SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS INTEGRADOS BASEADOS EM ENZIMAS PARA DETECÇÃO E DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

Leonardo Pereira Goulart, Sérgio Rodolfo Machado, José Renato Guimarães, Kaíque Souza Gonçalves Cordeiro de Oliveira*

Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) / Instituto de Recursos Naturais (IRN), Avenida BPS, 1303, Pinheirinho - 37500-903 - Itajubá-MG, Brasil, kaiquesg.eq@gmail.com.

Resumo
Este estudo apresenta uma análise bibliométrica e sistemática das pesquisas que associam enzimas oxidativas a tecnologias eletroquímicas para a detecção e remoção de poluentes orgânicos, com ênfase em compostos fenólicos. A literatura revela crescimento do interesse pelo tema e duas frentes predominantes: sensoriamento/detecção eletroquímica e eletrooxidação/degradação. Entre as enzimas oxidativas, a lacase destaca-se por catalisar a oxidação de compostos fenólicos utilizando oxigênio molecular como aceptor final de elétrons. Sua imobilização em materiais condutores pode favorecer a transferência eletrônica e a estabilidade dos bioeletrodos. A integração entre biocatálise e eletroquímica amplia as possibilidades de tratamento e recuperação de valor, incluindo rotas bioeletroquímicas associadas à produção de hidrogênio. Apesar disso, ainda existem desafios relacionados à estabilidade enzimática, transferência de elétrons e escalabilidade. Assim, plataformas bioeletroquímicas baseadas em lacase constituem uma abordagem promissora para o tratamento sustentável de efluentes e desenvolvimento de processos multifuncionais alinhados à economia circular.
Palavras-chave: Lacase. Sistemas bioeletroquímicos. Poluentes fenólicos. Detecção eletroquímica. Tratamento de efluentes.

Área do Conhecimento: Engenharias / Engenharia Química.

Introdução

A presença de compostos fenólicos em efluentes industriais representa um desafio ambiental significativo devido à elevada toxicidade, à persistência e à resistência de parte desses compostos aos processos convencionais de tratamento (Busca *et al.*, 2008). Esses poluentes podem ser gerados por indústrias petroquímicas, farmacêuticas, de pesticidas, de papel e celulose, entre outras, com efeitos adversos sobre ecossistemas e saúde humana. Métodos de tratamento, como adsorção, incineração e processos oxidativos avançados, podem apresentar limitações associadas ao consumo de energia e reagentes, aos custos operacionais e, dependendo da rota empregada, à formação de subprodutos (Pera-Titus *et al.*, 2004; Busca *et al.*, 2008). Nesse contexto, abordagens enzimáticas têm sido investigadas como alternativas para a transformação de compostos fenólicos. Enzimas oxidativas, incluindo lacases, peroxidases, tirosinases e oxigenases, são de interesse por catalisarem reações redox sob condições relativamente brandas (Rodríguez Couto; Toca Herrera, 2006; Mate; Alcalde, 2017). A depender da enzima, do substrato e das condições reacionais, essas transformações podem envolver oxidação a quinonas, formação de espécies radicalares, polimerização ou etapas subsequentes de abertura do anel aromático.

As lacases (EC 1.10.3.2), em particular, são oxidases multicobre capazes de oxidar uma ampla variedade de substratos fenólicos, acoplando essa reação à redução de oxigênio molecular a água (Mate; Alcalde, 2017). Essa característica, somada à ausência de necessidade de peróxido de hidrogênio como cosubstrato, favorece seu uso em aplicações ambientais e bioeletroquímicas. A imobilização em materiais condutores pode facilitar a integração da enzima a eletrodos e melhorar aspectos como carregamento enzimático, estabilidade e transferência eletrônica, dependendo da arquitetura e da estratégia de imobilização empregadas (Yoon *et al.*, 2020; Kyomuhimbo; Brink, 2023; Verma *et al.*, 2023). Peroxidases, como a peroxidase de raiz-forte (HRP), a lignina peroxidase (LiP) e a manganês peroxidase (MnP), também são empregadas na transformação de compostos fenólicos, embora a necessidade de peróxido de hidrogênio e a possibilidade de inativação enzimática imponham limitações operacionais. As tirosinases, por sua vez, catalisam a formação de o-quinonas a partir de fenóis, espécies que podem participar de reações subsequentes de polimerização e remoção. Em

sistemas biológicos mais complexos, diferentes enzimas oxidativas podem atuar de forma complementar na transformação de compostos aromáticos recalcitrantes (Duran; Esposito, 2000).

