



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**PROPOSTA PARA REUTILIZAÇÃO DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL
ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS EM PROCESSOS
ADSORTIVOS POR MEIO DA CELULOSE BACTERIANA**

THAÍS JERUZZA MACIEL PÓVOAS SOUTO

Recife-PE
Dezembro/2022

THAÍS JERUZZA MACIEL PÓVOAS SOUTO

**PROPOSTA PARA REUTILIZAÇÃO DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL
ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS EM PROCESSOS
ADSORTIVOS POR MEIO DA CELULOSE BACTERIANA**

Defesa de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito final para obtenção do grau de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alex Souza Moraes

**Recife-PE
Dezembro/2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S728p Souto, Thaís Jeruzza Maciel Póvoas
Proposta para reutilização de corantes da indústria têxtil através da aplicação de nanomateriais em processos adsorptivos por meio da celulose bacteriana / Thaís Jeruzza Maciel Póvoas Souto. - 2022.
99 f. : il.
- Orientador: Alex Souza Moraes.
Inclui referências e anexo(s).
- Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Química, Recife, 2023.
1. Corantes. 2. Celulose bacteriana. 3. Reutilização. I. Moraes, Alex Souza, orient. II. Título

CDD 540

THAÍS JERUZZA MACIEL PÓVOAS SOUTO

PROPOSTA PARA REUTILIZAÇÃO DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL
ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS EM PROCESSOS
ADSORTIVOS POR MEIO DA CELULOSE BACTERIANA

BANCA DO EXAME DE DEFESA

Prof. Dr. Alex Souza Moraes

Orientador

Prof. Dr. Otavio Pereira dos Santos Júnior

1º Examinador externo

Prof. Dr. Alberto Antônio da Silva

2º Examinador externo

Prof. Dr. João Rufino Freitas Filho

3º Examinador interno

Prof. Dr. Enjôlras de Albuquerque Medeiros Lima

4º Examinador interno

Prof. Dr. Romildo Morant de Holanda

5º Examinador externo - Suplente

AGRADECIMENTOS

Desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse.

Em meio a tantas pessoas a quem quero agradecer esta conquista, início agradecendo a Deus, por ter conseguido realizar esse objetivo pessoal de tornar-me doutora.

A Neto Dantas, meu marido, com amor, pelo permanente incentivo e preocupação com que sempre acompanhou este meu trabalho. Agradeço ainda a paciência e amor demonstrados nos meus momentos de angústia.

Aos meus pais pelo exemplo que são para mim, pelo amor, paciência, carinho, confiança e por sempre me ensinarem a não desistir dos meus sonhos e ter humildade para alcançá-los.

Aos meus irmãos, Paulo e Ari, pela companhia, brincadeiras, amizade e por me ajudarem sempre.

À toda minha família por tudo que representa para mim.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alex Souza Moraes, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, o ter-me deixado fazer parte do seu grupo de pesquisa de Quimiometria e Geoquímica Ambiental, ter acreditado em mim e nas minhas capacidades. Agradeço ainda o trato simples, correto e científico, com que sempre abordou as nossas reuniões de trabalho, sem nunca ter permitido que o desalento se instalasse, mesmo quando as coisas não corriam bem. Agradeço-lhe ainda o tema do trabalho, que sempre me aliciou, o que fez, a maioria das vezes, conseguir ultrapassar dificuldades surgidas.

Agradeço, de igual forma, ao Prof. Dr. Otavio Pereira dos Santos Júnior, pela forma amiga e generosa com que sempre me incentivou e ajudou, e pelo estímulo sentido após cada conversa, de uma forma ou de outra, sempre deram resultados práticos importantes.

Aos meus amigos e colegas que tive a felicidade de conhecer, Milena, Lucas, Gabriel, Neilton, Sânzia, Moara, por mostrarem a importância das verdadeiras amizades.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Medicamentos, Tecnologias, Energias e Soluções Ambientais (LaMTESA), pelas novas descobertas e pelos bons momentos de descontração. Agradeço especialmente a Arthur, que tem sido extremamente paciente em ajuda-me nos experimentos, as boas discussões e a alegria que por vezes se instalava.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, pelos excelentes professores, que sempre estiveram disponíveis para ajudar, e pelas aulas ministradas.

Agradeço aos membros da banca examinadora, pelo interesse e disponibilidade.

Agradeço as instalações do Laboratório de Bioprocessos (Labio), do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LABMAQ), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), que foram essenciais para o desenvolvimento da pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos durante todo o meu doutorado.

Aos dirigentes das Indústrias Têxteis da cidade de Caruaru-PE, que abriram as portas das suas empresas para realização do trabalho.

A todos os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Atualmente o estado do meio ambiente tem demonstrado o quão importante/vital é investir em tecnologias que trabalhem com sistemas que permitam o reaproveitamento ou descarte de produtos, uma vez que as tecnologias são voltadas para uma maior sustentabilidade, seja pela redução da carga de poluentes e efluentes ou reaproveitando esses passivos ambientais em uma aplicação prática, gerando economia. Assim, para mitigar os impactos ambientais da produção de corantes e pigmentos orgânicos a partir dos processos químicos existentes dentro da indústria têxtil, entre sua molécula e sua síntese, este trabalho buscou investigar as propriedades estruturais e morfológicas do bioadsorvente, para aplicação em processos adsorptivos na geração de um subproduto e promovendo a caracterização de corantes comerciais sintéticos. Enquanto material bioadsorvente utilizou-se da celulose bacteriana como um método alternativo de remoção de corantes por meio da adsorção, funcionando como um adsorvente capaz de separar de forma eficaz devido a sua pureza, elasticidade e biocompatibilidade. Para analisar os parâmetros de adsorção feitos pela celulose bacteriana, a metodologia de estudo utilizada foi a análise de UV/Vis, ICP-OES, a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise Termogravimétrica (TGA). Assim, analisou-se o quanto o uso de tecnologias recicláveis pode promover uma nova forma de utilização de corantes, uma vez que a nanofiltração pode ser contemplada pela técnica de separação por membrana, o que implica na promoção da sustentabilidade. Como resultados obtidos observou-se que os corantes têxteis por meio da cinética da adsorção apresentaram uma taxa de remoção para o C8 de aproximadamente 16%, para C10. A cinética de adsorção pode ser bem expressa pelo modelo de pseudo-segunda ordem, indicando a importância da adsorção química no processo. Ao realizar a Análise Termogravimétrica notou-se que a celulose bacteriana começa a perder estabilidade de sua estrutura aos 360°C, atingindo o ápice aos 555°C desaparecendo do experimento, formando um subcorante para reutilização em um novo processo de tingimento. Desta forma, concluí-se que com a quantidade de metais identificada na composição química do corante, aponta-se o quão importante foi o uso da celulose bacteriana, também, na promoção do descarte, uma vez que o metal desenvolve resistência ao meio ambiente, e da mesma forma seria uma fonte de poluente inorgânico com alta mobilidade e alta toxicidade. Após a análise dos dados, obtém-se como resultado a importância da Celulose Bacteriana (CB) na remoção de corantes em efluentes industriais têxteis, pois a mesma se degrada a certa temperatura e o corante torna-se purificado para ser reutilizado, protegendo assim o meio ambiente e a saúde humana.

Palavras-chave: Corantes; celulose bacteriana; reutilização.

ABSTRACT

Currently, the state of the environment has demonstrated how important/vital it is to invest in technologies that work with systems that allow the reuse or disposal of products, since technologies are aimed at greater sustainability, either by reducing the load of pollutants and effluents or reusing these environmental liabilities in a practical application, generating savings. Thus, to mitigate the environmental impacts of the production of dyes and organic pigments from the chemical processes existing within the textile industry, between its molecule and its synthesis, this work sought to investigate the structural and morphological properties of the bioadsorbent, for application in adsorptive processes in the generation of a by-product and promoting the characterization of synthetic commercial dyes. As a bioadsorbent material, bacterial cellulose was used as an alternative method of removing dyes through adsorption, functioning as an absorbent capable of separating effectively due to its purity, elasticity, and biocompatibility. To analyze the adsorption parameters made by bacterial cellulose, the study methodology used was the UV/Vis analysis, ICP-OES, Principal Component Analysis (PCA) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Thus, it was analyzed how much the use of recyclable technologies can promote a new way of using dyes, since nanofiltration can be contemplated by the membrane separation technique, which implies the promotion of sustainability. As results obtained, it was observed that the textile dyes, through the adsorption kinetics, presented a removal rate for C8 of approximately 16%, for C10. Adsorption kinetics can be well expressed by the pseudo-second order model, indicating the importance of chemical adsorption in the process. When carrying out the Thermogravimetric Analysis, it was noticed that the bacterial cellulose begins to lose its structural stability at 360°C, reaching the apex at 555°C, disappearing from the experiment, forming a subdye for reuse in a new dyeing process. In this way, it was concluded that with the amount of metals identified in the chemical composition of the dye, it is pointed out how important the use of bacterial cellulose was, also, in the promotion of disposal, since the metal develops resistance to the environment, and likewise would be a source of inorganic pollutant with high mobility and high toxicity. After analyzing the data, the result is the importance of Bacterial Cellulose (BC) in the removal of dyes in textile industrial effluents, as it degrades at a certain temperature and the dye becomes purified to be reused, thus protecting the environment and human health.

Keywords: Dyes; bacterial cellulose; reuse.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo geral	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1. Celulose Bacteriana	16
3.1.1. Celulose Bacteriana na Geração de Matrizes Adsorventes	27
3.2. Processo de adsorção	30
3.2.1. Cinética de adsorção	31
3.3. Corantes	33
3.3.1. Técnicas de remoção	38
3.3.2. Especificação e impactos dos corantes ao meio ambiente e a saúde humana	39
3.4. Análise de Componentes Principais (PCA)	41
3.5. Análise UV-Vis	42
3.6. Análise ICP-OES	44
3.7 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	46
3.8 Análise Termogravimétrica (TGA)	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1. Produção de membrana de celulose bacteriana	50
4.1.1 . Caracterização da membrana de celulose bacteriana	50
4.1.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR)	50
4.1.1.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	50
4.2. Teste de absorção inicial	51
4.3. PCA (Análise de Componentes Principais)	51
4.4. Teste de estabilidade de pH	52
4.5. Teste de adsorção	52
4.6. Análise UV-Vis	53
4.7. Análise ICP-OES	53
4.8. Termogravimétrica (TGA)	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. Caracterização química da Celulose Bacteriana	54
5.2. Caracterização dos corantes	57
5.3. Utilização da Celulose Bacteriana na remoção dos corantes	62
5.4. Cinética de adsorção	73
5.5. Análise Termogravimétrica (TGA)	77
6. CONCLUSÃO	82
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
8. ANEXO	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura química da celulose.....	17
Figura 2. Exemplo de interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã.....	34
Figura 3. Exemplo do processo de tintura do algodão com corante reativo.....	35
Figura 4. Exemplo de corante direto.....	36
Figura 5. Estrutura molecular do corante ácido violeta.....	37
Figura 6. Exemplo de tintura da lã com o corante pré-metálico.....	38
Figura 7. Princípio de mediação.....	44
Figura 8. Principais componentes de um termogravímetro.....	48
Figura 9. Celulose Bacteriana.....	55
Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia de (A) Celulose bacteriana (CB).....	56

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Bandas do espectro infravermelho de celulose bacteriana.....	54
Gráfico 2. Bandas do espectro infravermelho do corante 10.....	58
Gráfico 3. Bandas do espectro infravermelho do corante 8.....	59
Gráfico 4. Estudo inicial de adsorção.....	64
Gráfico 5. PCA e dendrograma baseado no estudo inicial de absorvância.....	64
Gráfico 6. Gráfico obtido pelo PCA para os resultados do ICP-OES para os 10 corantes.....	67
Gráfico 7. Estudo da absorção estável em valores de pH variantes.	68
Gráfico 8. Taxa de adsorção para C8.....	69
Gráfico 9. Taxa de adsorção para C10 ácido.....	70
Gráfico 10. Taxa de adsorção para C10 básico.....	71
Gráfico 11. Modelos de PPO e PSO para adsorção do Corante 8 na CB.....	74
Gráfico 12. Modelos de PPO e PSO para adsorção do Corante 10 ácido e básico na CB.....	75
Gráfico 13. Curva da análise térmica para Celulose Bacteriana (CB).....	78
Gráfico 14. Curva da análise térmica para o corante C10 acidificado.....	79
Gráfico 15. Curva da análise térmica para CB e corante C10 acidificado.....	80

LISTA DE SIGLAS e ABREVIATURAS

ATCC	<i>Acetobacteracetisubsp. Xylinum</i>
ATR	Reflectância Total Atenuada
ATR-FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada
BCM	Membrana de Celulose Bacteriana
CB	Celulose bacteriana
Ch	Quitosana
Cs	Césio
CS ₂	Dissulfeto de carbono
Cu	Cobre
CV	Celulose vegetal
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DRX	Difração Raio-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado
ICSB	International Council for Small Business
KLТ	Transformada Discreta de Karhunen-Loève
Na ₂ HPO ₄	Fosfato dissódico
NaOH	Hidróxido de sódio
NF	Nanofiltração
Ni-HCF	Hexacioanoferrato de níquel
Pb	Chumbo
PbCO ₃	Carbonato de chumbo (II)
Pb(NO ₃) ₂	Nitrato de chumbo (II)
PCA	Análise de Componentes Principais
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processo de Oxidação Avançada
PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
TGA	Termogravimétrica

TMA	Análise Termomecânica
ZnSe	Seleneto de zinco
ϵ -PL	ϵ -polilisina
UV	Ultravioleta

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades da celulose vegetal (CV) em relação à celulose bacteriana (CB).....	18
Tabela 2. Caracterização dos corantes.....	60
Tabela 3. Continuação da caracterização dos corantes.....	61
Tabela 4. Análise ICP-OES.....	63
Tabela 5. Valores médios dos resultados dos 10 corantes obtidos por ICP-OES.....	66
Tabela 6. Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do C8.....	73
Tabela 7. Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do C10 ácido e básico.....	76

1 INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial é possível contemplar um uso demasiado das indústrias e de toda a facilidade que elas podem proporcionar, contudo, com toda a evolução social e ambiental, nos dias atuais, há uma preocupação latente sobre a preservação ambiental e conseqüentemente com a utilização de formas sustentáveis de utilização e despejo dos recursos nos mais variados setores, assim, ao se especificar o setor têxtil, nota-se o quanto é quimicamente prejudicial alguns dos componentes utilizados nas produções (CALMON, 2010).

O Arranjo Produtivo Local de Confecções do Agreste Pernambucano (APLCAPE) é o segundo maior polo têxtil do país, empregando cerca de 100 mil pessoas, com uma produção de aproximadamente 900 milhões de peças por ano, perdendo apenas para o de São Paulo. Contudo é importante que o APL adote ações para garantir a sustentabilidade ambiental. Muitas destas lavanderias têm interesse em obter o selo verde que atesta sua adequação à regularização ambiental, para manter sua importância e conquistar novos mercados (ESTADÃO, 2013).

Sabe-se que o setor industrial têxtil se destaca pela alta demanda de água em seus processos (tingimento, branqueamento, estamparia e acabamento) proporcionando grande impacto no meio ambiente devido ao grande número de efluentes nocivos gerados. Esse efluente industrial inclui uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos, como corantes sintéticos e metais (SOUZA *et al.*, 2014).

Segundo Kant (2012), o consumo diário de água em uma lavanderia de médio porte com uma produção de cerca de 8.000 kg de tecido por dia é cerca de 400 mil litros de água. Para o tingimento o consumo de água específico varia de 30 a 50 litro/kg de tecido, dependendo do tipo de corante utilizado. Já a quantidade de corante a ser utilizada vai depender de que processo o tingimento vai utilizar, normalmente utiliza-se a impregnação ou o esgotamento.

Especificamente, os corantes e pigmentos orgânicos liberados da indústria têxtil são considerados as principais fontes de poluentes, apresentando grandes riscos aos ecossistemas aquáticos, incluindo redução da transparência que interfere na fotossíntese, aumento da carga orgânica levando à redução dos níveis de oxigênio

dissolvido e toxicidade à flora e fauna aquáticas, e também, podem representar uma ameaça a vida humana (COGO, 2011).

Deve-se notar que os corantes são muito estáveis à degradação, esta situação permite entender a necessidade de utilizar processos de remoção de corantes, como adsorção, Processo de Oxidação Avançada (POA), destilação, floculação, coagulação e separação por membranas, têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes. Nos últimos anos, essa utilização da membrana tem atraído grande interesse na área de tratamento de efluentes devido aos seus excelentes benefícios, incluindo baixo consumo de energia, baixa toxicidade do material, fácil reprodutibilidade de síntese, alta eficiência de separação e fácil operação, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Especificamente, a tecnologia de nanofiltração (NF) é a ferramenta mais poderosa para separar moléculas de corantes orgânicos e minerais inorgânicos.

Dentro dessa lógica, a Celulose Bacteriana (BC) é pontuada como um biopolímero mais abundante constituído por unidades monoméricas de β -D-glicopirranose denominada celobiose, que é convertida em celulose polimérica, através da união de unidades de D-glicose através de ligação glicosídica $\beta(1\rightarrow4)$, envoltas em uma matriz de hemicelulose e lignina que impedem os ataques químicos. A CB tem enorme potencial para ser usado como adsorvente para separação efetiva de contaminantes, devido às suas propriedades de alta retenção de água, capacidade, rede de fibras finas e alta resistência à tração mecânica, alta pureza, flexibilidade, elasticidade, ausência de toxicidade e biocompatibilidade.

Para possibilitar a resposta ao problema levantado por esta pesquisa, alguns instrumentos quantitativos foram utilizados para analisar as amostras de corantes, incluindo análise (UV/Vis) para compreensão da absorvância espectral; a análise da espectrometria de emissão atômica com o método de fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e, por fim, de forma mais ampla e concatenada a análise Termogravimétrica. Esta última é responsável por oferecer um resultado que inclua o observado pelas demais análises específicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Propor a reutilização de corantes empregados na indústria têxteis através de processos adsorptivos por meio da celulose bacteriana, sendo posteriormente expostas a altas temperaturas para obtenção de um subcorante.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir a celulose bacteriana por via microbiana através do *Gluconacetobacter xylinus* e caracterizá-la espectroscopicamente via FTIR e microscopicamente via MEV-EDS;
- Caracterizar os corantes espectroscopicamente via FTIR e por meio da análise química instrumental via ICP-OES, para propor uma estrutura mais definida para os corantes;
- Utilizar a celulose bacteriana como suporte na adsorção de corantes no teste de cinética de adsorção, a fim de promover uma taxa de remoção de parte dos corantes;
- Aplicar a análise térmica (TGA) no processo de adsorção com possibilidade de utilização das tecnologias recicláveis na promoção de uma nova forma de utilizar os corantes.

3 REVISÃO DE LITERATURA

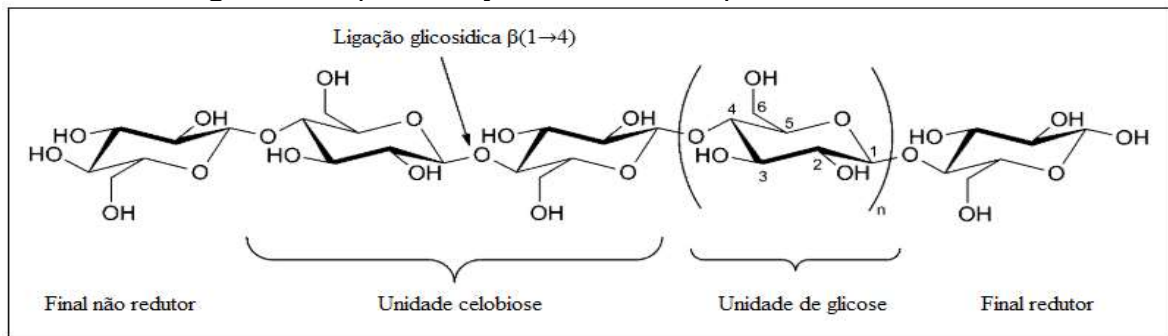
3.1 Celulose bacteriana

Diversos estudos realizados pela comunidade científica demonstram uma enorme atenção voltada para o desenvolvimento de biopolímeros, e suas modificações, os quais possam configurar a geração tecnológica de produtos renováveis, biodegradáveis, biocompatíveis com aplicações industriais, farmacológica, cosmética e biotecnológica (HU *et al.*, 2014).

A celulose é o principal biopolímero da terra e possui uma grande importância na economia mundial (KESHK, 2014). No Brasil, desde a década de 60, é constante o crescimento da produção da celulose, para a qual se estima uma produção de 10 toneladas por ano, podendo ser encontrada em diferentes formas de vida como em plantas, fungos, bactérias, entre outros (GOMES *et al.*, 2013).

