


Figure 1 Developments concentrations of xylose (a) and arabinose (b) pre-hydrolysis of biomass. Influence of the acid concentration. Conditions: 80 ° C, 50g mb = VL = 1.5 L.

4.1. DELIGNIFICATION OF BIOMASS PRE-HYDROLYZED

Following fractionation of biomass process, bagasse cane sugar from pre-hydrolysis step with hydrochloric acid was subjected to treatment with sodium hydroxide at three different temperatures (70°C, 80°C and 90°C). The base acts on lignin which is positioned as a protective barrier saccharide fraction, reducing its resistance. For each of the experiment isotherms of 180 minutes duration were performed.

The evolution of the mass fractions of bagasse soluble, holocellulose and lignin were measured as a function of time during the process of delignification could be observed removals of holocellulose (glucan + xylan) and lignin (soluble + insoluble Klason). It was found that weight loss bagasse was favored with increasing temperature and in function of time. The maximum amount of solubilized material, after 180 minutes was approximately 30 wt% of the initial value brought into contact with the alkaline solution. The rise in temperature between 70 ° C and 90 ° C favors the delignification but

less influences the loss of glucans and xylans. Kinetic evaluations are deployed in the operation of delignification at 80°C (Figure 2), detailing the evolution of removals of the two types of lignin.

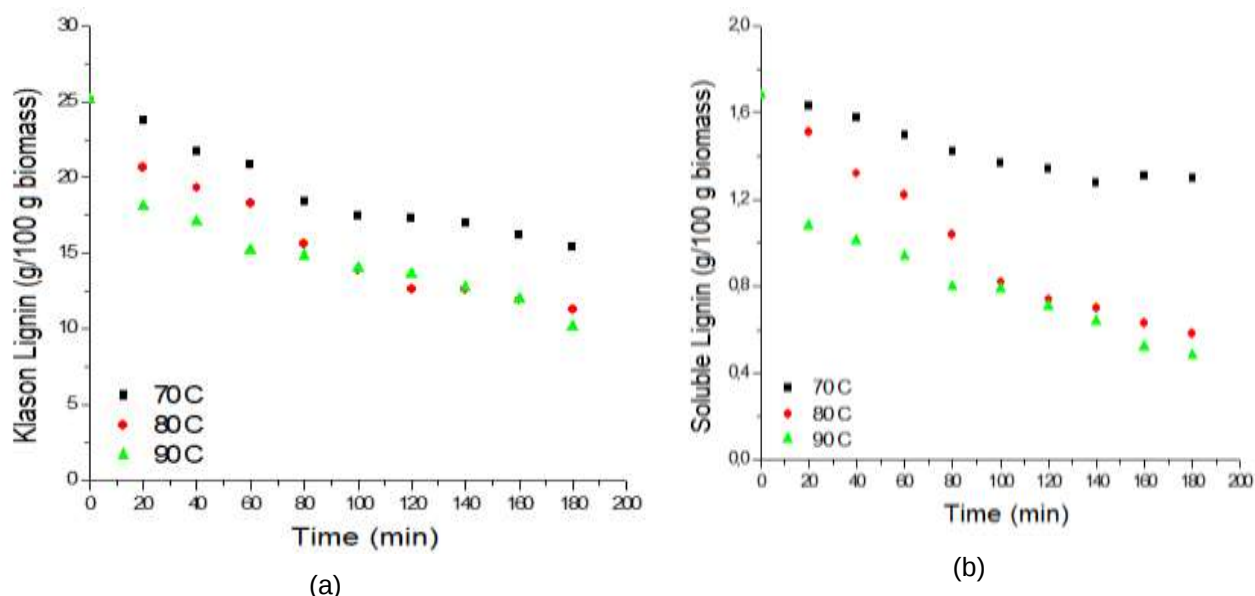


Figure 2 Trends in Klason lignin content of (a) and soluble (b) of pre-hydrolyzed biomass. Influence of temperature. Conditions: NaOH (1% by weight) = mb 50g, VL = 1.5L.

4.2 DILUTED ACID HYDROLYSIS OF HEMICELLULOSE FROM DELIGNIFIED BIOMASS

Aiming at the fractionation of biomass in its hemicellulose fraction, with consequent depolymerization of its structure, was considered to operate with minimal degradation of saccharides produced. Thus, the delignified pulp was subjected to an acid hydrolysis step at low concentrations, so that the hydrolyzing agents reached the saccharide fraction, promoting high hydrolyzing decomposition and removal of hemicelluloses. The effects of temperature and acid concentration were evaluated as follows.