A integração da catálise enzimática com tecnologias eletroquímicas tem sido explorada como estratégia para intensificar a transformação de contaminantes e ampliar a funcionalidade dos sistemas de tratamento. Processos sequenciais ou acoplados de eletroquímica e biocatálise com lacase já foram aplicados à remoção de contaminantes como bisfenol A e triclosan (Lugo-Bueno *et al.*, 2022; Cunha *et al.*, 2025). Em paralelo, sistemas bioeletroquímicos, especialmente células de eletrólise microbiana, permitem acoplar reações de oxidação à produção catódica de hidrogênio (Schröder; Harnisch; Angenent, 2015). Também foi demonstrada atividade eletrocatalítica para evolução de hidrogênio em um biocátodo contendo lacase imobilizada em TiO_2, evidenciando uma possibilidade adicional de integração entre biocatálise e produção de hidrogênio (Arvizu *et al.*, 2023). Esses resultados indicam potencial para o desenvolvimento de plataformas multifuncionais, embora o acoplamento direto entre degradação enzimática de poluentes e geração de hidrogênio ainda demande validação experimental em arquiteturas integradas.

Apesar desses avanços, permanecem lacunas importantes quanto à integração de catálise enzimática e processos eletroquímicos em plataformas capazes de combinar eficiência de remoção, estabilidade operacional e recuperação de valor (Huang *et al.*, 2024; Kyomuhimbo; Brink, 2023). Desafios associados à imobilização enzimática, à transferência de elétrons, à estabilidade em matrizes reais e à escalabilidade ainda limitam aplicações práticas. Portanto, este estudo tem como objetivo realizar uma análise bibliométrica e sistemática de sistemas eletroquímicos associados a enzimas oxidativas para a detecção e remoção de poluentes orgânicos, com ênfase em compostos fenólicos. A hipótese de trabalho é que a engenharia de bioeletrodos, por meio da seleção de materiais e estratégias de imobilização, pode melhorar a transferência eletrônica e a estabilidade catalítica e, em arquiteturas apropriadas, favorecer a integração do tratamento a processos de valor agregado. O trabalho busca identificar tendências de pesquisa, lacunas tecnológicas e direções futuras que contribuam para o projeto racional de sistemas mais eficientes e sustentáveis.

Metodologia

Foi conduzida uma análise bibliométrica e sistemática combinada para avaliar o panorama de pesquisa sobre tecnologias eletroquímicas associadas a enzimas oxidativas para a detecção e remoção de poluentes orgânicos. O estudo adotou diretrizes de síntese de evidências com o objetivo de aumentar a transparência e a reprodutibilidade do procedimento de busca e triagem (Collaboration for Environmental Evidence, 2018). Os dados foram obtidos na base Scopus por meio de busca booleana avançada aplicada aos campos de título, resumo e palavras-chave, combinando termos relacionados a enzimas oxidativas, como lacase, peroxidase, tirosinase e oxigenases, e a processos eletroquímicos, como eletrooxidação, degradação eletroquímica e tratamento de efluentes. Foram considerados artigos originais publicados em inglês e indexados até dezembro de 2025, com exclusão de revisões e estudos não primários. A evolução anual das publicações foi examinada para todo o período recuperado na base (1975-2025), enquanto as análises de distribuição geográfica e de coocorrência de palavras-chave foram apresentadas para 2015-2025.

A busca inicial resultou em 97 publicações. Após a triagem com base na aderência ao escopo do estudo, 84 artigos foram selecionados para análise. Indicadores bibliométricos, incluindo evolução anual das publicações, países, instituições e periódicos, foram organizados e analisados com auxílio do Excel e do OriginPro. A análise de coocorrência de palavras-chave foi realizada no VOSviewer (v. 1.6.15), ferramenta desenvolvida para construção e visualização de mapas bibliométricos (Van Eck; Waltman, 2010). A abordagem integrada foi utilizada para identificar tendências temáticas, lacunas de conhecimento e oportunidades de pesquisa.