Classificada como um carboidrato, a celulose é um polímero formado por cadeias poliméricas lineares de monômeros de D-glicose, na qual são constituídas por duas moléculas de glicose unidas através de ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, o qual as microfibrilas de celulose, que são moléculas longas e rígidas, se formam por ligações de hidrogênio, responsáveis pela rigidez da cadeia e pela formação de fibras retas e estáveis que elevam a resistência mecânica e fazem com que a celulose seja insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (UL-ISLAM *et al.*, 2012; EYLEY; THIELEMANS, 2014; SANTOS *et al.*, 2015). Isto acontece quando os átomos de oxigênio e hidrogênio estão envolvidos na formação e ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, que são responsáveis pela formação de fibras celulósicas (CREDOU; BERTHELOT, 2014).

Figura 1. Representação da estrutura química da celulose.



Fonte: EYLEYTHIELEMANS (2014).

Segundo Wurzburg (1989) nas extremidades da cadeia celulósica, existe uma unidade terminal de glicose, constituída de uma hidroxila primária e duas secundárias. Porém, em seu final (Figura 1) apresenta um agrupamento aldeído de forma hemiacetal interna. A outra extremidade (final não redutor) apresenta uma unidade de glicose contendo uma hidroxila primária e três secundárias.

A celulose tem uma vantagem importante que é produzir derivados celulósicos a partir de reações que ocorrem nas hidroxilas livres, nos carbonos 2,3 e 6 (Figura 1). Essas modificações dão à celulose outras funcionalidades, com propriedades diferentes da celulose original (KLEMM *et al.*, 2005).

As fontes predominantes de celulose incluem a parede celular das plantas, no qual está ligada fisicamente com a lignina e hemicelulose (UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015). A celulose não é extraída somente das plantas, outros seres vivos como algumas espécies de bactérias, fungos e algas também são capazes de produzi-la (MAEHARA *et al.*, 2013; FANG; CATCHMARK, 2015).

Trazendo aqui uma especificação da celulose, a celulose bacteriana (CB) é um polímero natural nano-estruturado, diferindo da análoga vegetal por possuir alta pureza (livre de lignina, hemicelulose e pectina) e por possuir domínios cristalinos (microcristalina); sendo amplamente estudada nas últimas décadas pela comunidade científica (BROWN, 1886; CACICEDO *et al.*, 2016).

A celulose bacteriana apresenta a mesma composição química da celulose vegetal, ou seja, ambas são formadas por moléculas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$ (LIMA *et al.*, 2015). Como caracterizara, Sulaeva *et al.* (2015) a

celulose bacteriana apresenta fibras com dimensão manométrica (70-80 nm) enquanto que as fibras de origem vegetal são micrométricas ($1,4-4,0 \times 10^{-2}$ nm), relaciona-se a outras propriedades conforme a tabela 1.

As microfibrilas de celulose bacteriana foram descritas por Muhlethaler, em 1949, afirmando ser cerca de 100 vezes menores que as da celulose vegetal. Além disso, a rede fibrosa de CB é feita a partir de três nanofibras dimensionais bem dispostas, resultando na formação de uma folha de hidrogel com elevada área superficial e porosidade (ESA *et al.*, 2014).

Deste modo, as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares mantêm as cadeias de celulose próximas, fazendo com que as fibras da celulose bacteriana possuam uma baixa solubilidade e alta retenção de água, além de resistência mecânica, elevada pureza, flexibilidade, elasticidade, ausência de toxicidade e biocompatibilidade (ESA *et al.*, 2014).

Tabela 1. Propriedades da celulose vegetal (CV) em relação à celulose bacteriana (CB).

Propriedade	CV	CB	Referência
Largura da fibra (nm)	40 – 140 x 10 ³	70 - 80	Pecoraro <i>et al.</i> (2007)
Índice de cristalinidade (%)	56 – 65	65 - 79	Pecoraro <i>et al.</i> (2007) Sulaeva <i>et al.</i> (2015)
Grau de polimerização (10 ³)	13 – 14	2 - 14	Watanabe <i>et al.</i> (1998) Pecoraro <i>et al.</i> (2007)
Módulo de Young (Gpa)	5,5 – 12,6	15 – 30	Pecoraro <i>et al.</i> (2007)
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	1 – 30	37	Kim <i>et al.</i> (2002)
Quantidade de água (%)*	60	98,5	Pecoraro <i>et al.</i> (2007)
Módulo e Young de uma fibra (Gpa)	20	114	Hsieh <i>et al.</i> (2008) Pereira <i>et al.</i> (2014)

*Quantidade de água que pode ser adsorvida

Estudos realizados por Donini *et al.* (2010) compararam a produtividade da celulose de plantas e microrganismos, a fim de determinar a vantagem de produzir celulose a partir de bactérias. Em análise, confrontaram a produção de celulose a partir de 1 ha de eucalipto com incremento médio anual de 50 m³, fornecendo uma densidade básica de 500kg.m⁻³, gerando um incremento médio de anual de 25 t de celulose ha

¹ano⁻¹. Com 7 anos deste plantio, produziu 45% de conteúdo de celulose, aproximadamente 80 t de celulose por hectare. Os mesmos autores descobriram que a mesma produção poderia ser obtida por bactérias, com um rendimento hipotético de 15 g.L⁻¹ em 50 h de cultivo (média de 0,3 g.h⁻¹) em um biorreator de 500 m³ em aproximadamente 22 dias. Com isso, além de ter uma produção mais eficiente, tem-se uma celulose bacteriana pura e ecologicamente sustentável como produto.

Dessa forma, acredita-se que a celulose bacteriana se enquadra como um biopolímero bastante promissor, tornando-se um dos biomateriais mais próspero da atualidade, obtido através de rotas biosintéticas por meio de bactérias de alguns gêneros como: *Gluconacetobacter*, *rhizobium*, *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, que produzem um polímero linear de celulose fortemente associada pelas ligações de hidrogênio que são responsáveis pela formação de fibras de celulose (DONINI *et al.*, 2010). A diferença significativa entre elas é a capacidade de massa de celulose produzida em cultura. Dessa forma, as bactérias do gênero *Gluconacetobacter* são as que vêm sendo destacadas por pesquisadores, devido a sua capacidade de sintetizar celulose em quantidades comerciais (KUO *et al.*, 2016).

Dentre as cepas dessa espécie, nos quais são utilizadas para a produção de celulose, destaca-se a ATCC 23767 que, em 1886 foi designada por Brown como *Acetobacteracetisub sp. Xylinum*, no qual teve sua nomenclatura confirmada no encontro da comissão judicial do ICSB, em 29 de março de 1973, na qual foi divulgado a lista de nomes de bactérias aprovadas (SKERMAN *et al.*, 1980).

A bactéria *G. xylinus* apresenta uma forma de bastonete (0,5 µm a 1,0 µm de largura e 2,0 µm a 10,0 µm de comprimento), não patogênicas, gram-negativa e são estritamente aeróbicas e não fotossintéticas, são capazes de converter fontes comuns de carbono como glicose, glicerol, sacarose, frutose, manitol, entre outros, em celulose em poucos dias, em pH ótimo entre 4 e 6 (TOMIDA; KONDO, 2009; CACICEDO *et al.*, 2016).

Para o crescimento da *G. xylinus* a faixa e temperatura ideal para as culturas é de 28 – 30 °C, sendo que sua morte térmica ocorre entre 65 a 70 °C (KLEMM *et al.*, 2005). Sua produção se dá em meio de cultura composto por hidratos de carbono, que são as fontes necessárias para a síntese da CB, extrato de levedura, fonte de nitrogênio e

ainda peptona. Os períodos de incubação para a produção de CB dependem do sistema de cultivo, onde o aparecimento da película de celulose pode surgir com 24h (IGUCHI *et al.*, 2000).

As fontes de carbono são indispensáveis para as bactérias, pois a partir delas os microrganismos obtêm energia para seu metabolismo. Segundo Ross *et al.*(1991), a glicose, é a fonte de carbono mais utilizada, obtendo um consumo da glicose por *G. xylinus* em processo estático de até 99% e são produzidos com 4 dias de fermentação, sendo 19% de glicose incorporada CB e 40% convertida a ácido glucônico. Contudo, sua limitação está na formação de ácido, no qual resulta na diminuição do pH e conseqüentemente na diminuição da produção de CB. Já Mikkelsen *et al.*(2009), utilizou a sacarose como fonte de carbono, no qual apresentou um baixo rendimento nas primeiras 46 horas de fermentação, apenas após 96 horas é que se obteve rendimento elevado. Porém Zhong *et al.*(2013), utilizou seis fontes de carbono, glicose, manitol, glicerol, frutose, sacarose e galactose, e observou que mais de 96h o uso de glicerol e glicose proporcionaram melhores rendimentos de produção comparado com as demais fontes, sem apresentar diferença quanto a caracterização estrutural. Ao final do processo de fermentação o mesmo autor verificou que foi consumido 85% de glicerol e desse valor 47,96% foram incorporados a CB, os outros 37,08% sejam de metabólitos, no qual o glicerol obteve maiores valores de CB sendo de 14,7 g mol⁻¹. Segundo Zhang *et al.*(2010), a bioconversão do glicerol não gera somente CB, mastambém diversos metabólitos.

Outra vantagem da produção a partir do glicerol é a elevada resistência a tração, baixa porosidade e maior índice de cristalinidade comparado com as demais fontes (ZHONG *et al.*, 2013).Segundo Campano *et al.* (2016) a produção a celulose bacteriana ocorre em meio estático, onde surge o crescimento de uma membrana na superfície do meio de cultura, sendo o processo mais utilizado, devido ao baixo custo e aumento do rendimento de produção. Dentro desta perspectiva, Lin e Dufresne (2014) analisaram que a produção de celulose utilizando o biorreator de disco rotativo obteve uma produtividade de 0,24 g.L⁻¹.dia⁻¹, em contrapartida Czaja *et al.* (2004)obtiveram um rendimento de 10 g.L⁻¹.dia⁻¹ em um reator estático.

Devido a estas propriedades peculiares, as aplicações mais comuns da CB são a biomedicina, indústria alimentar, farmacologia, cosmética, eletrônica e têxtil. Segundo Shi *et al.* (2014), buscam-se aplicações de novos materiais à base de CB para aplicações em nanotecnologia, biotecnologia, imobilização, adsorção, catálise e engenharia, no qual são desenvolvidos, erogéis, membranas, compósitos, nanofibras, micro ou nano-cristais e outros diversos produtos ou tecnologias envolvendo a CB.

A celulose bacteriana pode ser sintetizada por condições estáticas e agitadas (DONINI *et al.*, 2010). A escolha da condição de cultivo vai depender da aplicabilidade do produto formado, visto que algumas propriedades da CB podem diferir. De modo geral são normalmente cultivadas de forma estática, por meio de fermentação aeróbica, produzida na interface ar-líquido, o qual é incubado durante vários dias até que uma membrana seja formada na superfície, que aumenta em espessura com o aumento do tempo de cultivo. Tradicionalmente é cultivada em frascos rasos por um período de 5 a 20 dias, até o surgimento de uma película na superfície do frasco.

A película é então removida, lavada, geralmente com hidróxido de sódio (NaOH) em banho maria a 80°C para a remoção das bactérias, conhecida como processo de purificação da CB (RECOUVREUX, 2008). Borzani e Souza (1995) em seus estudos contataram uma fina camada de celulose que se formou paralelamente à superfície do meio de cultura, o que confirmou o que Fontana (1990) descreveu, pois para este uma nova camada surgia sempre na interface líquido-ar e que os nutrientes se difundem através da camada CB mais interna para as células bacterianas mais ativas na síntese.

As vantagens da produção em cultivo estático é o baixo custo e por ser um método simples embora apresente algumas desvantagens que não conduzem ao processo, como controle e padronização do inóculo, o monitoramento da temperatura e pH e determinação da quantidade de oxigênio dissolvido no meio (FONTANA *et al.*, 1990; HESTRIN; SCHRAMM, 1954).

A CB produzida sob condições agitadas, com biorreatores ou frascos com agitação, apresenta-se em forma de pequenos grânulos em vez de película, no qual influência diretamente no rendimento da produção de CB, pelo fato de proporcionar maior aeração (DONINI *et al.*, 2016). Existem relatos na literatura que, em cultivos agitados, há formações de mutações espontâneas, onde cepas produtoras de celulose

são transferidas para culturas agitadas espontaneamente, elas se tornam bactérias não produtoras, resultado na redução do grau de polimerização e do grau de cristalinidade e resistência mecânica comparadas com a CB produzidas sob condições estáticas (HESTRIN; SCHRAMM, 1954; JUNG *et al.*, 2010; HUNGUND *et al.*, 2010).

Conforme observado durante todo o processo de pesquisa aplicada na metodologia utilizada, observa-se que na produção de CB, o meio de cultivo mais utilizado é o descrito por Hestrin e Schramm (1954), que é um meio sintético que utiliza como fonte de carbono a glicose, e como fonte de nitrogênio peptona e extrato de levedura. Quando se fala em meio fermentativo para a produção de CB, normalmente este é constituído de 2% m/v de glicose, 0,5% de peptona, 0,5% m/v de extrato de levedura, 0,27% m/v de fosfato dissódico (Na_2HPO_4) e 0,115% m/v de ácido cítrico, com pH de aproximadamente 6 (seis) (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Porém outras fontes alternativas têm sido estudadas e avaliadas na tentativa de se obter melhores rendimentos.

Neste sentido, a escolha da condição de cultivo vai depender da aplicabilidade do produto formado, visto que algumas propriedades da CB podem diferir. De modo geral são normalmente cultivadas de forma estática, por meio de fermentação aeróbica, produzida na interface ar-líquido, o qual é incubado durante vários dias até que uma membrana seja formada na superfície, que aumenta em espessura com o aumento do tempo de cultivo. Tradicionalmente a cultura é cultivada em frascos rasos por um período de 5 a 20 dias, até o surgimento de uma película na superfície do frasco. A película é então removida, lavada, geralmente com hidróxido de sódio (NaOH) em banho maria a 80°C para a remoção das bactérias, conhecida como processo de purificação da CB (ARAKI; WADA; KUGA, 2001).

As vantagens da produção em cultivo estático é o baixo custo e por ser um método simples embora apresente algumas desvantagens que não conduzem ao processo, como controle e padronização do inóculo, o monitoramento da temperatura de pH e determinação da quantidade de oxigênio dissolvido no meio (MARTÍNEZ-SANZ; LOPEZ-RUBIO; LAGARON, 2011; PING; HSIEH, 2012; SADEGHIFAR *et al.*, 2011).

A CB produzida sob condições agitadas, com biorreatores ou frascos com agitação, apresenta-se em forma de pequenos grânulos em vez de película, no qual influência diretamente no rendimento da produção de CB, pelo fato de proporcionar maior aeração (FENG; FENG; LU, 2013). Existem relatos na literatura que, em cultivos agitados, há formações de mutações espontâneas, onde cepas produtoras de celulose são transferidas para culturas agitadas espontaneamente, elas se tornam bactérias não produtoras, resultando na redução do grau de polimerização e do grau de cristalinidade e resistência mecânica comparadas com a CB produzidas sob condições estáticas (PING; HSIEH, 2012; ESPINOSA *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2010).

Vários fatores influenciam tanto na produção quanto nas propriedades da CB desde a escolha do microrganismo utilizado até a temperatura, pH, oxigênio dissolvido no meio e composição do meio, pois fazem com que os microrganismos respondam rapidamente em relação à indução ou à inibição da atividade proteica e mudanças na morfologia celular. Segundo Ruka *et al.* (2012), determinar o meio e as condições de crescimento ideais para permitir elevados níveis de produção de celulose agregará as características necessárias para estender a tecnologia à ambientes industriais.

Desta forma, a temperatura é um parâmetro importante para a condução do processo de produção da CB. Son *et al.* (2001) analisaram a influência da temperatura na faixa de 20°C a 40°C no rendimento da CB produzida em meio Hestrin-Schram (HS), verificaram que a temperatura ideal seria 30°C, concluindo que a temperatura afeta não só a produtividade, como também a morfologia e a estrutura cristalina do biopolímero final. Além disso, constataram que ao diminuir a temperatura da cultura de 30°C para 25°C, não se teve queda significativa no rendimento da CB em comparação com a variação de 35°C para 30°C. Resultados idênticos foram encontrados por Erbas *et al.* (2015), Zeng *et al.* (2011), Pecoraro *et al.* (2015) e Hungund e Gupta (2010). Já Hirai *et al.* (1997), mostraram que a CB produzida pela bactéria *A. hansenii* ATCC 23769 em meio HS a 40°C e formada por bandas de celulose II, enquanto a CB produzida em 28°C levou a uma morfologia formada por tiras de celulose I.

Meios com diferentes condições iniciais de pH tendem a respostas diferentes quanto à produção de CB, pois a variação do pH em processos fermentativos pode ocasionar o aumento ou a diminuição do consumo de açúcares, conseqüentemente

afetando a divisão celular e a quantidade de nutrientes disponíveis no meio. O pH ótimo para a produção da celulose bacteriana é dependente do microrganismo que será utilizado, variando o pH de 4 a 7 (ANDRADE *et al.*, 2010). Segundo estudos realizados por Son *et al.* (2001), a produção de CB foi observada na faixa de pH do meio de 4,5 a 7,5, levando uma maior produção da CB em pH 6.5. Resultados semelhantes foram encontrados por Yassine *et al.* (2016), já Panesar *et al.* (2012) testaram uma produção industrial de CB para aplicações biomédicas, em pH entre 4 e 4,5, a fim de evitar a contaminação do meio durante o cultivo.

É importante salientar que o uso de tampão é interessante para evitar a queda do pH durante o processo fermentativo sendo necessário para obtenção de maiores rendimento. Essa diminuição de pH ocorre principalmente quando se é utilizada a glicose como fonte de carbono, sendo importante o controle do mesmo dentro do intervalo ótimo de valor de pH (HA *et al.*, 2008; CHAWLA *et al.*, 2009). Assim, sabe-se que esse parâmetro é essencial para analisar o metabolismo celular, que interfere no aumento do rendimento da produção da CB, como também na qualidade final do biopolímero. Vale destacar que elevadas concentrações de oxigênio dissolvido podem elevar as taxas de ácido glucônico, o que confere a inviabilidade celular ao sintetizar a celulose (LIU *et al.*, 2010; DARANI *et al.*, 2016).

A CB pode ser cultivada tanto em meio estático quanto em meio agitado. Em meio agitado, a CB forma grânulos e ainda torna o meio viscoso com a presença de celulose em estruturas gelatinosas. Já em meio estático, a biomembrana permanece na interface líquido-ar formando uma película, que sua espessura aumenta de acordo com o tempo de cultivo (TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Yan *et al.* (2008) estudaram que a CB produzida em meio agitado possui menor resistência mecânica se comparada com a produzida em meio estático. No que diz respeito à composição do meio de cultura, estudos vêm sendo relatados sobre a capacidade de bactérias do gênero *Gluconacetobacter* em metabolizar várias fontes de carbono e conseqüentemente influenciar no rendimento de produção da CB, decorrente da composição, logo a quantidade de açúcares disponíveis no substrato torna-se importante para o metabolismo das bactérias (LUSTRI *et al.*, 2015; CARREÑO PINEDA; CAICEDO MESA; MARTÍNEZ RIASCOS, 2012).

Segundo relatos na literatura, diversas fontes de carbono (monossacarídeos, dissacarídeos, oligossacarídeos), álcoois (etanol, glicerol e etilenoglicol), ácidos orgânicos (citrato, succinato e gliconato) e outros compostos já foram estudados para maximizar a produção de celulose bacteriana (ESPINOSA *et al.*, 2013).

Como já mencionado, o principal meio de produção de CB foi relatado por Hestrin-Schram (1954), em que utilizou a glicose e o ácido cítrico como fonte de carbono e extrato de levedura e peptona como fonte de nitrogênio. Tais pesquisas com o objetivo de descobrir outras fontes de carbono e de baixo custo que sirvam de substrato para *G. xylinum* são muito importantes para a viabilização da produção de larga escala de celulose bacteriana, que permite a substituição da celulose vegetal pelo biopolímero bacteriano (BORZANI; SOUZA, 1995; FONTANA *et al.*, 1990). Porém, alguns trabalhos sugerem a utilização de fontes de carbono mais barato, tais como glicerol, maltose, xilose, manitol e subprodutos provenientes da agroindústria, para reduzir os custos de produção e aumentar o rendimento, pois 65% do valor da celulose comercial está relacionado com o custo de produção (BRINCHI *et al.*, 2013; BORZANI; SOUZA, 1995).