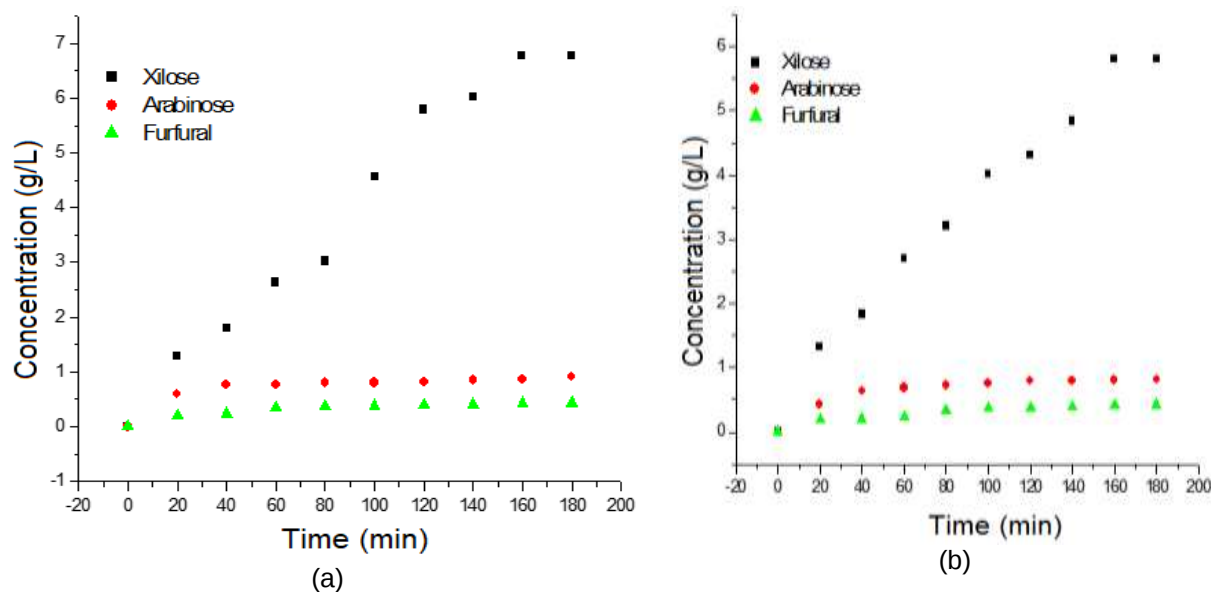


Figure 3 Evolutions of the concentrations of monosaccharides and derivatives of the hydrolytic processing of delignified biomass. Effect of temperature. Conditions: mb = 50g, (a) 90 ° C, (b) 100 ° C H₂SO₄ (1 wt%).

5. CONCLUSIONS

Proceeded fractionation of biomass, according to the reaction steps of pre-hydrolysis, alkaline delignification and acid-diluted hydrolysis were produced macro lignin fractions, hemicellulose and cellulose, composed by his linguino derivatives and saccharide. Gearing up for the saccharide derivatives, there was already available as part soluble Middle - hydrolyzed hemicellulose - and parts available - hydrolyzed cellulose. The cellulosic fraction was subjected to acid hydrolysis moderate (hydrochloric acid) additives for the actions of metal ions - lithium chloride. Hydrolytic effects on cellulosic fibers were promoted via swelling with salt, with the consequent willingness to hydrolysis of oligosaccharide fractions.

REFERENCES

- Abreu, C. A. M., N. M. Lima Filho and A. Zoulalian (1995) "Catalytic hydrogenolysis of Starch: kinetic evaluation of selectivity in polyol and monoalcohol formation". *Biomass and Bioenergy* Vol 9, No. 6, 487-492.
- Baudel, H. M.; Zaror, C.; Abreu, C. A. M. (2005) "Improving the value of sugarcane bagasse wastes via integrated chemical production systems: an environmentally friendly approach". *Industrial Crops and Products*. v. 21, n. 3, p. 309-315.
- Cho Rim Lee Ji Sun Yoon, Young-Woong Suh, Jae-Wook Choi, Jeong-Myeong Ha, Dong Jin Suh, Young-Kwon Park (2012) "Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol". *Catalysis Communications* v.17, p.54-58.
- Fan, L.T., Lee, Y-H., Beardmore, D.H. (1980) "Major chemical and physical features of cellulosic materials as substrates for enzymatic hydrolysis". *Adv. Biochem. Eng.* 14:101-117.
- Fargues, C.; Mathias, A. E Rodrigues, A. (1996) "Kinetics of Vanillin Production from Kraft Lignin Oxidation". *Industrial Engineering and Chemistry Research*. v.35, p.28-36.
- F. W. Lichtenthaler:(1991) *Carbohydrates as Organic Materials*, vol. I, VCH, Weinheim.
- José D.P. Araújo, Carlos A. Grande, Alírio E. Rodrigues (2010). "Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor". *Chemical Engineering Research and Design*. Vol 88, 1024-1032.
- Hamoudi, S., Belkacemi, K. E Larachi, F. (1999) "Catalytic oxidation of aqueous phenolic solutions catalyst deactivation and kinetics". *Chemical Engineering Science*, v.54, p.3568-3576.
- L. C. A. Maranhão, F. G. Sales, J. A. F. R. Pereira, C. A. M. Abreu (2004) "Evaluation of polyol production by three-phase catalytic hydrogenation of saccharides". *React. Kinet. Catal. Lett.* 81, 169-175.
- Sales, F. G., Maranhão, L. A., Lima Filho, N. M., Abreu, C. A. M. (2006) "Kinetic evaluation and modeling of lignin catalytic wet oxidation to selective production of aromatic aldehydes". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 45, p. 6627-6631.
- Selvendran and O'Neill (1985). "Isolation and analysis of cell walls from plant material". In: *Methods of Biochemical Analysis*, Volume 32, 25-123 (D Glick Ed.), John Wiley & Sons, N. Y.
- Wilkie, K.C.B. (1979) "The hemicelluloses of grasses and cereals". *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. 36, 215-264.
- Zhang, Q. E Chuang, K. T. (1998) "Kinetics of wet oxidation of black liquor over a Pt-Pd-Ce/alumina catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*. v.17, p.321-332.
- Turek, F., Chakrabarti, R. K., Lange, R., Geike, R. and Flock, W. (1983) "On the experimental study and scale-up of three-phase catalytic reactors. Hydrogenation of glucose on nickel catalyst". *Chemical Engineering Science* vol. 38, pp. 275-281.