Resultados

O panorama mundial das pesquisas sobre tecnologias eletroquímicas associadas a enzimas oxidativas para a detecção e remoção de poluentes orgânicos foi avaliado por análise bibliométrica na base Scopus, considerando publicações indexadas até dezembro de 2025 (Tabela 1). A busca contemplou enzimas oxidativas, como lacase, peroxidase, tirosinase e oxigenases, associadas a processos eletroquímicos aplicados a poluentes orgânicos, especialmente compostos fenólicos em

matrizes aquosas. Foram inicialmente identificados 97 artigos. Após a triagem e a exclusão de estudos não relacionados ao escopo, 84 publicações foram mantidas para as análises subsequentes.

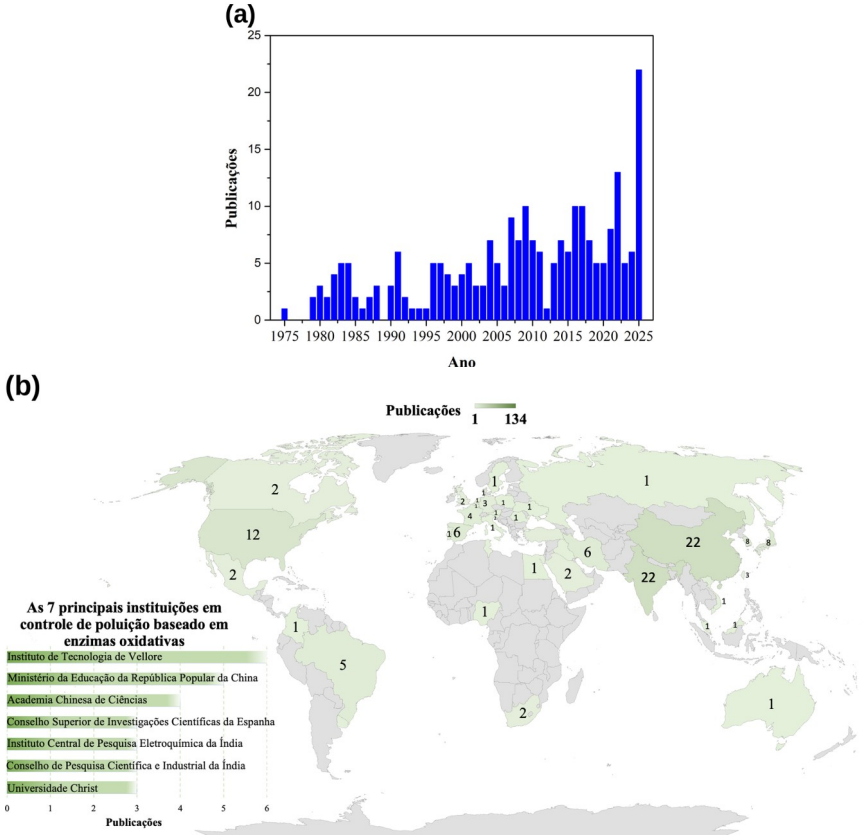
Tabela 1 - Busca booleana avançada relacionada à pesquisa sobre enzimas oxidativas para a detecção e remoção de poluentes orgânicos, com base na base de dados Scopus até dezembro de 2025.

Busca booleana avançada	**Número de artigos**
TITLE-ABS-KEY (("oxidative enzyme*" OR laccase OR peroxidase OR tyrosinase OR ligninolytic OR *oxygenase) AND ("organic electrooxidation" OR "electrochemical treatment" OR "electrochemical removal" OR "electrochemical degradation" OR "electrocatalytic degradation" OR "electrochemical oxidation" OR electro*oxidation OR "electrochemical wastewater treatment" OR "anodic oxidation" OR "wastewater electrolysis" OR "effluent electrolysis")) AND (EXCLUDE (DOCTYPE, "re")) AND NOT (review* OR "state-of-the-art" OR roadmap) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE, "ar")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE, "English"))	97

Fonte: elaborado pelos autores, com base na base de dados Scopus.