Estudos realizados por Jonas e Farah (1998) relataram a ocorrência de um aumento na produção de CB utilizando o D-arabitol de 6,2 vezes e com D-manitol de 3,8 vezes em comparação com a glicose. Já Castro *et al.* (2011) verificaram a produção de CB por *Gluconacetobacter*, utilizando outros açúcares (maltose, celobiose, xilose, sacarose e galactose) em substituição à glicose no meio HS e observaram que tais fontes não proporcionaram maior produção. Em contrapartida, Hong e Qui (2008) e Yodswan *et al.* (2012) utilizando a cepa *G. xylinus*, consideraram que o manitol e a frutose são as melhores fontes de carbono para a produção de CB. Já Keshk e Sameshima (2006) e Jung *et al.* (2010), obtiveram uma produção significativa apenas com o uso de glicose, frutose e glicerol, como fontes de carbono. Ramana *et al.* (2000) relataram que entre os substratos de carbono, a lactose, a galactose, ácido cítrico, amido e maltose, produziram menos do que 2,0 g.L⁻¹ de celulose.

Mikkelsen *et al.* (2009) utilizaram a sacarose como fonte de carbono, no qual apresentou um baixo rendimento nas primeiras 46 horas de fermentação, após 96 horas foi observado elevados rendimentos. Porém Zhong *et al.* (2013), utilizaram seis

fontes de carbono, glicose, manitol, glicerol, frutose, sacarose e galactose; e observaram que mais de 96h o uso de glicerol e glicose proporcionaram melhores rendimentos de produção comparado com as demais fontes, sem apresentar diferença quanto a caracterização estrutural. Keshk e Sameshima (2006) avaliaram a produção de celulose por *G. xylinus* a partir de 18 fontes de carbono, dentre as quais apenas frutose e glicerol apresentaram rendimentos em celulose próximos aos da glicose, sendo o do glicerol 55% superior.

Alguns autores relatam que o índice de cristalinidade da CB é afetado pela mudança da fonte de nitrogênio e de carbono (REBOUILLAT; PLA, 2013; CARREÑO PINEDA; CAICEDO MESA; MARTÍNEZ RIASCOS, 2012; RUKA; SIMON; DEAN, 2012). Jung *et al.* (2010) também afirmam, em seus estudos, que a quantidade de açúcar pode influenciar no efeito osmótico, pois elevada concentração de açúcares pode promover um menor nível de atividade da água diminuindo a taxa metabólica e, conseqüentemente, a síntese de CB. Em contrapartida o extrato de levedura é a fonte de nitrogênio mais completa para as espécies da *Gluconacetobacter*, pois fornece quantidade adequada de nitrogênio e fatores de crescimento para as cepas.

Além das principais fontes de carbono, nitrogênio e fósforo, os meios de cultura devem conter elementos em menor quantidade, chamados oligoelementos, como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ entre outros, que desempenham um papel importante como cofatores enzimáticos nas vias de produção de polissacarídeos (CAICEDO MESA; MARTÍNEZ RIASCOS, 2012; RUKA; SIMON; DEAN, 2012).

Portanto, determinar um meio ideal e as condições de crescimento adequadas para permitir níveis elevados de produção de celulose agregará as características necessárias para estender a tecnologia ao campo industrial (REBOUILLAT; PLA, 2013). Desta forma, espectros infravermelhos foram utilizados como metodologia para determinar quais seriam os picos característicos que seriam identificados ao analisar as bandas de celulose bacteriana, o que também permitiu identificar a interação da celulose e os componentes dos corantes analisados. Caracterizando as estruturas químicas encontradas no infravermelho das celulosas bacterianas, a cepa *Gluconacetobacter xylinus* ATCC-23769 pode ser observada nas membranas, o que

permitiu a classificação dos grupos funcionais de carboidratos dentro da unidade monomérica (SASKA *et al.*, 2012).

3.1.1 Celulose Bacteriana na Geração de Matrizes Adsorventes

Devido ao avanço da tecnologia e ao aumento da expectativa de vida da população, os campos industriais e agrícolas avançaram muito nos últimos anos, como também as atividades familiares, resultando na inserção de diversos poluentes no meio ambiente, principalmente no solo e no meio aquático. Entre esses poluentes, têm-se substâncias orgânicas, ânions inorgânicos, íons metálicos e micropoluentes. Para eliminar essa grande quantidade de poluentes, e devido às suas diferentes matrizes estruturais; várias técnicas são adotadas (HIRAI; TSUJI; HORII, 1997). Nos últimos 10 anos, alguns pesquisadores apontaram que a técnica de adsorção tem grande potencial para remover poluentes, indicando novas pesquisas usando celulose pura ou modificada (compósitos) com matriz adsorvente.

Nesse contexto, muitas pesquisas científicas têm se concentrado no desenvolvimento da engenharia ideal para a produção de produtos baseados em CB (ERBAS; KIZILTAS; GARDNER, 2015). Porém, por possuir uma natureza porosa devido à distribuição das fibras em sua composição, faz com que seja possível a adição de diversos materiais na matriz celulósica. Assim, os compósitos são constituídos por dois materiais distintos, a matriz e o material de reforço, onde a matriz atua como suporte ao material de reforço, proporcionando assim propriedades físico-químicas e biológicas ainda mais significativas ao biopolímero (PANESAR, 2012).

As modificações de CB podem ser obtidas com base no tipo de técnica. Estudos têm mostrado que vários compostos foram adicionados com sucesso a CB por meio de modificações *in situ*, quando a inserção ocorre durante o cultivo da bactéria, o composto é difundido do meio de cultura para as fibras. Por outro lado, o método *ex situ* consiste na adição do composto após a formação da CB purificada (BROWN, 1886; YASSINE *et al.*, 2016).

O método *ex situ* pode ocorrer por processos químicos ou físicos. O elevado número de grupos funcionais hidroxila presentes na cadeia polimérica permite uma

ampla variedade de modificações químicas por reações de esterificação, eterificação, halogenação, oxidação, tratamento químico e sililação (MASAOKA; OHE; SAKOTA, 1993; HONGRUANG, 2008). Por outro lado, as modificações químicas incluem processos de recobrimento e adsorção (HIRAI; TSUJI; HORRI, 1997; YASSINE *et al.*, 2016; SHIRAI *et al.*, 1994; YAN *et al.*, 2008).

O processo de adsorção é um método de tratamento de águas residuais que tem se destacado, por apresentar uma remoção efetiva de compostos orgânicos e inorgânicos. Por sua vez, é uma técnica que se refere a um processo em que algumas das espécies químicas da fase fluida (adsorvato) aderem à superfície da fase sólida de um material (adsorvente), que também pode se classificar de acordo com o tipo de adsorção, sendo eles, física (fisissorção) ou química (quimissorção) (RAMANA; TOMAR; SINGH, 2000).

De acordo com Miyashiro *et al.* (2019), a adsorção física (fisissorção) é caracterizada pelas interações de van der Waals, pelas ligações de hidrogênio e pelas interações de dipolo-dipolo induzida, no qual ocorre a adição de uma monocamada do composto que se sobrepõe a superfície do adsorvente, sendo um fenômeno reversível, uma relação de forças intermoleculares e atração fraca entre a superfície do material e o adsorvato. Os autores também ressaltam que a adsorção química (quimissorção) é caracterizada pelas interações covalentes ou iônicas, sendo um processo irreversível, por ser difícil remover espécies quimicamente absorvidas.

Os produtos à base de celulose podem ser usados em diversas tecnologias de separação, a saber, na área comercial, alimentos e bebidas, produtos farmacêuticos, pesquisas científicas, tratamentos de águas residuais e entre outros. No tratamento de ambientes contaminados os éteres e ésteres de celulose são os mais utilizados atualmente, pois são capazes de realizar todos os tipos de filtração, devido à sua boa capacidade de adsorção e metais tóxicos e outros poluentes (MIKKELSEN, 2009). A celulose pura apresenta propriedade de adsorção, porém quando quimicamente modificadas apresenta uma maior capacidade de adsorção para vários contaminantes (HIRAI; TSUJI; HORII, 1997).

Na literatura pode-se encontrar uma diversidade de compostos que podem ser adicionados na matriz celulósica bacteriana com intuito de avaliar as alterações na

morfologia, rendimentos e cristalinidade e produzir diferentes compósitos que são aplicados em processos adsorptivos para remoção de contaminantes.

Traçando uma retrospectiva do que foi obtido na revisão de literatura, tem-se que Stoica-Guzun *et al.* (2016) sintetizaram um compósito de celulose bacteriana-magnetita, no qual os dados experimentais obtidos provaram que o nanocompósito pode ser usado para remover íons de cromo (IV) de águas residuais em pH 4, com uma dissolução mínima de magnetita durante a operação.

Zhuang e Wang (2019), por sua vez, estudaram a CB modificada com hexacianoferato de níquel (Ni-HCF) e verificaram que a capacidade máxima de adsorção de íons de Césio (I) foi aproximadamente $175,44 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 6, indicando um adsorvente eficiente para remoção de Cs^+ , onde o mecanismo se dar através de troca iônica entre os cátions monovalentes apresentados na rede celulósica modificada foi responsável pela captura de Cs^+ .

Jin *et al.* (2017), modificaram a celulose bacteriana com polietilenoimina e obtiveram uma capacidade de adsorção máxima de íons de cobre (II) e chumbo (II), respectivamente 148 mg.g^{-1} e 141 mg.g^{-1} , apresentando uma maior absorção em comparação com a CB não modificada. Porém o efeito do pH afeta diretamente o processo de adsorção dos íons metálicos, pois observaram precipitações na solução de CuSO_4 quando o pH era superior a 5,5, assim como na solução de PbCl_2 quando o pH era superior a 6,3. Assim foi observado que a adsorção de Cu (II) foi realizada em pH 4,5 enquanto Pb (II) atinge sua capacidade em pH 5,5. Já Kumar e Sharma (2019), desenvolveram a celulose bacteriana funcionalizadas com *N*-isopropilacrilamida e ácido acrílico, para teste de adsorção de íons de Ni(II), Cu(II) e Pb(II), no qual verificaram uma capacidade máxima de adsorção dos íons Ni(II), Cu(II) e Pb(II), foram $79,78 \text{ mg.g}^{-1}$, $84,67 \text{ mg.g}^{-1}$ e 118 mg.g^{-1} , respectivamente, em pH 5.

De forma semelhante, Shen *et al.* (2009) sintetizaram o biosorvente através da modificação da celulose bacteriana com dietilnotriamina e verificaram que o melhor desempenho de adsorção do compósito para os íons de Cu (II) e Pb (II) foi obtido em solução com pH 4,5, atingindo sua capacidade máxima de adsorção de Cu (II) e Pb (II) de $63,09 \text{ mg.g}^{-1}$ e $87,41 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente, fornecendo dados relativamente abrangentes para a aplicação do biomaterial modificado na remoção de íons metálicos

em água residuais. Já Chen *et al.* (2009b), sintetizaram a celulose bacteriana caboximetilada, e verificaram um bom desempenho da adsorção em pH 4,5, com uma capacidade máxima de adsorção de íons de Cu (II) de 12,53 mg.g⁻¹ e Pb (II) de 60,42 mg.g⁻¹.

Desta forma, Zhang *et al.* (2016) sintetizaram o xantato de hidroxipropilcelulose, e observaram que em pH 5 a capacidade máxima de adsorção de íons de Cu (II) foi de 126,58 mg.g⁻¹, enquanto em pH 6 a capacidade de adsorção de íons de Ni (II) foi de 114,24mg.g⁻¹, o mecanismo envolvido na adsorção desses íons resulta na troca iônica seguida de complexação. O composto liga íons de metal de transição pela formação do complexo de coordenação em que quatro átomos de enxofre ou dois átomos de enxofre estão associados a um íon metálico divalente.

3.2 Processo de adsorção

A contaminação de águas residuais e o seu controle vêm sendo discutidos nos últimos anos, devido ao acúmulo de resíduos químicos, proporcionados pela expansão da atividade industrial e o crescimento populacional, acarretados pela descarga inapropriada de rejeitos industriais, hospitalares, agrícolas, farmacêuticos e outros (SHARMA *et al.*, 2011).

Com isso, para reduzir os impactos ambientais e remover grande parte desses contaminantes, existem diversas técnicas de tratamento, como: eletroquímica, extração por solventes, precipitação, separação por membrana, osmose reversa, eletro-diálise e outras. Porém essas técnicas são utilizadas de forma combinada, devido à complexidade do efluente. No entanto, apresentam custos elevados, sendo uma limitação para suas aplicações (GUPTA; SUHAS, 2009; AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016; ALI *et al.*, 2016).

Segundo Furlan *et al.* (2018), a adsorção é um método de tratamento de águas residuais que tem se destacado, por apresentar uma remoção efetiva de compostos orgânicos e inorgânicos. Por sua vez, é uma técnica que se refere a um processo onde algumas das espécies químicas da fase fluida (adsorvato) aderem à superfície da fase

sólida de um material (adsorvente), e dois níveis de interação para que ocorra a remoção do contaminante do meio (GUPTA; SUHAS, 2009).

Os níveis de interação que ocorre no processo de adsorção são físicos e químicos. De acordo com Miyashiro *et al.*(2019), a adsorção física (fisissorção) é caracterizada pelas interações de van der Waals, no qual ocorre a adição de uma monocamada do composto que se sobrepõe a superfície do adsorvente, sendo um fenômeno reversíveis, uma relação de forças intermoleculares e atração fraca entre a superfície do material e o adsorvato. Os autores também ressaltam que a adsorção química (quimissorção) é caracterizada pelas interações covalentes, sendo um processo irreversível, por ser difícil remover espécies quimicamente absorvidas.

Segundo Tan e Hameed (2017), o processo de adsorção apresenta três etapas, não as duas primeiras são consideradas de transporte terceira de reação. A primeira etapa é chamada de difusão de filme ou difusão externa, onde ocorre o transporte do adsorvato da fase de massa para a superfície externa do sólido; a segunda é conhecida como difusão de poros, em que ocorre o transporte do adsorbato da superfície para os poros e a terceira, é de reação, conhecida como reação de superfície, é a fixação do adsorvato na parte interna do adsorvente.

Para se ter uma adsorção eficiente é importante conhecer as características o material como, o pH, a temperatura, a solubilidade do soluto, concentração do analito, a quantidade do adsorvente no processo e outros fatores eu podem afetar na capacidade de adsorção do material (YAGUB *et al.*, 2014).

3.2.1 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção contribui para a determinação da velocidade de adsorção do analito pelo adsorvente, onde relaciona as características físicas e químicas de ambos (YARI *et al.*, 2015). Segundo Ramana *et al.*(2013), a capacidade de adsorção é um dos parâmetros importantes das características do adsorventes, uma vez que ela determina a quantidade de analito que pode ser adsorvido a partir de uma solução, por unidade de massa do adsorvente.

Com isso, modelos matemáticos podem ser empregados para analisar as condições cinéticas dos adsorventes e os mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem (RAMANA *et al.*, 2013).

Segundo Al-Shannag *et al.*(2015), o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898) no final do século IX, em que se considera que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença de concentração no tempo t e no equilíbrio (Equação 1).

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equação 1})$$

Após a integração da equação 1 e aplicando-se as condições de contorno: $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ obtém-se a equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: q_t é a capacidade de adsorção de corante (mg/g) no tempo t ;

q_e é a capacidade de adsorção de corante (mg/g) no equilíbrio;

k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 3) foi proposto na década de 1980, porém só teve destaque em 1999 com os estudos de Ho e McKay, que afirmavam que esse modelo cinético apresentava melhores correlações nos dados experimentais, onde considera que a química entre o adsorvente e o adsorvato está relacionada com o compartilhamento e/ou troca de elétrons entre os átomos presentes em suas superfícies, sendo o modelo mais atualizado para descrever os processos de adsorção (SIMONIN, 2016).

$$\frac{dq_1}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 3})$$

Integrando e linearizando com condições de contorno: $q_t = 0; t = 0$; quando $q_t = q_t; t = t$ obtém-se a equação 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: q_t é a capacidade de adsorção de corante(mg/g) no tempo t ;

q_e é a capacidade de adsorção de corante (mg/g) no equilíbrio;

k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Sabe-se que as cinéticas de adsorção são normalmente descritas por meio de modelos de pseudo-ordem e de difusão intra partícula. Assim, analisa-se a quantidade de corante adsorvida dentro do equilíbrio e no tempo previsto, desta forma, calcula-se a velocidade de adsorção inicial em cada modelo linear de primeira e segunda ordem. O mecanismo do processo de adsorção, é definitivo, logo os modelos abaixo exposto não consegue obtê-los, o que permite utilizar o modelo de difusão intra partícula no sentido de determinar a velocidade e a remoção do adsorbato (WEBER; MORRIS, 1963).

3.3 Corantes

Compreender corantes na indústria têxtil como a tintura de tecidos é lembrar que esta é uma arte que começou há séculos atrás quando a quantidade de corante disponível no mercado comercial era grande. Com a evolução, o uso dos corantes passa a fazer parte das etapas de tingimento têxtil, já que este consiste em diversas etapas a serem escolhidas em conformidade com a natureza da fibra, com suas características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para a sua aplicação, deve-se levar em consideração, também, quais as propriedades de fixação compatíveis com o material a ser tingido, bem como seu destino (ABRAHANT, 1977).

O processo de tingimento envolve três etapas importantes, a montagem, a fixação e o tratamento final. Dentre estas etapas, é sabido que a fixação do corante na fibra é feita por reações químicas algumas simples, outras mais complexas, e ocorrem, normalmente, durante as demais etapas. Convém pontuar que o processo de tintura tem como operação final uma lavagem em banhos correntes para poder retirar o excesso do corante que não foi fixado à fibra.

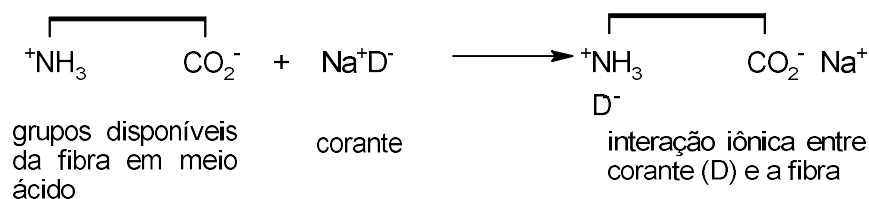
Este processo de tingimento é um dos fatores mais importante para o sucesso comercial, pois além do padrão e da beleza, os consumidores tendem a procurar produtos que se encaixem em suas próprias expectativas, como por exemplo, o comportamento quanto a lavagem e a transpiração. Logo, para que tais circunstâncias possam ser garantidas é importante a coloração apresentar alta afinidade,

uniformidade, resistência a agentes que promovem o desbotamento, e não menos importante, ser economicamente viável.

Conforme estudos, as fibras têxteis podem ser naturais ou sintéticas, as primeiras têm sua utilização baseada em celulose e proteína, já as sintéticas, como são comercializadas, podem apresentar xantato de celulose, triacetato de celulose, polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol, polimerização da acrilonitrila ou a condensação do ácido adípico e hexametileno diamina (ABRAHANT, 1977; PETERS, 1975; ACÂNTARA; DALTIM, 1996).

Especificando na fixação do corante, sabe-se que a mesma é feita em soluções aquosas, envolvendo, algumas vezes, interações do tipo ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes. As primeiras, seriam vistas como tingimentos originários da interação entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos juntamente carga iônica da molécula do corante, como pode ser observado na figura 2:

Figura 2. Exemplo de interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã.



Fonte: GUARATINI; ZANONI (1999).

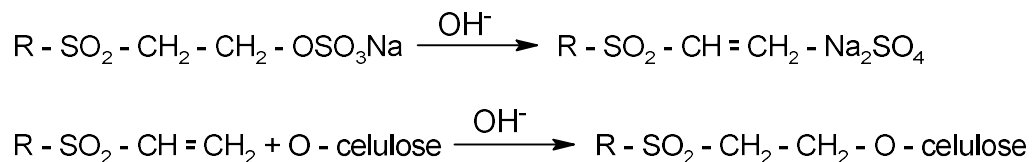
No tocante as interações de Van der Waals, pontua-se que estas seriam tingimentos provenientes da interação da aproximação máxima dos orbitais π do corante com a molécula da fibra destinatária, promovendo um processo de afinidade. Tal processo pode ocorrer, principalmente quando a molécula do corante é longa ou achatada, pois permite uma maior aproximação com a molécula da fibra. Já as interações de hidrogênio, são espécies de tinturas derivadas da ligação entre os átomos de hidrogênio covalentes ligados presentes dentro do corante e os pares de elétrons livres de átomos doadores existentes na fibra. Por fim, as interações

covalentes, são fruto da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante e o resíduo de nucleofílicos da fibra (GUARATINI; ZANONI, 1999).

Especificando um pouco mais os corantes, sabe-se que o mesmo pode ser classificado em diversos tipos a depender de sua estrutura química ou do método pelo qual o corante é fixado na fibra têxtil (VENKATARAMAN, 1974). Conforme o modo de fixação, os principais grupos de corantes podem ser visto em: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores.