A Figura 1a apresenta o número anual de publicações relacionadas às tecnologias eletroquímicas associadas a enzimas oxidativas para detecção e remoção de poluentes orgânicos no período de 1975 a 2025. Observa-se um crescimento da produção científica, com aumento nos anos mais recentes. Os artigos recuperados estão distribuídos aproximadamente em 65 periódicos, incluindo *Chemosphere*, *Electrochimica Acta*, *Microchimica Acta*, *ACS Catalysis*, *ACS Omega*, *Angewandte Chemie International Edition*, *Biosensors and Bioelectronics* e *Electroanalysis*. Em conjunto, esses periódicos concentram aproximadamente 33% das publicações consideradas. A Figura 1b mostra que China, Índia, Estados Unidos, Japão, Coreia do Sul, Irã, Espanha e Brasil se destacam na produção científica relacionada ao tema, reunindo cerca de 66,4% das publicações.

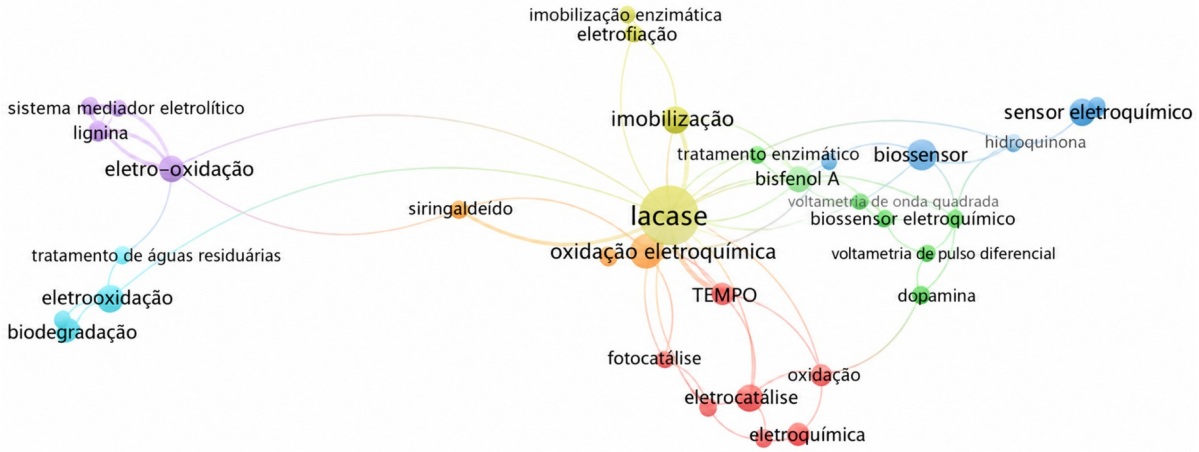
Figura 1 - (a) Número anual de publicações sobre enzimas oxidativas em processos eletroquímicos (1975-2025) e (b) distribuição geográfica das publicações e as sete principais instituições (2015-2025).



Fonte: elaborado pelos autores, com base na base de dados Scopus.

A Figura 2 apresenta a rede de coocorrência de palavras-chave (mínimo de 2 ocorrências), representando as tendências na aplicação de enzimas oxidativas para a detecção e remoção eletroquímica de poluentes orgânicos e a relação correspondente entre os principais temas, organizados em sete agrupamentos representados por cores distintas, com base na base Scopus e no VOSviewer como software de grafos de redes bibliométricas. Os agrupamentos podem ser reunidos em dois grandes grupos: eletrooxidação/degradação e sensoriamento/detecção.

Figura 2 - Mapa de visualização em rede da coocorrência de palavras-chave para tecnologias eletroquímicas voltadas à detecção e remoção de poluentes orgânicos utilizando enzimas oxidativas, de 2015 a 2025. O tamanho do nó e a espessura das arestas são proporcionais ao número de ocorrências. Cores distintas representam agrupamentos distintos.