Desta forma, o corante reativo seria aquele que contém um grupo reativo capaz de formar ligações covalentes com os grupos hidroxilas presentes nas fibras celulósicas; com grupos amino e com grupos amino das poliamidas. Embora existam diversos tipos de corante reativos, os principais possuem a função azo e antraquinona. Nestes corantes a reação química se processa por meio da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Tais corantes têm por características a alta solubilidade em água e a possibilidade de se estabelecer uma ligação covalente entre o corante e a fibra. A figura 3 demonstra a composição química deste tipo de corante.

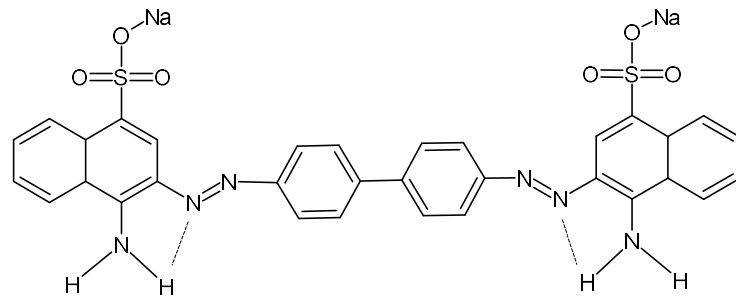
Figura 3. Exemplo do processo de tintura do algodão com corante reativo.



Fonte: GUARATINI; ZANONI (1999).

Continuando a descrição dos corantes, tem-se o corante direto que é caracterizado por compostos solúveis em água que possuem a capacidade de tingir as fibras de celulose por meio das interações de Van der Waals. Os corantes incluídos neste tipo, possuem mais de um grupo azo, ou pré-transformados em complexos metálicos. Se utilizar eletrólitos, se tiver planaridade na configuração da molécula do corante ou se tiver uma dupla ligação conjugada, a afinidade deste corante é aumentada. Destaca-se enquanto vantagem deste grupo de corantes o alto grau de exaustão presente na aplicação e na diminuição do conteúdo do corante nas águas. A estrutura deste corante é apresentada na figura 4:

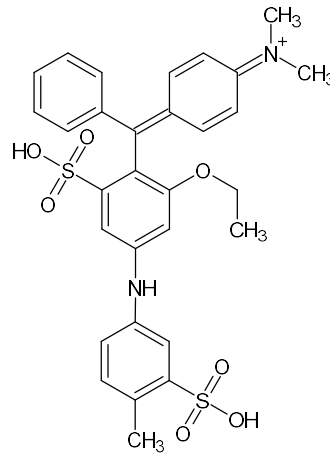
Figura 4. Exemplo de corante direto.



Fonte: GUARATINI; ZANONI (1999).

Os corantes azóicos, seriam aqueles que possuem enquanto características serem compostos coloridos, insolúveis em água e sintetizados sobre a fibra no processo de tingimento. Assim, como utiliza um sistema de produção de corante diretamente sobre a fibra, há uma permissão de ocorrência de um método com um alto padrão de fixação, bem como de alta resistência contra a luz e a umidade. Os corantes ácidos, por sua vez, seriam aqueles correspondentes a um grupo de corantes aniônicos portadores de alguns grupos sulfônicos, fazendo com que o corante seja solúvel em água. Como o corante ácido é previamente neutralizado, ele se liga à fibra por meio de uma troca iônica, tal troca envolve um par de elétrons livres dos grupos amino, na sua forma não-protonada. O que permite uma ampla coloração e um maior grau de fixação é a sua estrutura química, conforme visto (Figura 5):

Figura 5. Estrutura molecular do corante ácido violeta.

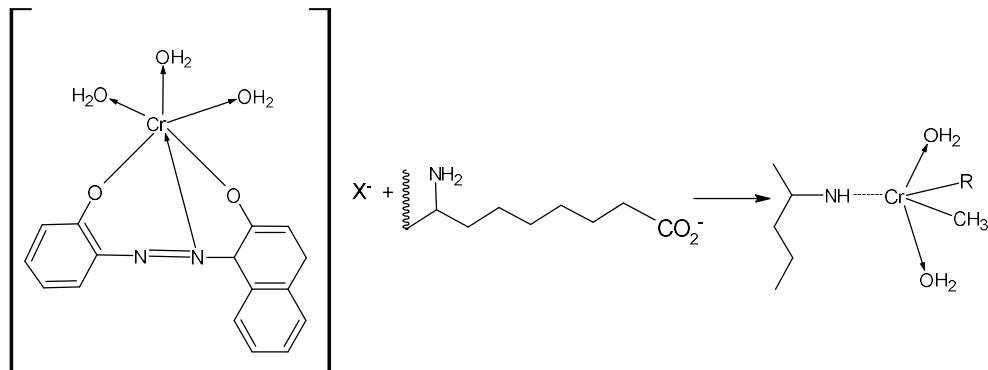


Fonte: GUARATINI; ZANONI (1999).

Os corantes à cuba, seriam aquela classe baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Tais corantes são insolúveis em água até serem reduzidos com ditionito, no processo de tintura. Embora tenha sua maior aplicação na tintura de algodão, pelo fato de os mesmos produzirem quimicamente o hidrossulfito de sódio, é possível interligar alguns problemas ecológicos a esta classe de corante. Contrariamente a essa transformação com a redução, os corantes de enxofre são insolúveis em água e são aplicados após a pré-redução em banho de ditionito de sódio. Como após sua aplicação estes podem ser vistos como compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, a sua aplicação apresenta resíduos tóxicos.

Outro tipo de classificação seria os corantes dispersivos, que seriam uma classe insolúvel em água que são aplicados em fibras de celulose ou em fibras hidrofóbicas por meio da suspensão. Este tipo de corante, quando entra no processo de tintura sofre hidrólise e sua forma é precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. Por sua vez, os corantes pré-metalizados, são utilizados na tintura de fibras protéicas e poliamida e podem ser caracterizados por conterem um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, o que permite se formarem complexos com íons metálicos. Estes tipos de corante possuem desvantagens ecológicas por estarem associados ao alto conteúdo de metal presente nas águas de rejeito. A figura 6 apresenta estrutura química de tal corante.

Figura 6. Exemplo de tintura da lã com o corante pré-metalizado.



Fonte: GUARATINI; ZANONI (1999).

Por fim, os corantes branqueadores seriam aqueles que apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) que são aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos proporcionando uma reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm ao serem excitados pela luz ultravioleta.

3.3.1 Técnicas de remoção

Assim como os corantes possuem diversos tipos de classificação, há uma variedade de tratamento possível na intenção de remover os corantes da estrutura, um dos mais utilizados seria o físico-químico, pois este trata os efluentes têxteis devido ao fato de suas estruturas químicas possuem uma complexidade de compostos. Neste tipo de técnica de remoção, os processos fotoquímicos são utilizados no intuito de degradar os compostos tóxicos sem que para tal utilizam-se oxidantes adicionais.

Convém destacar que os grupos cromóforos, que geralmente são orgânicos, possuem ligações duplas conjugadas que permitem a quebra pelo ozônio formado com as pequenas moléculas, pois obtém como resultado a redução à cor do efluente (LIAKOU; PAVLOU; LYBERATOS, 1997). Dentro da técnica físico-química que conta com os processos de oxidação, fotoquímica ou cromóforos, é possível notar a existência de capacidades diversas, como por exemplo, remoção de cor, custos e rapidez da operação, porém a coagulação e a adsorção podem gerar grande quantidade, logo que dificulta o descarte (NYANHONGO *et al.*, 2002).

As técnicas biológicas tendem a promover a descoloração e degradação de efluentes têxteis de forma aeróbicas e anaeróbicas, a depender do tipo de micro-organismo empregado. Conforme Balan e Monteiro (2001) há um grande potencial de descoloração advindo dos sistemas microbiológicos, e em alguns casos, há remoção total da cor em poucas horas. Contudo, como aqui estudado são os corantes têxteis, os mesmos são resistentes a degradação microbiana e com isso apenas parte deles são degradadas nos sistemas de lodo ativados. A partir desta pequena quantidade de degradação, pode se concluir que os sistemas de lodos convencionais são ineficientes para descolorir efluentes têxteis.

A depender do corante, é possível contemplar a degradação por meio de micro-organismo, porém possuem enquanto desvantagem imediata a produção de aminas aromáticas que podem ser tóxicas e carcinogênicas (MEYES, 1981). Paralelo a tal procedimento, existe a digestão anaeróbica que seria uma tecnologia que associa eficiência, custo e segurança ambiental. Como este procedimento utiliza bactérias, sabe-se que as mesmas são hábeis para manipular geneticamente os compostos clorados e contaminantes orgânicos a fim mineralizar as substâncias químicas. Estas bactérias também podem ter seu uso em consórcios microbianos mistos que possibilitam a descoloração de corantes por meio de condições anaeróbicas. Convém destacar que meios suplementados com extrato de levedura ou glicose, são importantes para uma melhor atividade de descoloração (CHEN; WU; LIOU; WANG, 2003). É importante destacar que o tratamento anaeróbio deve ser acompanhado de um tratamento aeróbio para permitir a oxidação dos componentes.

3.3.2 Especificação e impactos dos corantes ao meio ambiente e a saúde humana

Quando se retrata toda a situação envolvendo corantes por meio do ponto de vista ambiental, tem-se que a remoção da cor do banho de lavagem se torna um dos maiores problemas do setor têxtil, já que uma quantidade enorme de corantes é perdida no meio ambiente quando se há o processamento dos mesmos, independentemente se for por síntese, processamento ou aplicação (ZOLLINGER, 1991).

Desta forma, é possível pontuar que a principal fonte de perda é ocasionada quando a fixação dos corantes durante a fase de tingimento das fibras é feita de forma incompleta (ANLIKER, 1978). No intuito de amenizar os danos causados ao homem e ao meio ambiente, cria-se em 1974, a Associação Internacional *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*, que seria a responsável por fiscalizar a fabricação dos corantes sintéticos a nível mundial.

Assim, pontua-se que os riscos toxicológicos e ecológicos destas substâncias levam em consideração, principalmente, quando, na avaliação se analisa o grau da estrutura, sua solubilidade, riscos, custos, benefícios, entre outros. Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos estão relacionados ao tempo de exposição a este pelo homem, assim variará se for por ingestão oral, se teve sensibilização da pele ou das vias respiratórias (CLARKE; STEINLE, 1995).

Os corantes reativos, embora possuam alta solubilidade, estes são pensados para reagirem de forma eficiente com substâncias portadoras do grupo amina e hidroxila presentes nas fibras naturais. O perigo de tais corantes é visto quando os seres humanos são expostos a ele por meio da pele ou do sistema respiratório, pois tais substâncias são absorvidas provocando uma maior sensibilização dos órgãos (CLARKE; ANLIKER, 1984). Em casos de sensibilidade a pele, os efeitos mais preocupantes são processos de dermatites de contato com os corantes não incorporados totalmente a fibra.

De forma geral, o nível de risco toxicológico é pequeno quando comparado a ingestão oral. Entretanto, deve se atentar que a manifestação clínica da alergia respiratória ao corante usado, surge, normalmente em sintomas de asma e rinite alérgica (ESTLANDER, 1988; NILSSON, 1993). A sensibilidade a este corante de tipo reativo, aparece como resultado da exposição humana a este.

No que se refere aos aspectos ecológicos, como, normalmente, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou dos processos de tingimento têxtil, são descartados em águas naturais, livre para atingir reservatórios e estações de tratamento de água, estes são apontados como a principal preocupação ecológica emergente.

Os problemas decorrentes da utilização dos corantes reativos tornam-se um problema ambiental preocupante, pois este é o grupo de corante mais utilizado no Brasil, devido a sua participação na tintura de algodão. Estes corantes reativos apresentam grupos quimicamente ativos capazes de reagir de forma covalentemente com a celulose na indústria têxtil. Assim, os resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos para os organismos vivos.

3.4 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise dos componentes principais é uma técnica comumente utilizada para a redução da dimensão dos dados, pois identifica os padrões existentes nos dados de forma a identificar semelhanças e diferenças entre eles, é possível identificar este tipo de análise como uma espécie de algoritmos de compressão dados com uma baixa taxa de perdas. A intenção maior na utilização de tal análise é reduzir a dimensão dos dados de forma a facilitar posterior representação deles de forma multidimensional.

O PCA, portanto, seria um método que tem por fim analisar os dados que foram utilizados em prol de promover a redução, a eliminação de sobreposições e a escolha das formas mais representativas de dados, por meio de combinações lineares resultantes das variáveis originais. Assim, o PCA se torna um dos métodos estatísticos de múltiplas variáveis, ou seja, uma ótima transformação linear que permite identificar a relação existente entre as características extraídas dos dados analisados (MOITA NETO; MOITA, 1998).

Desta forma, a técnica multivariada, também, pode ser utilizada para analisar as inter-relações entre diversas variáveis explicando as mesmas por meio de suas dimensões inerentes. Almejando perder o mínimo de informações possíveis, identifica-se que as primeiras componentes são as mais importantes, vez que estas explicam boa parte da variação total; estas componentes principais são extraídas, em geral, da matriz de covariância, porém também podem ser extraídas pela matriz de correlação. Nesta última as componentes acabam sendo influenciadas pelas variáveis que apresentarem maior variância (MASSART *et al.*, 1997).

A cada amostra formada um espaço multidimensional é representado possibilitando extrair tanto informações sobre a mesma quanto sobre os agrupamentos que possuam características semelhantes, já que essa ferramenta possibilita ter uma visão privilegiada e simples dos dados. Assim, é sabido que a PCA utiliza de diferentes métodos para validar seus modelos, porém o mais indicado é o método série de testes, quando há muitas amostras e o método validação cruzada quando poucas (BBEB; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

Assim, a matriz de dados experimentais, matriz X , é decomposta em produtos pertencentes a duas outras matrizes, a matriz de scores (T) e a matriz de peso (P), conforme a Equação $[X = TP^T + E]$, na qual E seria a matriz de erros. Esta decomposição é feita quando novos eixos são calculados dentro do espaço multidimensional, por sua vez, os componentes principais são traçados explicando de forma sucessiva a maior percentagem de sua variância em uma dada direção, reduzindo a dimensionalidade dos dados experimentais na medida em que agrupa informações correlacionadas dentro de uma mesma PC (MASSART *et al.*, 1988).

Neste sentido, matriz de *scores* (T) responsável por carregar informações acerca das linhas da matriz X , o faz, e enquanto isso os pesos (P) fornecem informações sobre as variáveis, ou também conhecida como colunas de X . Os resultados da decomposição em *scores* e *pesos* são interpretados graficamente, e se as variáveis forem discretas é possível contemplar gráficos bivariados (MASSART *et al.*, 1988).

3.5 Análise UV-Vis

Espectroscopia no ultravioleta visível é a técnica que envolve a espectrometria de fóton, para tal, utiliza-se a luz na faixa do visível, do ultravioleta, já que nessas faixas de energia, as moléculas sofrem as transições eletrônicas moleculares. Esta técnica é aplicada no sentido de determinações qualitativa e quantitativas dos compostos sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Por meio desta análise é possível captar tanto a presença quanto a concentração de analito de interesse, ou seja, por meio captação é possível analisar medidas de absorção da radiação eletromagnética dentro das regiões ultravioletas visíveis no espectro eletromagnético.

O instrumento utilizado em tal análise é o espectrofotômetro, no qual transmite informações sobre a absorção de uma amostra inserida no caminho óptico do aparelho, o que permite que a luz UV passe pela amostra no decorrer do comprimento de onda, possibilitando ao espectrofotômetro medir o quanto de luz a amostra absorveu (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Compreende-se que cada espécie química existente dentro do comprimento da onda possui uma capacidade de absorção diferente, o que possibilita sua identificação quando estiver em um composto químico.

Convém pontuar que existem dois tipos de espectrofotômetros o de feixe simples e o de feixe duplo, a diferença entre eles é o formato dos cuvetes utilizados. Na análise que utiliza a luz UV, há a necessidade de utilização de cuvetes especiais para que a luz não seja absorvida. No caso estudado, o espectro ultravioleta (UV) seria representado por um gráfico que mede absorbância versus o comprimento de onda passada na faixa ultravioleta (ROSA, 2020). Para que tal experimento tenha sucesso é necessário que sejam utilizados componentes ópticos de quartzo, bem como detectores altamente sensíveis.

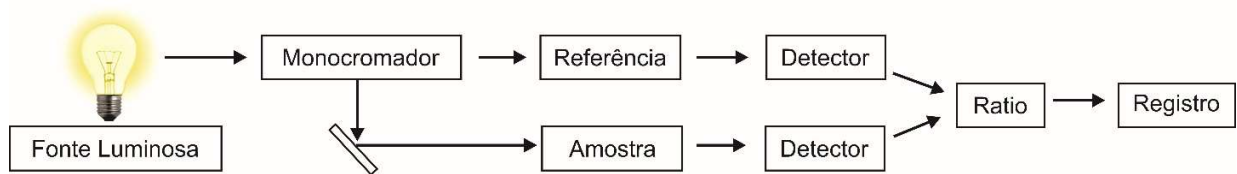
De forma geral um espectrofotômetro é composto por cinco componentes, a saber, as fontes de radiação que normalmente fazem uso de lâmpadas de tungstênio, deutério ou até mesmo xenônio; monocromadores, que seleciona o comprimento interessante para a análise, contendo para tal uma fenda de entrada e de saída; recipientes de amostras, também conhecidas como cubetas de quartzo; detectores e os indicadores de sinais, que seriam os softwares responsáveis por transformar os sinais elétricos em gráficos.

Se a amostra for observada pelo feixe simples, a luz passará pela amostra, caso seja analisada em um feixe duplo a luz transita em um divisor de feixe direcionando o feixe de luz parte para a amostra, parte para uma cela referencial. Assim, o analisador UV-Vis trabalha gerando resultados em intervalos de minutos, logo, seu sensor ótico pode ser instalado no meio líquido que vai ser analisado, pois os valores obtidos para os parâmetros possibilitam resultados equivalente visto no método convencional.

Desta forma, em conformidade com a figura 7 na abertura do sensor ótico existe uma fonte que emite um feixe de luz que se direciona a um detector que se encontra localizado no lado oposto ao da abertura. Durante o percurso do feixe, é possível se

registrar o espectro de luz sem absorvência, já no percurso da amostra, nota-se que certa quantidade de luz é absorvida chegando com menor intensidade no detector, pontua-se, com isso, que ambos os resultados são medidos, pois por meio da diferença entre eles que o processador pode calcular a absorvência relacionando estes aos valores obtidos na curva de calibração (ROSA, 2020).

Figura 7. Princípio de medição.



Fonte: ROSA (2020).

Destaca-se que ao incidir radiação por meio de átomos e moléculas, a parte que foi absorvida de forma a produzir espectro com intervalos transparentes por meio da radiação residual, tal espectro é conhecido como espectro de absorção.

3.6 Análise ICP-OES

A análise ICP-OES é fundamentada na determinação multielementar da composição da amostra por meio da emissão de átomos e de íons excitados, já que os mesmos retornam ao estado normal. A radiação monocromática emitida por tal análise é feita por meio de grades de difração. A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado possibilita a determinação dos metais por meio dos métodos espectrofotométricos, ou seja, determina os elementos e os traços em diversos tipos de amostras.

Dentro do equipamento utilizado para a realização desta análise há um sistema de introdução de amostras, quando as amostras são introduzidas elas secas, atomizadas e excitadas dentro do plasma. Assim, a amostra deve passar por um processo de digestão ácida que almeja remover os componentes orgânicos, para logo após, utilizar a técnica, que seria basicamente a excitação dos átomos através de uma

tocha de plasma acima de 600k induzido por argônio, tais átomos se excitariam até emitirem o comprimento de onda específico e característico de um determinado elemento (OLIVEIRA, 1996).

O plasma por acoplamento ocorre quando os elétrons ejetados por intermédio de uma faísca são acelerados no campo magnético, tal campo é formado por uma corrente alternada na bobina da carga, localizada na ponta da tocha e tem formato espiral. Tal fenômeno é conhecido como *Bremsstrahlung*, pois os elétrons com alta energia tendem a estimular a ionização dos demais átomos.

Após a excitação é possível medir a radiação eletromagnética tanto das regiões visíveis quanto das ultravioletas emitidas por átomos e íons. Além disso, por meio da excitação é possível identificar diversos elementos, como por exemplo, os metais e semimetais, já que a radiação é medida por meio da detecção óptica dentro das características dos comprimentos de ondas. No tocante a comparação dos resultados, a identificação pode ser qualitativa, quando se identifica pelo menos três linhas de emissão no resultado, e quantitativa quando é possível comparar os sinais dos íons e os padrões de referência (SANTOS, 2007).

Assim, o plasma pode ser visto enquanto um gás parcialmente ionizado na qual elétrons livres e íons positivos coexistem em movimento. Tal plasma é produzido por meio de uma descarga mediante aquecimento por indução em uma tocha de quartzo localizada no interior de uma bobina de indução que por sua vez, está ligada a um gerador de radiofrequência. As amostras, por sua vez, são transportadas para o centro do plasma por meio de um fluxo de argônio, resultando primeiramente da remoção do solvente do aerossol, o que torna as partículas sólidas a serem decompostas em átomos de molécula individual, para, ao final, acontecer a atomização.