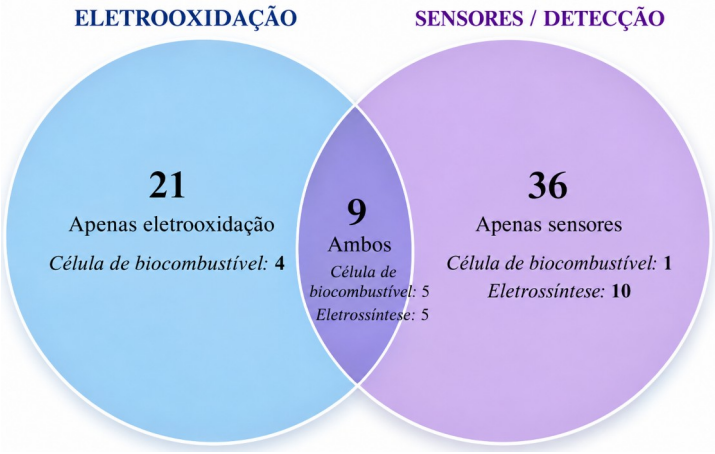
Fonte: elaborado pelos autores, com base na base de dados Scopus.

Discussão

O crescimento recente acentuado não linear da produção científica acompanha a expansão mais ampla das pesquisas em remediação eletroquímica e em tecnologias de integração de processos (Huang *et al.*, 2024). Da mesma forma, a participação expressiva de China e Índia é consistente com a crescente contribuição desses países para a pesquisa em remediação eletroquímica (Huang *et al.*, 2024).

A literatura mostra que a imobilização de lacase em materiais condutores, como grafeno, nanotubos de carbono e materiais híbridos, pode melhorar a comunicação eletrônica entre enzima e eletrodo e aumentar a estabilidade do sistema, embora o desempenho dependa fortemente da orientação enzimática, do método de imobilização e da arquitetura do material (Yoon *et al.*, 2020; Kyomuhimbo; Brink, 2023; Verma *et al.*, 2023). Esses avanços sustentam o desenvolvimento de bioeletrodos destinados ao sensoriamento ou à transformação eletroenzimática de compostos orgânicos. A análise bibliométrica indica que o sensoriamento constitui uma das frentes mais consolidadas para a aplicação eletroquímica de lacase, especialmente na detecção de compostos fenólicos (Verma *et al.*, 2023). Ao mesmo tempo, estudos que combinam processos eletroquímicos e enzimáticos mostram que a biocatálise pode complementar etapas de eletrooxidação e ampliar a remoção de contaminantes em matrizes aquosas (Lugo-Bueno *et al.*, 2022; Cunha *et al.*, 2025). Do ponto de vista ambiental, sistemas baseados em lacase apresentam a vantagem de operar sob condições relativamente brandas. Sob a perspectiva de engenharia, as principais oportunidades concentram-se na seleção de materiais de eletrodo, na transferência de elétrons, na estabilidade operacional e na integração de etapas de processo. O diagrama de Venn, visto na Figura 3, confirma essa divisão: dos artigos categorizados, 36 tratam exclusivamente de sensoriamento, 21 exclusivamente de eletrooxidação, e apenas 9 combinam as duas frentes, o que indica que a convergência entre detecção e tratamento ainda está em estágio inicial de desenvolvimento.

Figura 3 - Diagrama de Venn das pesquisas que investigam o uso de enzimas oxidativas para a detecção e remoção eletroquímica de poluentes orgânicos, com base na análise bibliométrica dos 84 artigos selecionados após triagem.



Fonte: elaborado pelos autores, com base na base de dados Scopus.

Conclusão

Os resultados indicam a consolidação de duas frentes principais nas pesquisas que associam enzimas oxidativas a tecnologias eletroquímicas: a detecção/sensoriamento e a eletrooxidação/degradação. A lacase destaca-se pela versatilidade catalítica e pela possibilidade de imobilização em materiais condutores, características relevantes para o desenvolvimento de bioeletrodos. O mapeamento bibliométrico evidencia uma aproximação crescente entre estudos de biossensoriamento, engenharia de eletrodos e tratamento eletroenzimático de poluentes. A imobilização enzimática, a transferência de elétrons e a estabilidade operacional emergem como fatores centrais para o avanço dessas plataformas. Do ponto de vista tecnológico, os resultados apontam potencial para evoluir de aplicações isoladas para sistemas multifuncionais, inclusive com integração a rotas de recuperação de valor. Trabalhos futuros devem priorizar validação em efluentes reais, estabilidade em operação prolongada, otimização das arquiteturas de eletrodo e desenvolvimento de reatores contínuos. Também é necessário demonstrar experimentalmente, em uma mesma plataforma, o acoplamento entre remoção de poluentes e processos de valor agregado, como a produção de hidrogênio, antes de se considerar a escalabilidade dessa proposta.