Esse mecanismo que produz a ionização pode ser, portanto, térmico, por radiação ou por descarga elétrica (GINÉ, 1998). Desta forma, o plasma é formado dentro da tocha que é constituída por três tubos concêntricos de quartzo com entrada independente em cada seção anular na qual o gás é introduzido.

3.7 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Espectroscopia FTIR é o método que oferta diversos recursos analíticos aos laboratórios acadêmicos, principalmente nos de controle de qualidade, já que tal método pode se relacionar a diversas áreas, desde simples compostos até o controle de processos. Tal método é explicado pelo fato da maioria das moléculas absorverem luz na região infravermelha, o que permite convertê-la em vibração molecular. Neste instrumento, a fonte contínua gera luz sobre o comprimento de onda infravermelho, esta onda passa por meio de interferômetro na qual é direcionada para a amostra a ser analisada.

Esse método é aplicado quando há uma ampla variedade de aplicações químicas, como por exemplo, polímeros e compostos orgânicos. Significando infravermelho por transformada de Fourier, este se torna o método mais utilizado para realizar a espectroscopia de infravermelho, pois quando a radiação infravermelha atinge a amostra, parte da radiação é absorvida e parte é transmitida, o sinal que resultar no detector é o espectro (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2004).

A técnica FTIR é rápida e requer um mínimo de preparo das amostras, com instrumentação de fácil acesso em laboratório, permitindo analisar qualitativamente os compostos orgânicos identificando características de cada vibração provocando o surgimento de bandas dentro do espectro infravermelho em frequências específicas. Desta forma, o espectro infravermelho tem mais informações que os valores de posição ou absorção de alguns picos (SOUZA; POPPI, 2012).

Espectros infravermelhos foram utilizados como metodologia para determinar quais seriam os picos característicos que seriam identificados ao analisar as bandas de celulose bacteriana, o que também permitiu identificar a interação da celulose e os componentes dos corantes analisados. Caracterizando as estruturas químicas encontradas no infravermelho das celulosas bacterianas, a cepa *Gluconacetobacter xylinus* ATCC-23769 pode ser observada nas membranas, o que permitiu a classificação de grupos funcionais de carboidratos dentro da unidade monomérica.

Neste sentido, a Reflectância Total Atenuada (ATR) torna-se um método de amostragem que consiste em introduzir luz em uma amostra de forma a adquirir

informações estruturais e de composição. Logo, a ATR se torna uma das tecnologias de amostragem mais utilizadas dentro da Espectroscopia FTIR. A ATR, portanto, permite a análise de amostras tanto sólidas quanto líquidas de forma limpa, simplificando a medição na maioria das substâncias.

Convém pontuar que a trajetória da medição independe da espessura da amostra, logo, depende da profundidade de penetração do infravermelho na amostra. A amostra sólida, em sua grande maioria, pode ter 100 microns de espessura ou 100 mm de espessura, o que permite que o espectro de infravermelho gravado tenha a mesma aparência. Detecta-se que se a amostra de fluido estiver em contato com a superfície de ATR, é possível registrar o espectro infravermelho de porção líquida, que seria o fenômeno da Reflectância Total Atenuada, importante para monitorar a reação química (MILOSEVIC; STING; REIN, 1995).

Se uma amostra de fluido ou pasta fluida estiver em contato com a superfície de ATR, o espectro infravermelho da porção líquida será registrado. É este último fenômeno que torna a Reflectância Total Atenuada (ATR) tão poderosa para o monitoramento de reação química. A energia da luz passa por meio de um material óptico que deve ser opticamente transparente a frequência da energia e ter um índice de refração superior aos dos meios circundantes (MILOSEVIC; STING; REIN, 1995).

3.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

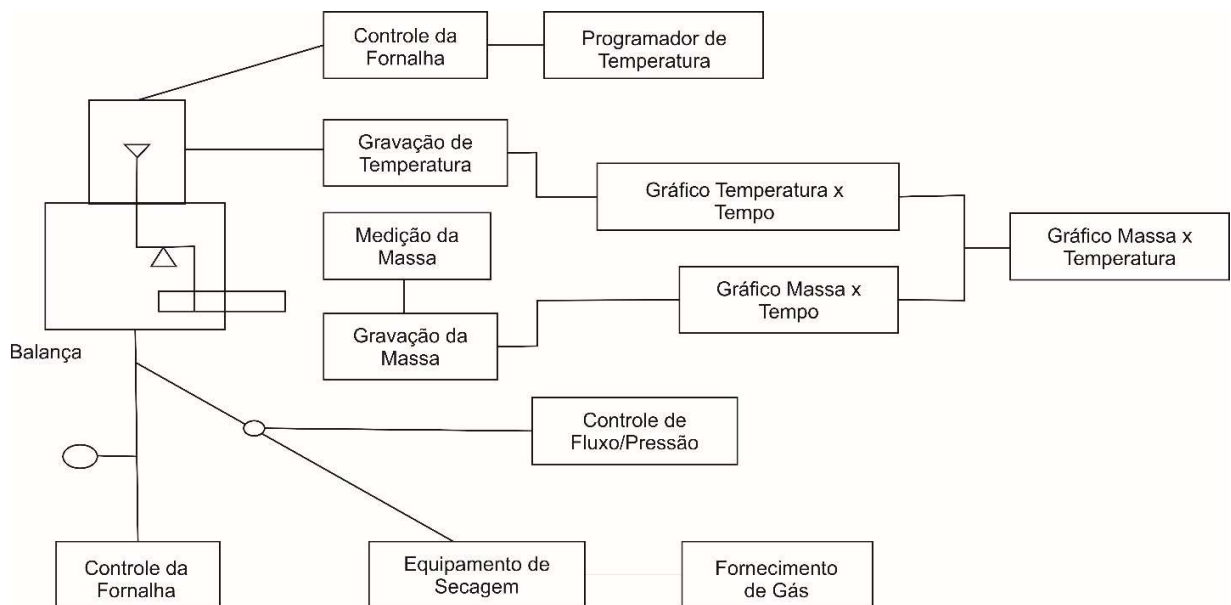
Este tipo de análise é usada juntamente com a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Análise Termomecânica (TMA) e a Análise Mecânica Dinâmica (DMA), porém a TGA é aquela utilizada para caracterizar materiais poliméricos analisando sua propriedade e comportamento quando a amostra é aquecida ou resfriada, o que possibilita caracterizar os corantes em relação a sua composição. Quando a mesma é vista em alternância com a DSC, é possível medir eventos térmicos que em seu decorrer não produzem alterações de massa. Neste sentido, observa-se que a TGA é utilizada na caracterização das propriedades físicas e químicas dos materiais por meio da função da temperatura em uma atmosfera controlada, como o

instrumento é versátil, o mesmo pode ser integrado a um sistema online, como por exemplo, a um espectrômetro de massa ou FTIR (RAMBO *et al.*, 2015).

É a TGA que é a responsável por acompanhar tanto a perda quanto o ganho de massa da amostra em função do tempo e da temperatura, ao contrário da Termogravimetria derivada, pois a mesma consiste em um arranjo matemático, pois esta deriva da TGA.

A análise termogravimétrica pode ter sua utilização dentro dos estudos nas indústrias, pois analisa a decomposição térmica das substâncias e materiais, controlando a velocidade das transformações químicas ocorridas. Pontua-se abaixo os componentes de um termogravímetro (Figura 8):

Figura 8. Principais componentes de um termogravímetro.



Fonte: DUVAL (1963).

O equipamento utilizado para analisar a TGA é composto pela termobalança, este equipamento permite a pesagem contínua da amostra em função da temperatura. Sabe-se que os componentes da termobalança seriam, portanto, a balança registradora; o forno; o suporte de amostras, bem como o sensor de temperatura; o programador da temperatura do forno; o sistema que registra e o controle da atmosfera do forno. Assim, conforme Denari e Cavalheiro (2012), diversos fatores podem afetar as

medidas de TGA, como por exemplo, fatores instrumentais (razão de aquecimento do forno, velocidade do registro, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostra, sensibilidade da balança e composição do suporte) e fatores da amostra (quantidade de amostra, solubilidade dos gases envolvidos, tamanho das partículas e calor de reação, empacotamento da amostra, natureza da amostra e condutividade térmica).

A partir deste equipamento é possível identificar e mapear quando ocorre a decomposição, a mudança estrutural, a oxidação, a combustão, a desidratação e as demais reações advindas das faixas de temperaturas. Neste sentido, é possível por meio da TGA determinar a maior aplicabilidade dos corantes em situações diversas após sua utilização primária, ou seja, é possível estabelecer em qual faixa de temperatura os materiais podem ser utilizados e reutilizados sem comprometer suas propriedades (RAMBO *et al.*, 2015).

As análises microscópicas eletrônicas de varredura (MEV) é tipo de microscopia utilizada para fazer a varredura na superfície da amostra para avaliar a morfologia da superfície. Esta varredura possibilita a emissão de diferentes sinais o que permite oferecer informações sobre morfologia e sobre a composição química do material.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Produção de membrana de celulose bacteriana

A produção de membranas bacterianas foi adaptada do trabalho de Lins *et al.* (2019). Neste, foi utilizado *Gluconacetobacter xylinus*, sendo o glicerol uma fonte de carbono. O meio de cultura foi produzido com 30 g.L⁻¹ de glicerol, 16 g.L⁻¹ de extrato de levedura, 5 g.L⁻¹ de peptona, 4 g.L⁻¹ de Na₂HPO₄ e 3,5 g.L⁻¹ de ácido succínico. O volume foi distribuído em frascos de vidro borossilicato previamente autoclavados a 121°C por 15 minutos. Para incubação, 5mL de *gluconacetobacter xylinus* foram pipetados para meio Hestrin e Schramm (HS) por 48 horas sob condições estáticas a 30°C. Após a obtenção da membrana, a purificação foi imersa em solução de NaOH (0,1 mol.L⁻¹), sob aquecimento a 80°C por 30 minutos. O processo foi repetido até o pH atingir cerca de 7.

4.1.1 Caracterização da membrana de celulose Bacteriana

4.1.1.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR)

Espectros FTIR da celulose bacteriana foi obtida via ATR com acessório de amostragem equipado com seleneto de zinco (ZnSe), em um ângulo de incidência de 45° em um espectrofotômetro Shimadzu IR-TRACER 100. As aquisições dos espectros foram obtidas na faixa de 4000 a 600 cm⁻¹, operando no modo de absorbância com resolução de 4 cm⁻¹ e realizando 16 digitalizações por amostra.

4.1.1.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A morfologia da superfície da celulose foi analisada por um TESCAN MIRA 3, acoplado com uma unidade de EDS, com tensão de aceleração de 20 kV e detector de

elétrons secundário (SE). Antes da análise, as amostras secas foram posicionadas em amostradores de alumínio, fixadas com fita condutora de carbono, em seguida revestida com uma camada fina de liga de ouro-paládio, à vácuo de $2,0 \text{ mpar.Pa}^{-1}$ e corrente de 15mA por 2 min. As imagens foram tiradas com uma ampliação de 20kX e 35 kX, com tensão de aceleração de 10 kV e detector de elétrons secundário.

4.2 Teste de adsorção inicial

Para iniciar os estudos, foi realizada a absorção em corantes sintéticos (C1; C2; C3; C4; C5; C6; C7; C8; C9; C10) na indústria têxtil do agreste pernambucano. Os corantes foram submetidos à temperatura de 100°C por 12h e resfriados em dessecador. A solução estoque, foi preparada com água destilada previamente fervida (CO_2 livre de cada corante) na concentração de 100 mg. L^{-1} na intenção de elaborar padrões secundários para a calibração.

4.3 PCA (Análise de Componentes Principais)

É conhecido como um método que visa analisar os dados utilizados para fazer uma redução, eliminar sobreposições e escolher a forma que melhor representa os dados por meio de combinações lineares dentro das variáveis originais. Este método também pode ser conhecido como Transformada Discreta de Karhunen-Loève (KLT), pois transforma variáveis discretas em coeficientes correlacionados. Sintetizando o procedimento, foram criadas tabelas com os valores obtidos na caracterização com λ máxima, fazendo o estudo dos teores de metais no ICP-OES e as absorbâncias espectrais do UV-Vis dos corantes (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10) com nível de confiança de 95%.

4.4 Teste de estabilidade de pH

O teste de estabilidade de pH foi realizado em triplicata com solução estoque dos corantes de 100 mg.mL⁻¹, o pH foi corrigido com HCl 0,01M e NaOH 0,01M até atingir os valores de pH de interesse de 3 a 11.

4.5 Teste de adsorção

O experimento de adsorção foi realizado pela adição de uma membrana de celulose bacteriana (BCM) (~100 mg, 1/4 do formato de pizza). Antes de sua utilização nos experimentos, o adsorvente foi seco em estufa a 50°C até obter massa constante, aproximadamente 6 horas.

No estudo de adsorção foram utilizados 125 mL de erlenmeyer, no qual adsorvente (~100mg, formato 1/4 de pizza) e 50 mL da solução corante com concentração de 20 mg.mL⁻¹ em pH padrão da solução para os corantes C6 (amarelo foram adicionados corantes representativos), C7 (representante de corantes pretos), C8 (representante de corantes vermelhos) e pH ácido e básico para o C10 (representante de corantes azuis). O teste foi realizado em triplicata, à temperatura ambiente de 25°C, sob agitação vigorosa constante e abrigo de luz. As amostras permaneceram sob agitação de 150rpm variando o tempo de contato de 0h; 1h; 2h; 4h; 8h; 12h e 24h, em cada período foram retirados 2,0 mL para análise e devolvidos assim que possível para não haver interferência nas análises de concentração do sistema. As amostras foram analisadas em espectrofotômetros UV-1800 UV-Vis.

A taxa de remoção foi calculada estabelecendo uma relação entre concentração inicial (C_i) e as concentrações finais da fase fluida (C_f), representada pela equação 5:

$$r(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\% \quad (\text{Equação 5})$$

Ouro parâmetro avaliado foi a quantidade corante retido pelo adsorvente no equilíbrio, em mg/g, em um instante de tempo t , definido pela equação 6:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que V é o volume da solução (L), C_i é a concentração inicial da solução (mg.L^{-1}), $C_f(t)$ é a concentração da solução em um instante de tempo t (mg.L^{-1}) e m é a massa de adsorvente seca (g).

4.6 Análise UV-Vis

A absorvância espectral foi medida com um espectrofotômetro UV-1800 UV-Vis (Shimadzu, Kyoto, Japão) entre 350 e 750 nm com uma cubeta de quartzo de 10 mm de comprimento do caminho óptico. (Etapa de aquisição: 1 nm, velocidade de varredura: lenta).

4.7 Análise ICP-OES

Antes da análise foi preparada a amostra, que consistiu em submeter uma alíquota de 1,0 g de cada amostra para decomposição e solubilização com água-régia (mistura de ácido clorídrico com ácido nítrico na proporção 3:1) em uma placa de aquecimento a 100°C por 12 horas. Posteriormente, as amostras foram deixadas em repouso até a temperatura ambiente. Por fim, as amostras foram filtradas e adicionadas a um balão volumétrico de 50 mL, e o volume foi aferido com solução de HNO_3 a 5%.

Após o preparo, as amostras foram analisadas pela técnica de espectrometria de emissão atômica com o método de fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), determinando as curvas analíticas dos metais As, Cr, CU, Mo, Ni, Sr, Zn, Ca, Fe, K, Mg, Na e P em cada amostra. É importante e necessário declarar que foram utilizados reagentes e soluções de grau analítico.

4.8 Termogravimétrica (TGA)

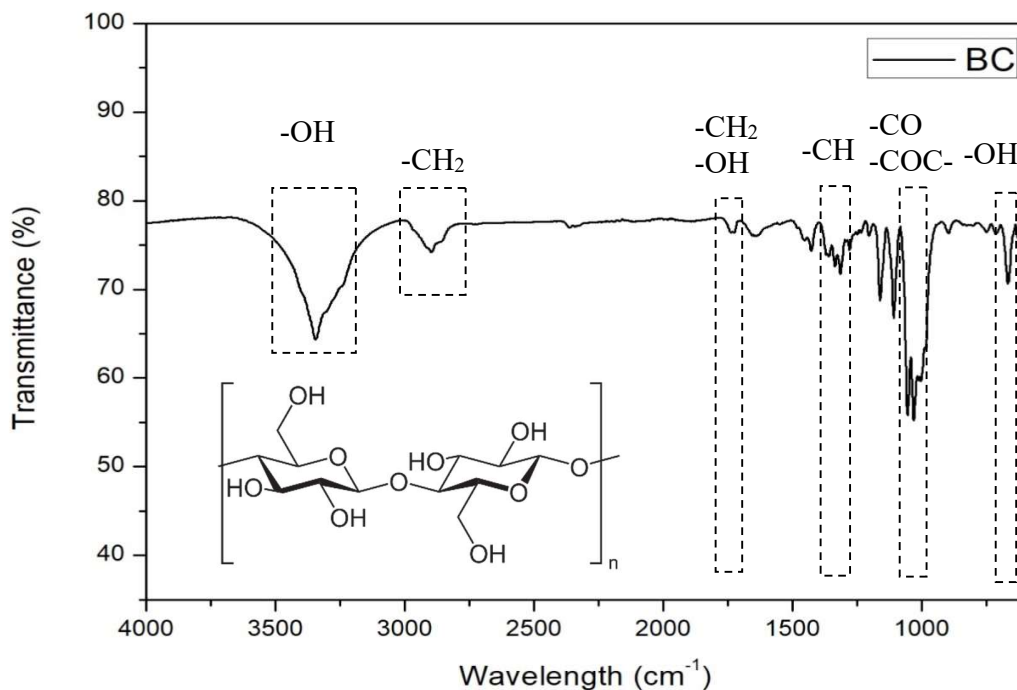
A análise térmica foi obtida por meio no analisador termogravimétrico com forno grande, modelo TGA 50 da Shimadzu, utilizando gás sintético; vazão de 1mL.min^{-1} ; taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ até 800°C .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização química da Celulose Bacteriana

Os resultados obtidos foram os resultados de uma análise laboratorial de infravermelho e adsorção em soluções feitas com os dez corantes. Antes de iniciar as análises obtidas, é importante entender que a base deste trabalho foi estudar a possibilidade de a celulose bacteriana possibilitar a remoção de corantes de forma mais eficaz. Assim, o Gráfico 1 mostra as bandas do espectro infravermelho da celulose bacteriana utilizada.

Gráfico 1. Bandas do espectro infravermelho de celulose bacteriana.



Fonte: Elaboração Própria.

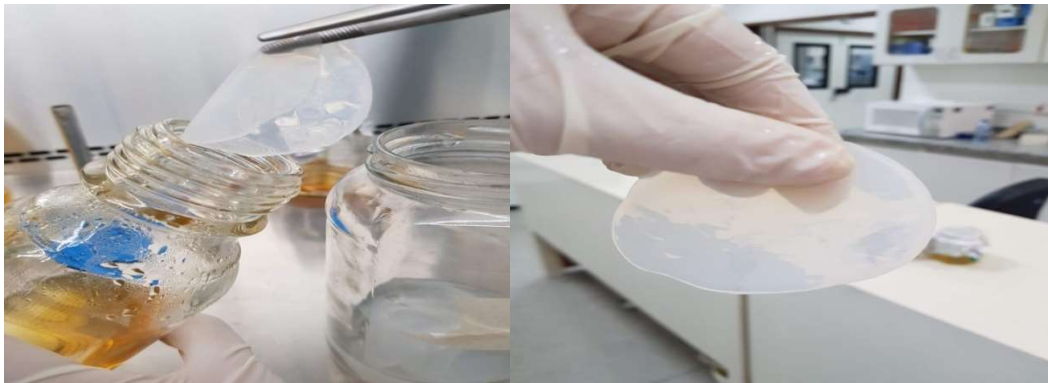
Desenvolvendo um estudo mais aprofundado, no gráfico 1, trazido a seguir, para o espectro referente a CB, o pico em $3344,56\text{ cm}^{-1}$, mostra a ligação intermolecular do hidrogênio, apresentando uma banda larga e acentuada que inferiu vibrações de

estiramento da hidroxila grupo funcional (-OH). O pico $2897,08\text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao grupo funcional (CH_2) exibindo vibrações de estiramento simétricas e assimétricas.

Um dos principais picos da celulose está associado às vibrações de flexão ($-\text{CH}_2$), referentes a $1429,25\text{ cm}^{-1}$, já que as mesmas alteram o comprimento da ligação de forma simétrica. O pico $1361,74\text{ cm}^{-1}$ apresentou vibrações de dobramento de $-\text{CH}$. Uma deformação angular assimétrica foi identificada fora do plano do grupo funcional CH_2 em $1315,45\text{ cm}^{-1}$. Da mesma forma, foram identificados picos fracos em $1280,73\text{ cm}^{-1}$ e $1205,51\text{ cm}^{-1}$ referentes às vibrações de flexão de $-\text{CH}$. De acordo com o exposto, observa-se que $1161,15\text{ cm}^{-1}$ apresentou vibração de estiramento assimétrico C-O-C da ligação glicosídica do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. Em $1109,07\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a vibração de dobramento C-O ou ligação C-C presente no monômero de um polissacarídeo. O pico em $896,90\text{ cm}^{-1}$ apresentou vibrações assimétricas de estiramento do anel para fora da fase de ligações glicosídicas do polímero ou de acordo com a ocorrência de deformação de ligação angular. Finalmente, o pico associado às vibrações de dobramento $-\text{OH}$ em $667,37\text{ cm}^{-1}$.

Deve-se notar também que tal celulose foi utilizada em sua forma pura, ou seja, sem adição de nenhum reagente, como mostrado na figura 9.

Figura 9. Celulose Bacteriana.

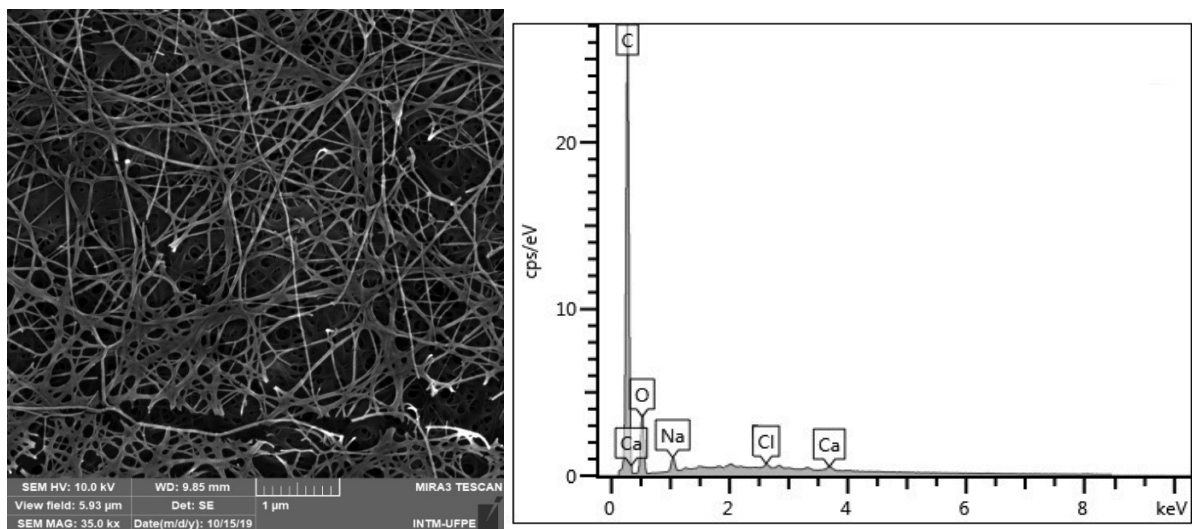


Fonte: Elaboração Própria.

A análise microscópica eletrônica de varredura foi realizada para avaliar a morfologia da superfície. A análise da espessura das nanofibras da superfície das membranas de CB, realizado com o programa ImageJ, revelou que a amostra de CB

apresentou fibras na ordem de 15 a 42 nm. É importante ressaltar que *G. xylinum* sintetiza nanofibrilas primárias com tamanhos laterais na faixa de 7-13 nm, que podem se agregar em faixas finas e planas ou fitas com larguras variáveis de até 70 nm (FARIA-TISCHER et al., 2010) e estas após funcionalização permitem o aumento nas interações intermoleculares, podendo promover uma ligeira diminuição na porosidade da CB. O microscópio utilizado analisar as energias dos elétrons quando o mesmo se encontra em interação com a superfície capacitando a formação de diversas imagens, como a imagem abaixo demonstrada (Figura 10). Na espectroscopia dispersiva de energia, os elementos C e O foram os principais elementos da CB, conforme esperado para materiais celulósicos. O tratamento da CB com NaOH apresentou um percentual de 1,29 (% em peso) de sódio, devido ao processo de purificação da celulose. Os espectros de FTIR confirmaram a estrutura e EDS revelou a presença dos elementos envolvidos.

Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia de (A) Celulose bacteriana (CB).



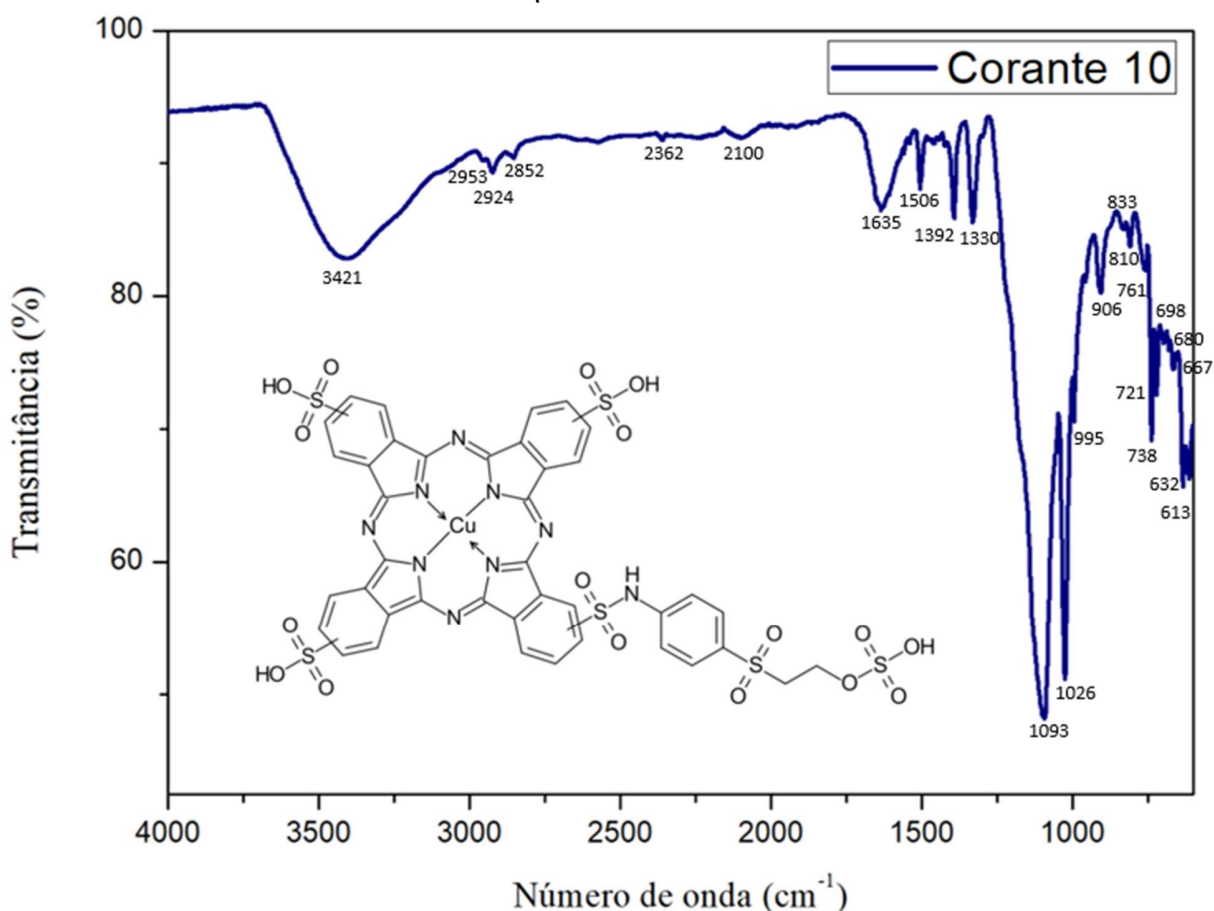
Fonte: Elaboração Própria.

5.2 Caracterização dos corantes

Na análise dos corantes pode ser contemplado uma proposta de análise que monitore as reações de forma a identificar as estruturas dos corantes, o que mais na frente da pesquisa permite explicar a pureza de cada um. Assim, a tabela 2, demonstra como foi possível propor tais estruturas químicas dos corantes baseadas nas análises realizadas de FTIR, de ICP-OES e revisões de literatura, pontuando a presença de sais orgânicos.

Observando o gráfico 2, para o espectro referente ao infravermelho do corante 10, tem-se que o 3421 cm^{-1} representaria o pico do estiramento simétrico do N-H e 2924 cm^{-1} para o do CH_2 . Como o gráfico contém a cadeia orgânica diversas ligações podem ser vistas entre dobramento, estiramento e alifático; assim, de dobramento tem-se N-H entre $1635\text{-}2506\text{ cm}^{-1}$ no pico e $820\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ na base. Já o estiramento o tem normal (1230 cm^{-1} para o SO_3) e simétrico (1093 cm^{-1} SO_2) e o alifático é visto na ligação C-N (1026 cm^{-1}).

De acordo com o exposto, dentro do anel benzênico, há o H- aromático (2100 cm^{-1}), -C=C- no estiramento das ligações aromáticas ($1635\text{-}1506\text{ cm}^{-1}$), no caso da ligação C-H é possível visualizar ela no dobramento simétrico no plano (1330 cm^{-1}) ou fora do plano do anel benzeno (848 cm^{-1} e 829 cm^{-1}) e no estiramento assimétrico (632 cm^{-1}).

Gráfico 2. Bandas do espectro infravermelho do corante 10.

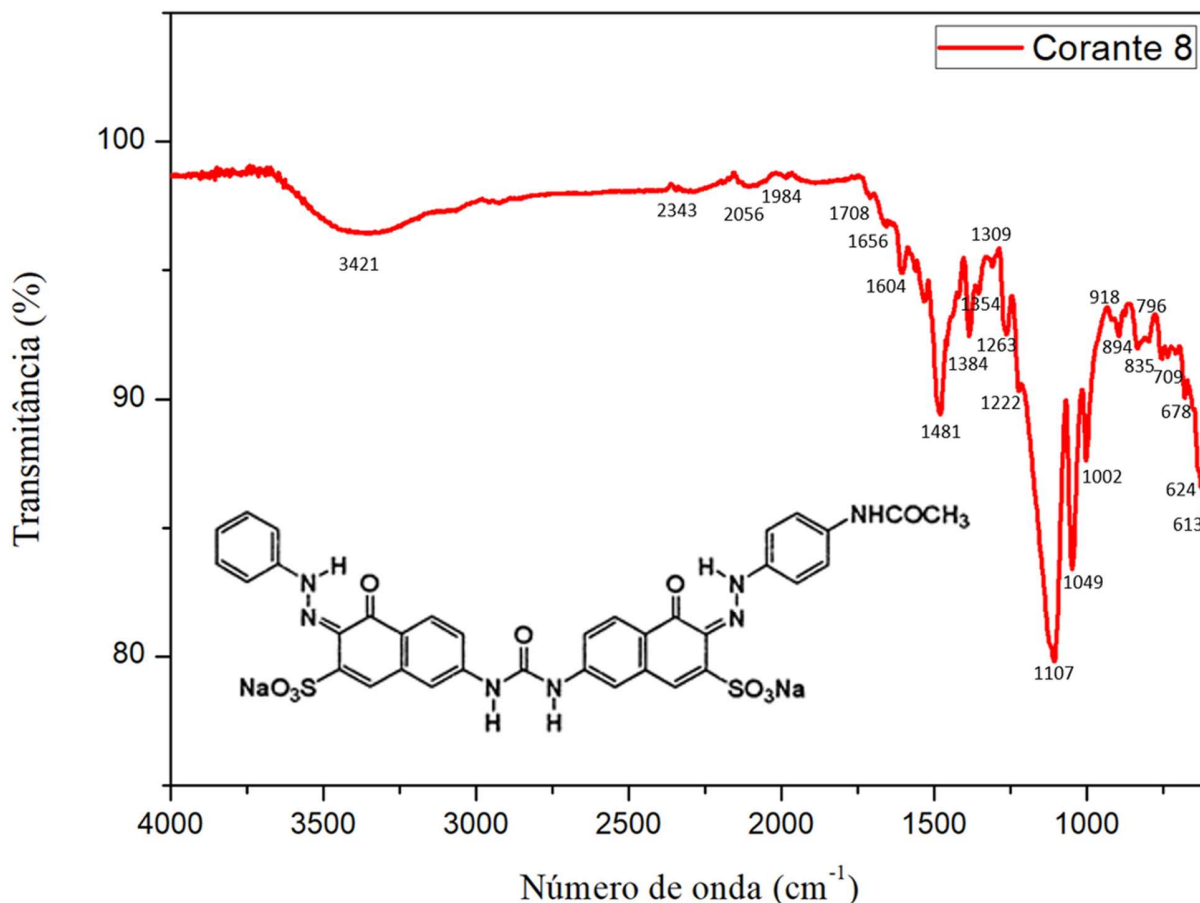
Fonte: Elaboração própria.

De forma semelhante ao observar o gráfico 3, para o espectro referente ao infravermelho do corante 8, tem-se que o 3421 cm^{-1} representaria o pico do estiramento simétrico do N-H, o pico de C=N seria 2343 cm^{-1} , o pico do SO_3 seria 613 cm^{-1} e 1263 cm^{-1} o pico do C-N. Como o gráfico contém a cadeia orgânica diversas ligações podem ser vistas entre dobramento, estiramento e alifático; assim, de dobramento tem-se N-H entre $820\text{-}620 \text{ cm}^{-1}$ no pico. Já o estiramento o tem simétrico ($1107 \text{ cm}^{-1} \text{ SO}_2$) e o alifático é visto na ligação C-N (1049 cm^{-1}).

De acordo com o exposto, dentro do anel benzênico, há o H- aromático (2056 cm^{-1}), -C=C- no estiramento das ligações aromáticas ($1656\text{-}1481 \text{ cm}^{-1}$), no caso da ligação C-H é possível visualizar ela no dobramento simétrico no plano (1330 cm^{-1}) ou

fora do plano do anel benzênico (894 cm^{-1} e 835 cm^{-1}) e no estiramento assimétrico (624 cm^{-1}).

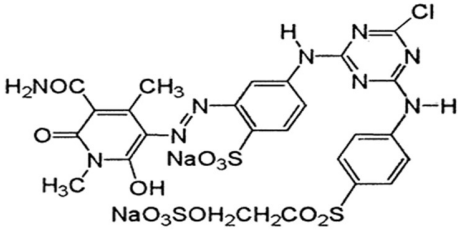

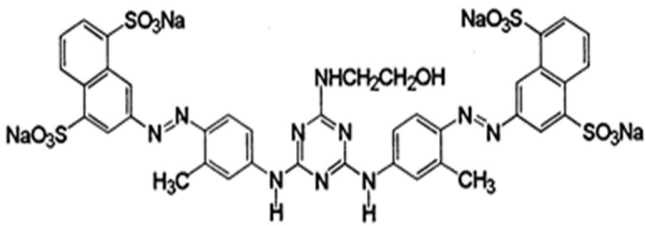

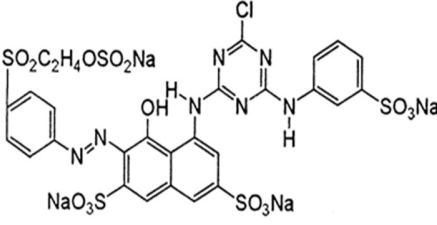

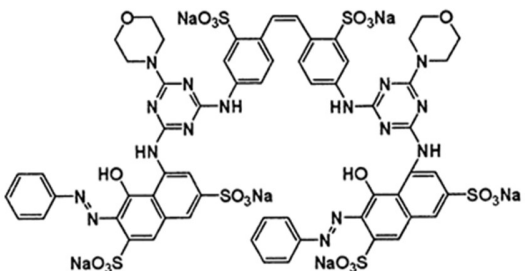

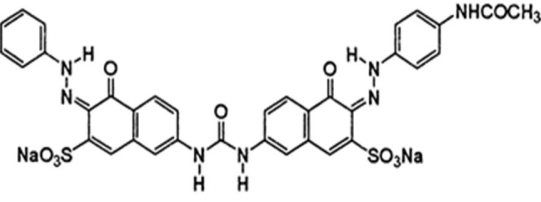

Gráfico 3. Bandas do espectro infravermelho do corante 8.



Fonte: Elaboração própria.

Com base nos resultados obtidos pela Espectroscopia de infravermelho (FTIR), as moléculas obtidas nos demais corantes permitiu identificar a cadeia orgânica de cada um. Assim, identificando sua participação por meio das substâncias contidas na contaminação ambiental, pode também analisar o corante, já que o mesmo é visto na sua área de aplicação, para compreender a contaminação a fim de transformá-la. Pontuou abaixo a estrutura química dos corantes, pois a descrição da mesma tornou perceptível a presença de Cobre (Cu), substâncias que deve ser levada em consideração quando se propõe uma reutilização.

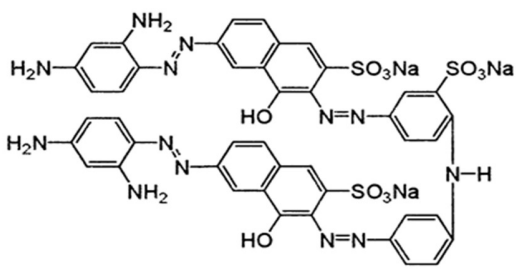

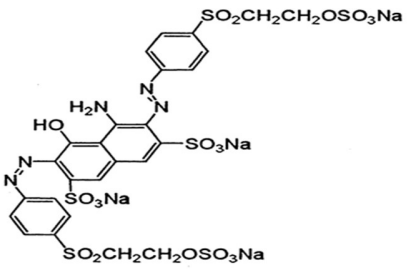

Tabela 2. Caracterização dos corantes.

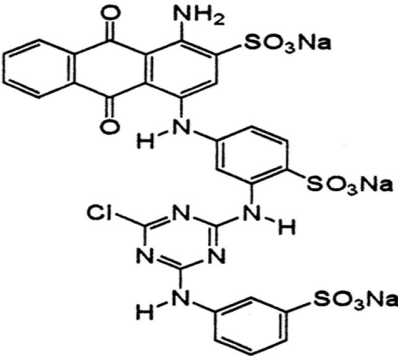

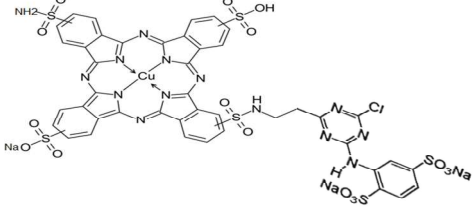

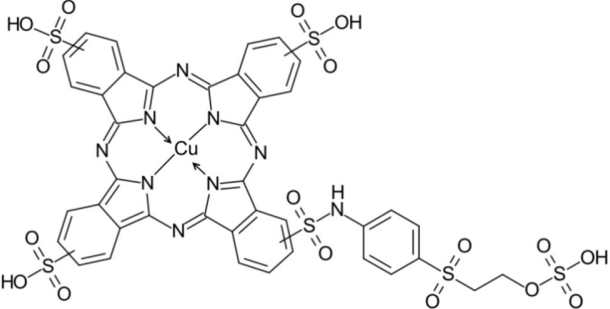

Corante	Estrutura	Cor
C1	 <p>The chemical structure of dye C1 is a complex heterocyclic molecule. It features a central benzimidazole ring system. One nitrogen atom is substituted with a 2-amino-6-methyl-4-hydroxy-3-pyridyl group. The other nitrogen atom is substituted with a 2-chloro-4-(4-sulfonatophenyl)phenyl group. The pyridine ring also has a methyl group and a sodium sulfonate group (NaO₃S). A side chain is attached to the benzimidazole ring, consisting of a sodium sulfonate group, a hydroxyl group, and a sodium sulfonate group linked to a propyl chain with a terminal carboxylate group (NaO₃SOH₂CH₂CO₂S).</p>	 <p>A photograph showing a glass flask containing a bright yellow solution of dye C1.</p>
C6	 <p>The chemical structure of dye C6 is a benzimidazole derivative. It has a central benzimidazole ring with a hydroxyethylamino group (NHCH₂CH₂OH) at the 2-position. The 4 and 6 positions are substituted with 2-methyl-5-sulfonatophenyl groups (CH₃ and SO₃Na). The 5-position is substituted with a 2-sulfonatophenyl group (SO₃Na).</p>	 <p>A photograph showing a glass flask containing a bright yellow solution of dye C6.</p>
C2	 <p>The chemical structure of dye C2 is a benzimidazole derivative. It features a central benzimidazole ring with a hydroxyl group (OH) at the 2-position. The 4 and 6 positions are substituted with 2-sulfonatophenyl groups (SO₃Na). The 5-position is substituted with a 2-(sulfonate)phenyl group (SO₂C₂H₄OSO₂Na).</p>	 <p>A photograph showing a glass flask containing a bright pink solution of dye C2.</p>
C4	 <p>The chemical structure of dye C4 is a complex benzimidazole derivative. It features a central benzimidazole ring with a hydroxyl group (OH) at the 2-position. The 4 and 6 positions are substituted with 2-sulfonatophenyl groups (SO₃Na). The 5-position is substituted with a 2-sulfonatophenyl group (SO₃Na). The 4 and 6 positions are also substituted with morpholine rings.</p>	 <p>A photograph showing a glass flask containing a bright pink solution of dye C4.</p>
C8	 <p>The chemical structure of dye C8 is a benzimidazole derivative. It features a central benzimidazole ring with a hydroxyl group (OH) at the 2-position. The 4 and 6 positions are substituted with 2-sulfonatophenyl groups (SO₃Na). The 5-position is substituted with a 2-acetylphenyl group (NHCOCH₃).</p>	 <p>A photograph showing a glass flask containing a bright red solution of dye C8.</p>

Fonte: Elaboração Própria.