Referências

ARVIZU, I. C.; GARCÍA-REYES, R. B.; PECH-CANUL, M. A.; GARCÍA-GONZÁLEZ, A. Evaluating the role of laccase immobilized TiO2 for potential use as biocathode in a microbial electrolysis cell. **Biochem. Eng. J.**, v. 194, 108883, 2023. DOI: 10.1016/j.bej.2023.108883.

BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **J. Hazard. Mater.**, v. 160, n. 2-3, p. 265-288, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.045.

COLLABORATION FOR ENVIRONMENTAL EVIDENCE. **Guidelines and Standards for Evidence Synthesis in Environmental Management**. Version 5.0. PULLIN, A. S.; FRAMPTON, G. K.; LIVOREIL, B.; PETROKOFSKY, G. (ed.). 2018. Disponível em: https://environmentalevidence.org/information-for-authors/. Acesso em: 26 ago. 2026.

CUNHA, A. C.; DE SOUZA, J. C.; DE ALMEIDA, E. J. R.; SONGULASHVILI, G.; ROSSINI, E. L.; FLAHAUT, S.; DE ANDRADE, A. R. Combining electrochemical and enzymatic treatments to enhance bisphenol A degradation in water. **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, v. 22, n. 11, p. 10725-10740, 2025. DOI: 10.1007/s13762-025-06351-2.

DURAN, N.; ESPOSITO, E. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 28, n. 2, p. 83-99, 2000. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00168-5.

HUANG, W.; LIU, S.; ZHANG, T.; WU, H.; PU, S. Bibliometric analysis and systematic review of electrochemical methods for environmental remediation. **J. Environ. Sci.**, v. 144, p. 113-136, 2024. DOI: 10.1016/j.jes.2023.08.003.

KYOMUHIMBO, H. D.; BRINK, H. G. Applications and immobilization strategies of the copper-centred laccase enzyme: a review. **Heliyon**, v. 9, n. 2, e13156, 2023. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e13156.

LUGO-BUENO, S. F. *et al*. Biocatalysis assisted by electrochemical processes for the removal of bisphenol A and triclosan in wastewater. **Environ. Technol. Innov.**, v. 28, 102921, 2022. DOI: 10.1016/j.eti.2022.102921.

MATE, D. M.; ALCALDE, M. Laccase: a multi-purpose biocatalyst at the forefront of biotechnology. **Microb. Biotechnol.**, v. 10, n. 6, p. 1457-1467, 2017. DOI: 10.1111/1751-7915.12422.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.09.010.

RODRÍGUEZ COUTO, S.; TOCA HERRERA, J. L. Industrial and biotechnological applications of laccases: a review. **Biotechnol. Adv.**, v. 24, n. 5, p. 500-513, 2006. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2006.04.003.

SCHRÖDER, U.; HARNISCH, F.; ANGENENT, L. T. Microbial electrochemistry and technology: terminology and classification. **Energy Environ. Sci.**, v. 8, n. 2, p. 513-519, 2015. DOI: 10.1039/C4EE03359K.

VAN ECK, N. J.; WALTMAN, L. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. **Scientometrics**, v. 84, n. 2, p. 523-538, 2010. DOI: 10.1007/s11192-009-0146-3.

VERMA, S.; THAKUR, D.; PANDEY, C. M.; KUMAR, D. Recent prospects of carbonaceous nanomaterials-based laccase biosensor for electrochemical detection of phenolic compounds. **Biosensors**, v. 13, n. 3, 305, 2023. DOI: 10.3390/bios13030305.

YOON, T. *et al*. Immobilization of laccase on a graphene interface: direct electron transfer and molecular dynamics study. **Appl. Surf. Sci.**, v. 521, 146378, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146378.

Agradecimentos

K. S. G. C. Oliveira agradece o apoio financeiro por meio de bolsa de pesquisa concedida pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasil) (#153257/2025-3).