Identificando as particularidades da cadeia orgânica no intuito de desenvolver a teoria de quão difícil é separar tais corantes para facilitar o reaproveitamento da água. Assim, a tabela 3 é responsável por condensar os corantes pretos e os corantes azuis, pois os mesmos merecem atenção por suas diversas interações orgânicas. Este corante azul pode ser considerado uma espécie de corante ftalocianina devido à presença de íons cobre (II) em sua estrutura, o que lhe permite ser estável em meio ácido e alcalino. Da mesma forma, a mesma tabela é utilizada para descrever a cadeia orgânica do corante preto, conforme visto na tabela 3.

Tabela 3. Continuação da classificação dos corantes.

Corante	Estrutura	Cor
C3		
C5		

C7		
C9		
C10		

Fonte: Elaboração Própria.

5.3 Utilização da Celulose Bacteriana na remoção dos corantes

Dentre essas análises, nota-se que ao realizar uma análise ICP-OES nas amostras dos dez corantes, foi notável no corante C9 e C10 a presença do cobre, o que permite automaticamente vincular tais dados às mudanças de pH. A Tabela 4 mostra a composição de cobre em corantes.

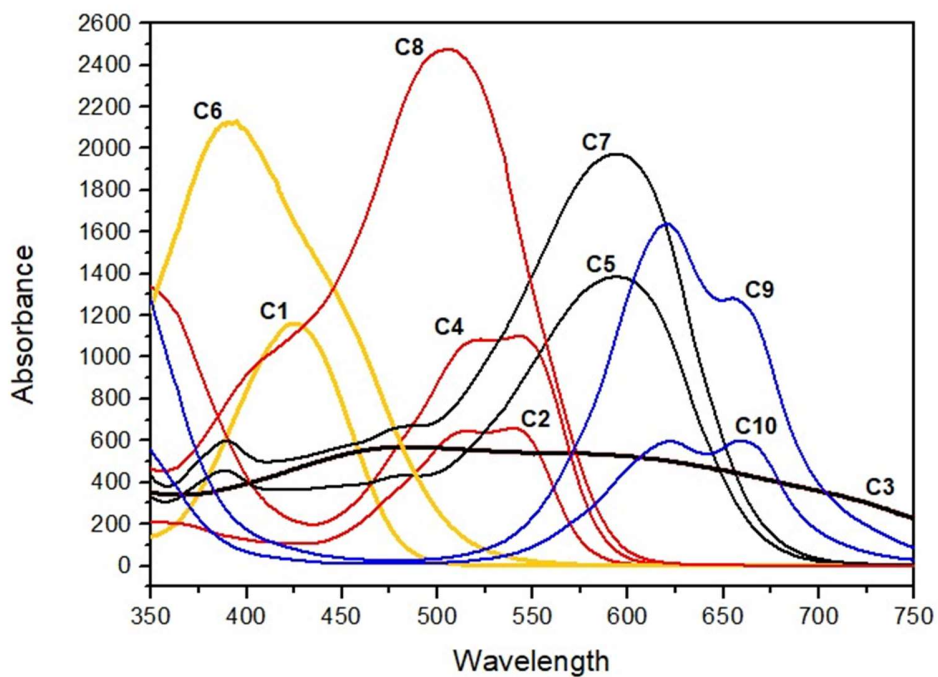
Tabela 4. Análise ICP-OES.

Corante	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Cu (ppm)	19.0	19.0	0.5	4.0	113.0	0.5	5.0	3.0	10000	10000

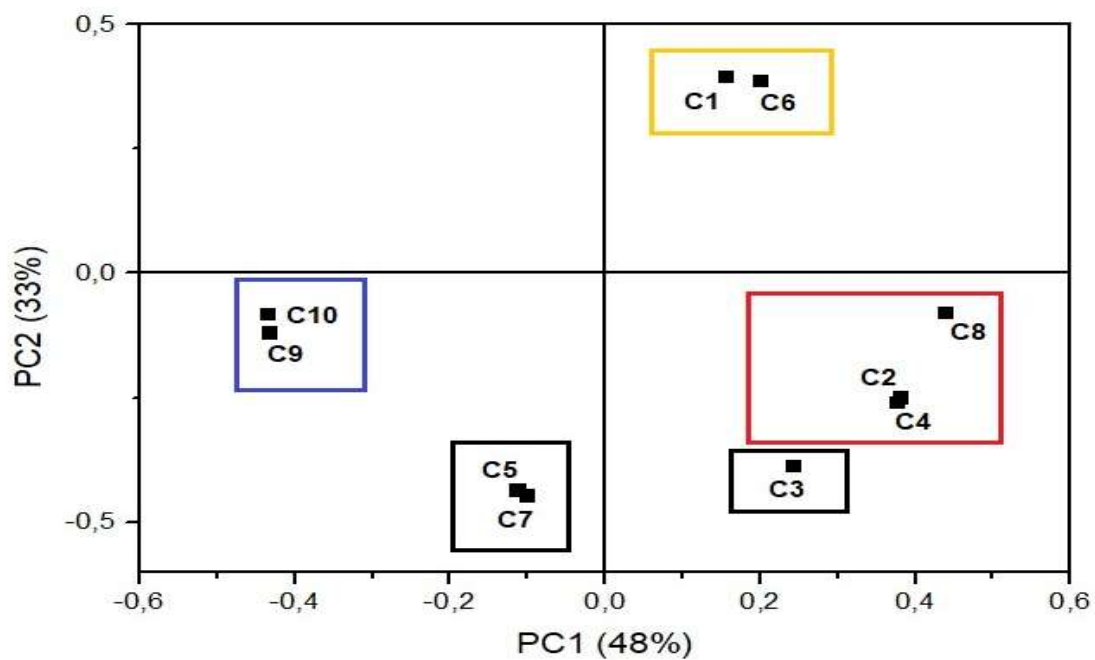
Fonte: Elaboração Própria.

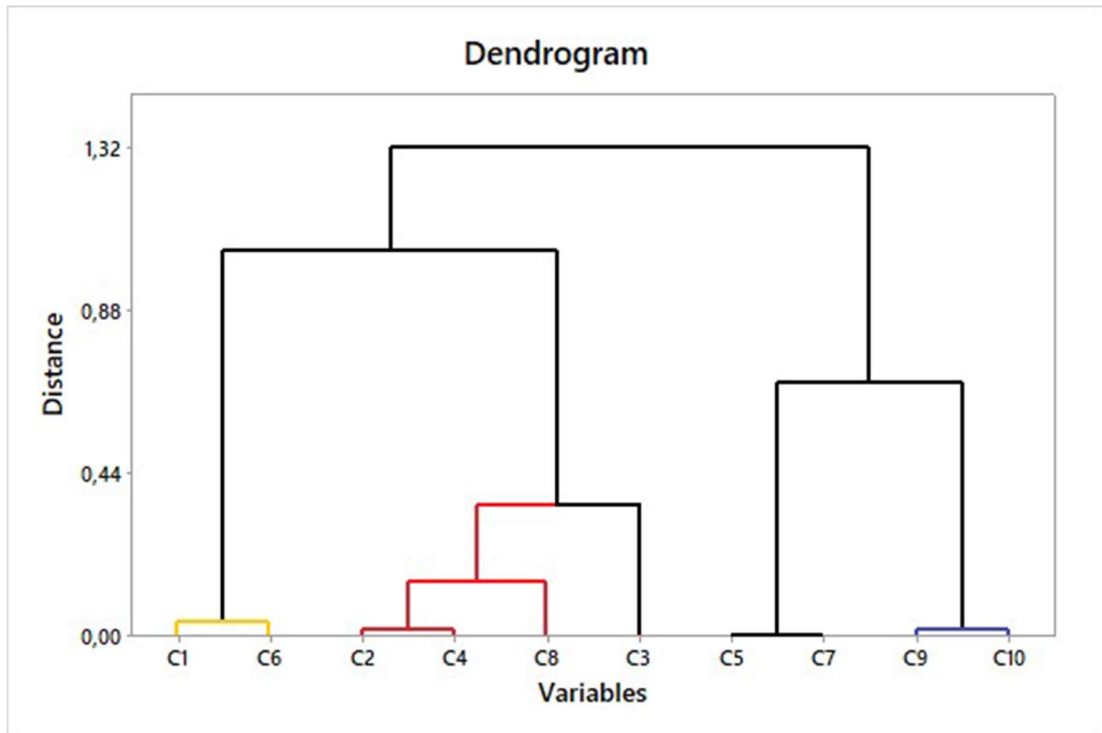
Relacionando o gráfico do PCA (Gráfico 3) com o de UV-Vis (Gráfico 2), tem-se que o eixo médio do PC1 é igual a zero e o eixo meio do comprimento de onda é 550 nm. Desta forma, analisando ambos os gráficos, sabe-se lado direito do UV-Vis é possível contemplar as médias das intensidades (absorbâncias) de cada corante, notando-se assim, que C5 e C7, C9 e C10 estão acima do comprimento de onda de 550 nm, contudo ao olhar o PC1 eles encontram-se agrupados no lado esquerdo, porém da mesma região. Já quando observado o comprimento de onda abaixo de 550nm, todos estão no lado esquerdo, bem como a média do C3 também pertence ao lado esquerdo, pois o que se quer observar no UV-vis não é a maior intensidade, mas sim a média da absorbância. Assim, pontua-se que os que em um gráfico estão do lado direito no outro se encontra no quadrante contrário.

Já no que se refere ao PC2, disposto horizontalmente no gráfico, tem-se a intensidade, pois quanto mais intenso for o corante mais escuro o mesmo se torna mais intenso. Assim, o C3, C5 e C7 seriam um corante preto por estarem na parte debaixo do quadrante do PC2, o que permite contemplar acima um degradê de intensidade saindo do preto até o amarelo, passando pelo azul e vermelho.

Gráfico 4. Estudo inicial de adsorção.

Fonte: Elaboração Própria.

Gráfico 5. PCA e dendrograma baseado no estudo inicial de absorbância.



Fonte: Elaboração Própria.

Após a PCA, foi realizada a cinética dos agrupamentos (C6, C7, C8 e C10), e com estes dendrogramas, foi reduzido de 10 para 4, devido à similaridade dos grupos, como mostrado no gráfico 2. Dando continuidade à análise, foi realizada a cinética de adsorção dos quatro corantes com celulose bacteriana, o que permitiu a eliminação de C6 e C7 pois não adsorveram bem, podendo estar relacionado a interferências físicas.

A partir da identificação dos clusters, o resultado da PCA foi utilizado para desenvolver a cinética dos clusters (C6, C7, C8 e C10). Como a análise de PCA e o dendrograma fornecem informações valiosas sobre o agrupamento dos corantes, ele se dispôs a colocar seus gráficos lado a lado para facilitar a leitura comparativa. Esta análise foi disposta na estatística PCA de acordo com o dendrograma inicial descrito no Gráfico 3, o que permitiu a identificação de alguns agrupamentos entre os corantes o final dos aglomerados.

Assim, retratam-se, na Tabela 5, as variações de elementos químicos presentes no corante 10, tais variações demonstram os resultados obtidos por meio do ICP-OES.

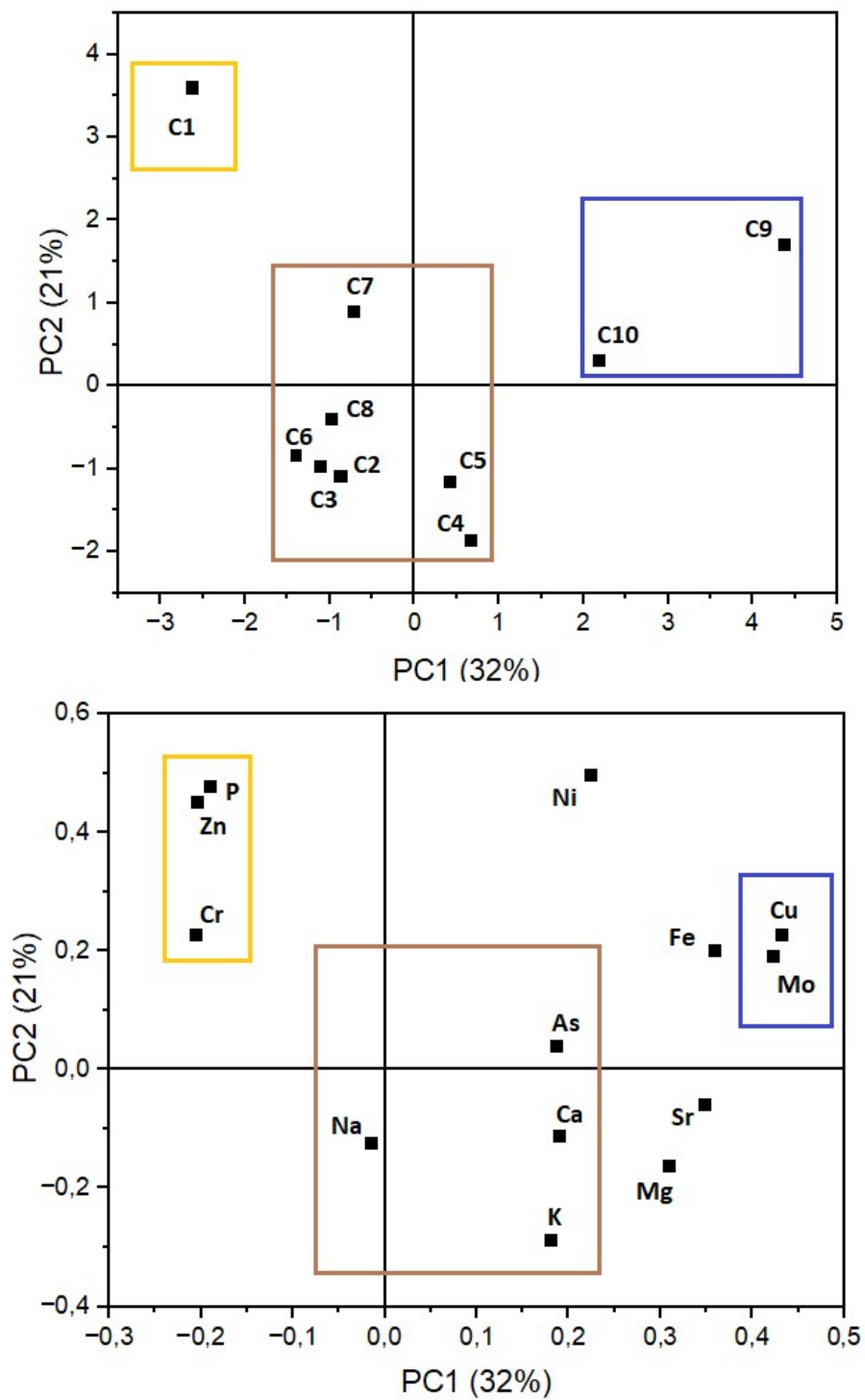
Tabela 5. Valores médios dos resultados dos 10 corantes obtidos por ICP-OES.

Elementos	As	Cr	Cu	Mo	Ni	Sr	Zn	Ca	Fe	K	Mg	Na	P
Média	3,80	1,10	2016,40	8,20	1,80	12	15,80	0,06	0,02	0,04	0,02	14,5	0,15

Fonte: Elaboração Própria.

De acordo com os agrupamentos observados por meio da Análise de Componentes Principais para os resultados do ICP-OES, verifica-se que o corante amarelo (C1) está na porção mais à esquerda do eixo PC1, que contém 32% do percentual de informações. Os elementos cromo, zinco e fósforo seguem o mesmo agrupamento do corante amarelo, o que sugere que ZnO tenha sido incorporado em sua síntese, utilizado como catalisador. O grande agrupamento observado no eixo PC1 pode ser devido à presença de sódio em todos os corantes estudados, isso devido à sua forma de comercialização e estabilização como função salina, além de outros elementos em menor presença, o que pode ser devido às impurezas no processo, armazenamento ou transporte. O último grupo observado contém cobre e molibdênio, sugerindo que os corantes C9 e C10 são compostos por muito cobre, que, além de altamente tóxico, causa danos ao meio ambiente, pois são descartados de forma inadequada. O molibdênio associado ao cobre pode ser devido ao processo de fabricação de corante azul à base de cobre, que usa molibdênio como catalisador.

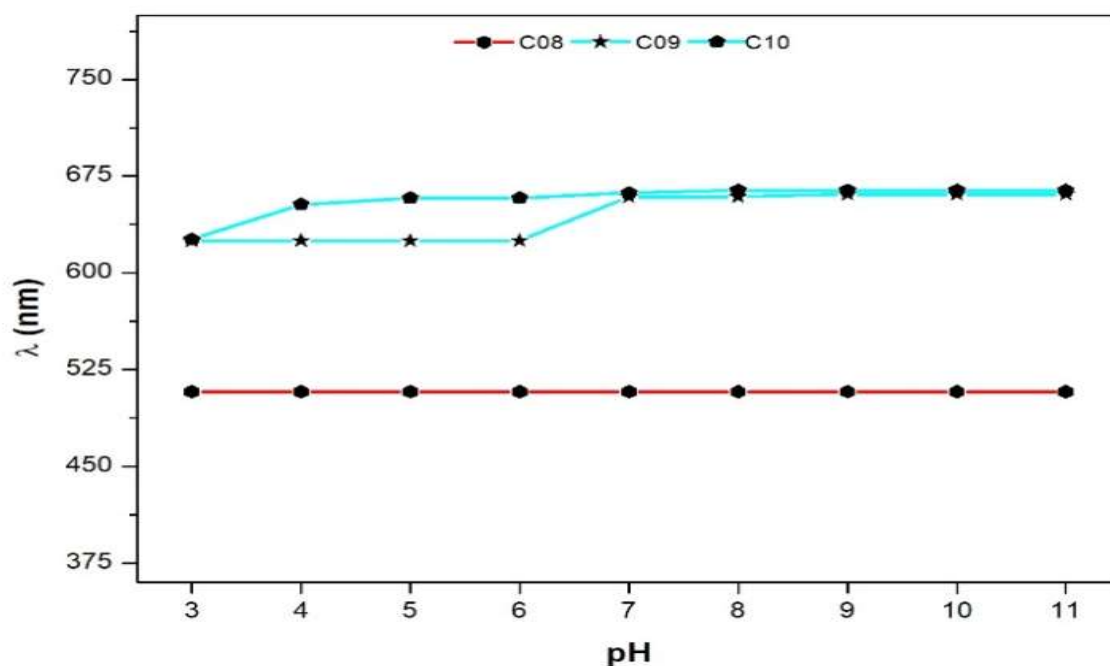
Gráfico 6. Gráfico obtido pelo PCA para os resultados do ICP-OES para os 10 corantes.



Fonte: Elaboração Própria.

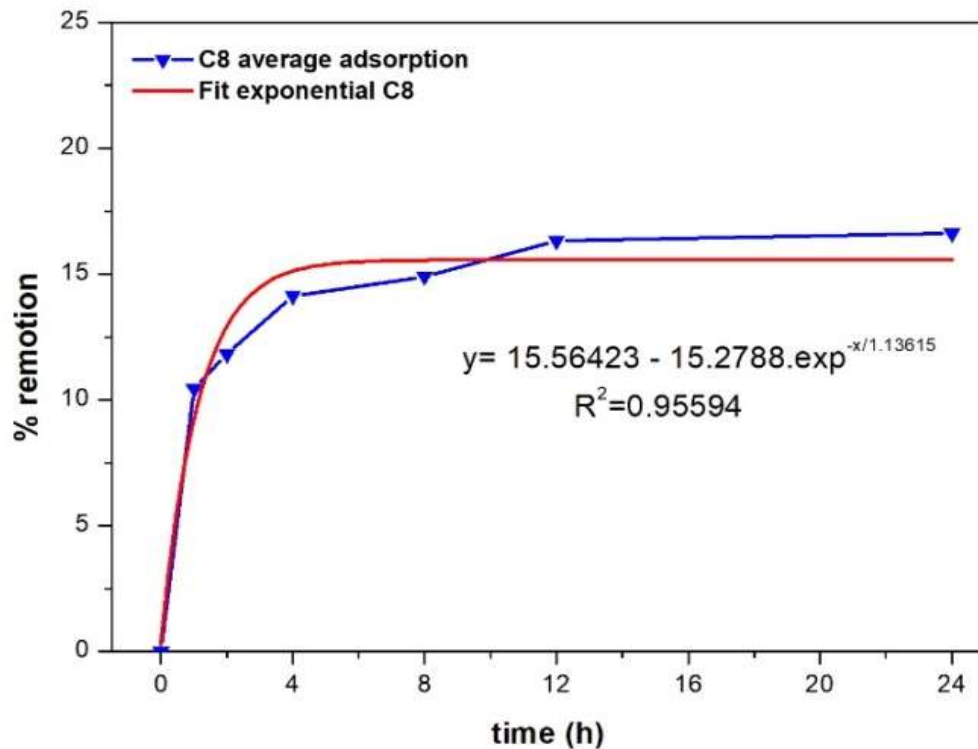
Seguindo o grau de estabilidade do pH, a variante apresentada justifica a motivação de inserir os Gráficos de C10 em meio ácido e básico, e como isso varia sua absorção conforme a variação do pH, também foi realizada na banda ácida (pH 3) e a faixa alcalina (pH 11), demonstrada através do Gráfico 7.

Gráfico 7. Estudo da adsorção estável em valores de pH variantes.



Fonte: Elaboração Própria.

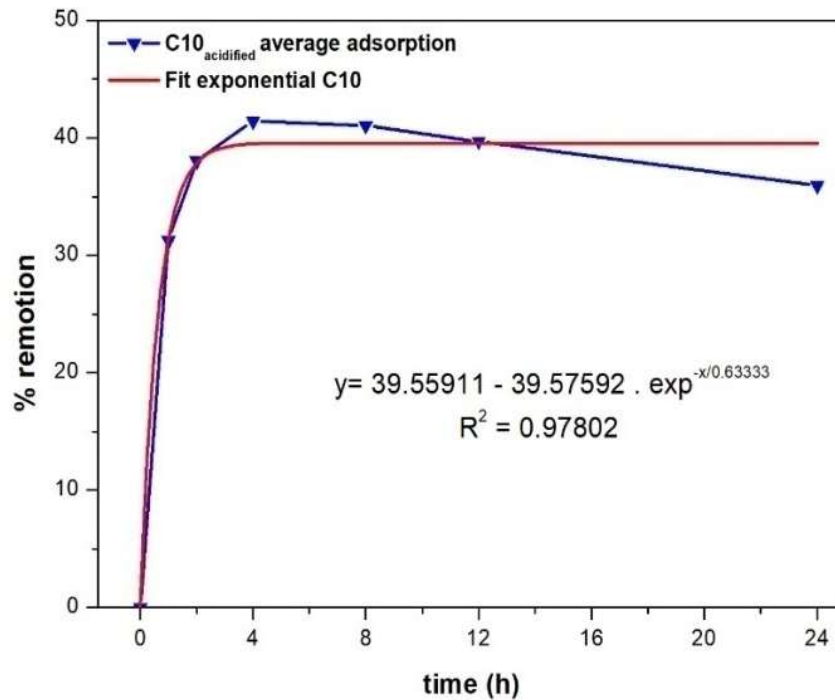
Assim, a cinética de sorção de C10 diferente daquela trazida pelo gráfico de C8, foi inserida dentro do meio ácido e básico, obtendo-se dois tipos de gráfico que representam sua cinética, conforme no Gráfico 8:

Gráfico 8. Taxa de adsorção para C8.

Fonte: Elaboração própria.

No gráfico 8, é observado que para o corante 8, a partir de 4h há um processo de remoção de aproximadamente 15% obtendo o pico em 12h porém sem alterar muito a taxa de remoção, o que não seria o ideal, pois o tempo transcorrido seria maior com pouca alteração na otimização do processo.

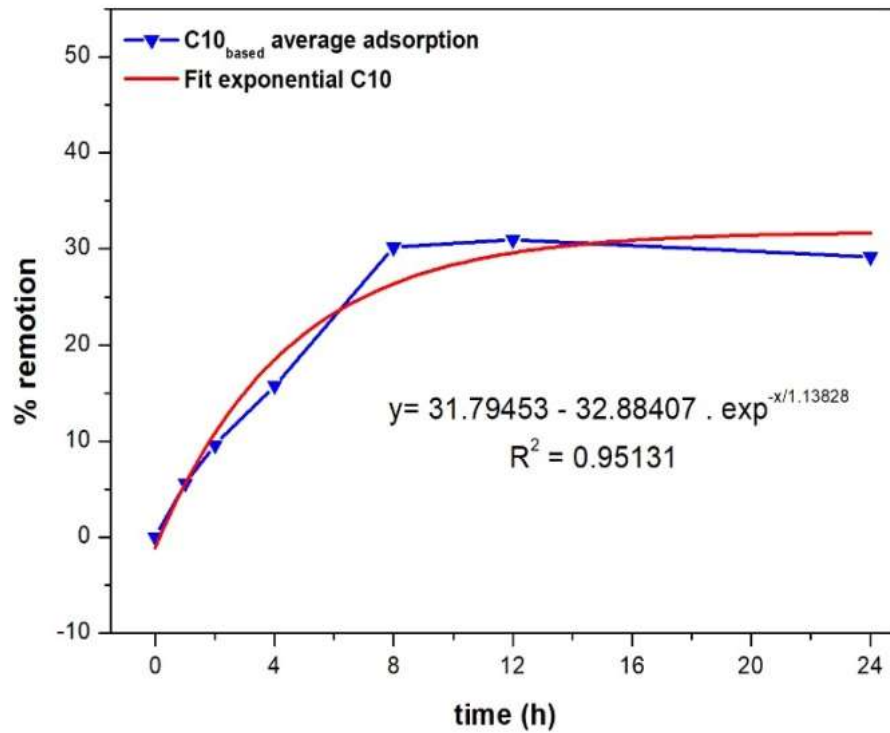
Gráfico 9. Taxa de adsorção para C10 ácido.



Fonte: Elaboração própria.

Já o corante 10 acidificado, a taxa de remoção é de aproximadamente 42% no seu pico, às 4h, conforme visto no gráfico 9. Se tal dado for comparado com o corante 10 básico (Gráfico 10), há uma taxa de remoção de aproximadamente 16% às 4h, tal situação explica por que em meio ácido o metal é liberado do complexo, porque os sítios ativos de coordenação são protonados. Pontua-se o pico da taxa de remoção do C10 básico com aproximadamente 30% às 8h.

Gráfico 10. Taxa de adsorção para C10 básico.



Fonte: Elaboração Própria.

Conforme descrito, nota-se a existência de cinética de adsorção, uma vez que a taxa de remoção da fase fluida permitiu que a massa dos componentes em questão fosse transferida através dos macroporos. Ressalta-se que, normalmente, os adsorventes utilizados são aqueles que possuem ampla distribuição nos poros, o que também possibilita a identificação de difusões intrapartículas.

De acordo com análises anteriores, já era possível notar adsorção semelhante à da prata na quitina, pois esta obteria maiores taxas de adsorção em pH 3 devido à natureza eletrostática do corante, que permite a interação com o solvente no meio ácido gelado (LONGHINOTTI *et al.*, 1998). O mesmo também pode ser percebido na cinza volante que obtém 90% de remoções em testes de 300 minutos quando sua solução inicial é de 10 mg.mL^{-1} (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006). O que pode ser observado na ocorrência realizada, já que o ácido C10 teve 10% mais remoção que o mesmo em solução alcalina, permitindo uma otimização do processo.

Um ponto característico observado é que o baixo pH promove o aparecimento de cargas positivas na superfície do adsorvente, o que permite um aumento na capacidade de adsorção do corante analisado, pois o composto é aniônico. Desta forma, nota-se que quanto mais ácido o pH mais a remoção do corante é vista como eficiente, nota-se também que há eficiência na remoção de cor dentro do mesmo corante devido a uma maior condutividade elétrica apresentada pelo afluente (RIBEIRO, 2017). No entanto, percebe-se que quanto maior a concentração do corante menor a eficiência na remoção da cor é identificada, pois a quantidade de coagulantes formados durante o processo não é suficiente para permitir a adsorção de todas as moléculas dos corantes em questão (NANDI; PATEL, 2013).

Ao analisar os resultados resultantes do BC, nota-se sua influência positiva na adsorção do corante, pois quanto maior a velocidade de agitação, maior a porcentagem de remoção, ou seja, o BC é um agente importante na remoção de corantes em efluentes industriais (TONETTO, 2021).

Analisando os corantes dispostos, sabe-se que o amarelo pode gerar reações alérgicas graves levando a complicações nos vasos sanguíneos e no sistema gástrico. O corante vermelho, por sua vez, pode interferir na coagulação do sangue desenvolvendo alterações alérgicas na pele, bem como problemas respiratórios (PIMENTA, 2003). Segundo a literatura, efeitos colaterais como náuseas, vômitos, hipertensão, entre outros, estão associados ao corante azul (AUN *et al.*, 2011).

Após analisar os componentes químicos e as reações dos corantes em cada um deles, ressalta-se que apesar de amplamente utilizados para realçar cores, iluminar e até identificar alimentos, os corantes utilizados são artificiais, portanto, não permitidos por causarem diversos efeitos malefícios à saúde, como alergias, dores, predisposição ao câncer. Há também, certos tipos de corantes que promovem uma predisposição a reações alérgicas e podem até causar redução da imunidade (AUN *et al.*, 2011).

Se tal análise for desenvolvida sob a perspectiva ambiental, os corantes podem ser genotóxicos aos organismos devido à sua alta solubilidade em águas e baixa degradabilidade (YESILADA; ASMA; CING, 2003). Em relação ao meio ambiente, o problema persiste porque esses efluentes não são biodegradáveis devido aos componentes adicionados ao processo, como soluções coloridas, pois desenvolvem

substâncias alcalinas com altas concentrações de sódio. Já se analisou a alta concentração de chumbo, e sabe-se que o chumbo não é absorvido pelo organismo, ou seja, a exposição do homem potencializa a risco de lesão, irritabilidade e perda de memória, entre outros (BALAMURUGAN; THIRUMARIMURUGAN, KANNADASAN, 2011).

Como demonstrado, os corantes têxteis são em sua maioria resistentes à degradação microbiana, por isso é necessário investir em tratamentos físico-químicos e biológicos que possibilitem outras formas de remoção do corante, como biossorção, bioacumulação e biodegradação para que na sustentabilidade haja um reaproveitamento dos corantes e melhor aproveitamento da água.

5.4 Cinética de adsorção

Os parâmetros cinéticos a ser obtidos no processo de adsorção do corante representa, portanto, regressões lineares nos gráficos de cada modelo, o que permite que os valores determinados sejam mostrados na tabela 6 em uma comparação. Desta maneira, a avaliação quantitativa dos modelos foi realizada por meio da comparação entre os coeficientes de correlação.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do C8.

Modelo	Parâmetros		
Pseudo-primeira ordem (PPO)	q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
	0,15689	0,90022	0,96554
Pseudo-segunda ordem (PSO)	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (min ⁻¹)	R^2
	0,16949	8,37856	0,99217

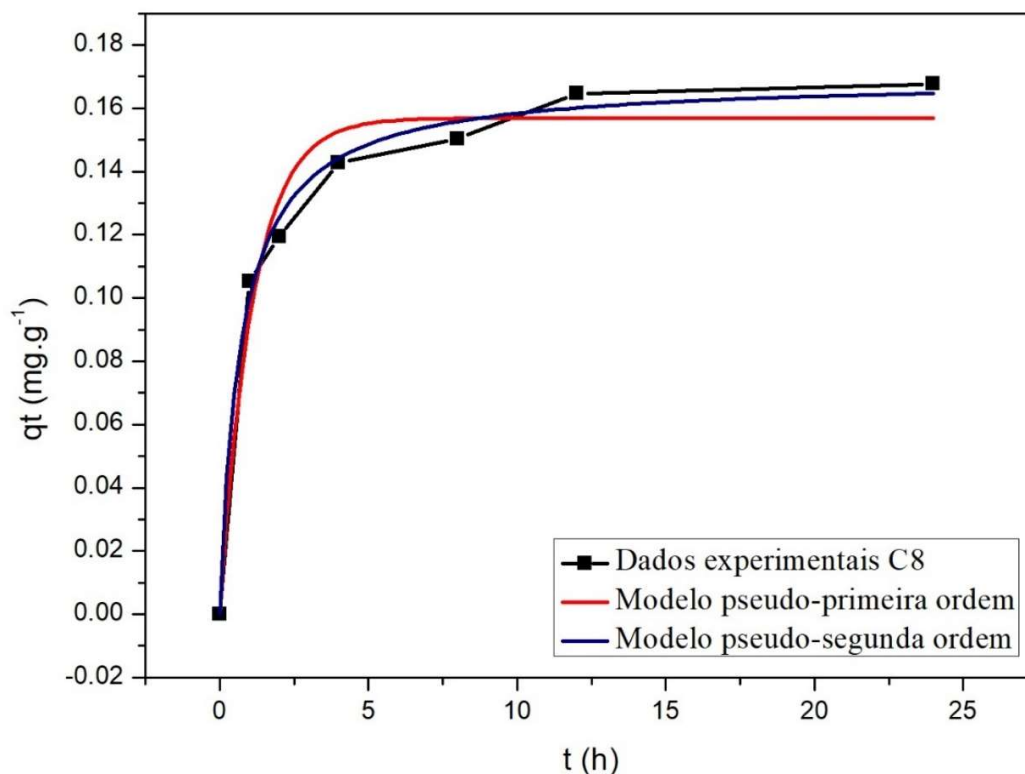
Fonte: Elaboração Própria.

Verifica-se na tabela 6 a boa concordância entre os resultados teóricos e os dados experimentais quando se aplica o modelo de PSO. Confirmando o processo de adsorção química, que está relacionado a heterogeneidade da celulose. Devido à sua constituição fibrilar, a celulose possui diferentes acessibilidades ao mesmo reagente.

Região amorfas (nas quais as reações decorrem mais rapidamente, por serem zonas de maior desordem e onde os grupos hidroxila se encontram mais acessíveis.) e cristalinas.

O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda ordem vem a ser obtido quando da proximidade dos valores trazidos pelo R^2 , já que quanto mais os valores obtidos se aproximadamente 1 mais o corante é visto por meio da modelagem de pseudo-segunda ordem, conforme visto no Gráfico 11. Desta maneira, o valor de q_e ser diferente de zero indica que se passou pela origem até os sistemas, o que demonstra que o mecanismo de difusão intra partícula não deve ser considerada como etapa determinante da velocidade e se for considerado dentro do processo de transferência de massa, outros mecanismos devem ser inseridos para determinar o processo de adsorção (WEBER; MORRIS, 1963).

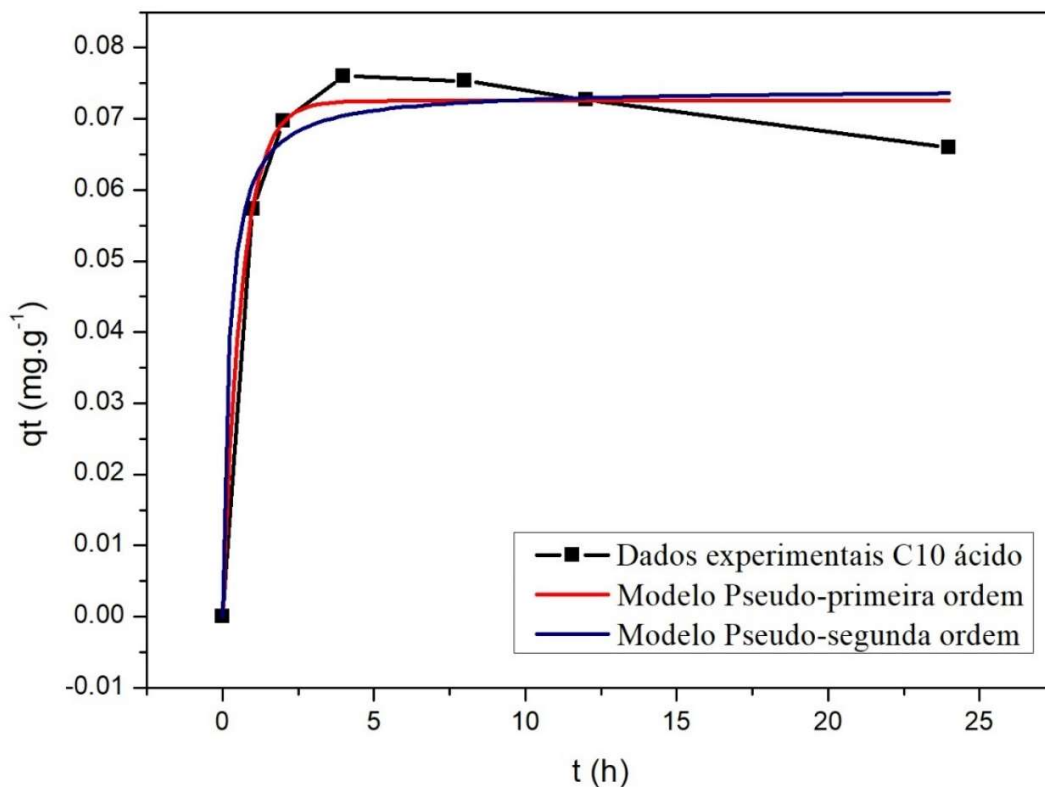
Gráfico 11. Modelos de PPO e PSO para adsorção do Corante 8 na CB.

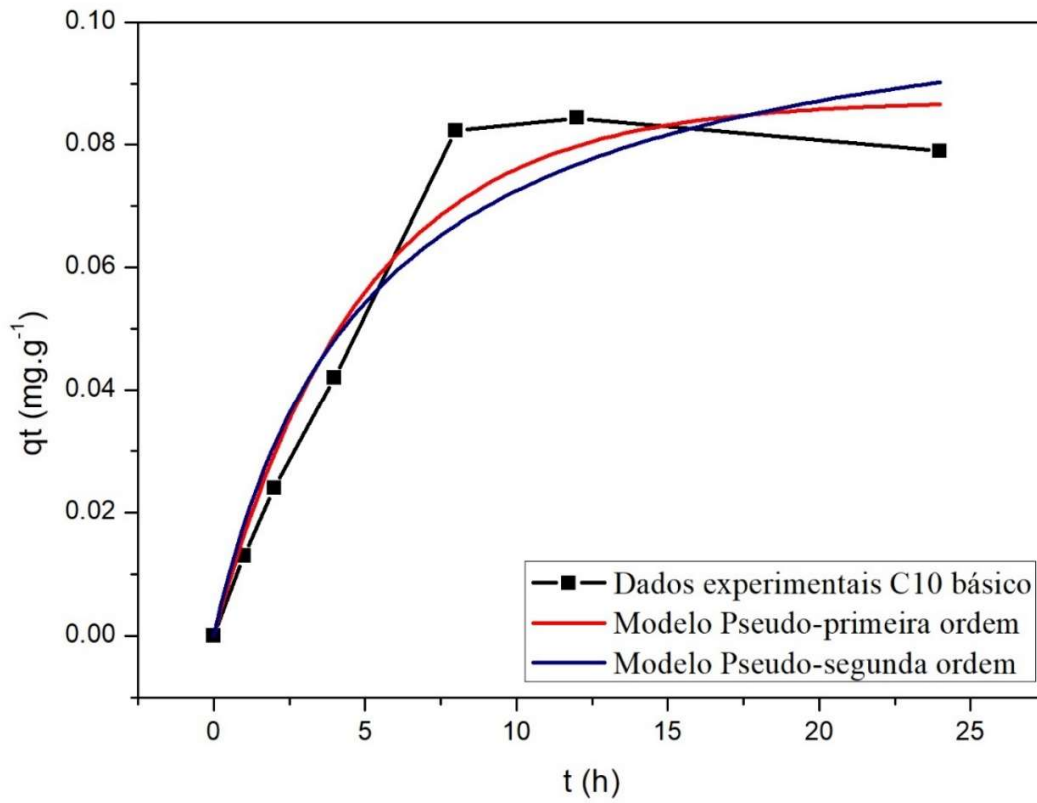


Fonte: Elaboração Própria.

Neste sentido, manipulando-se as isotermas de adsorção para determinar o sistema, utilizando para isso, das equações de Langmuir e Freundlich (FAUST *et al.*, 1987). Logo, os valores obtidos experimentalmente e as curvas que foram alcançadas foram vistas por meio dos valores estimados nas equações. As isotermas de equilíbrio apresentaram curva sigmoideal na qual formaria uma monocamada saturada de molecular sobre a superfície do adsorvente, aumentando a afinidade da adsorção na medida em que se aumenta a concentração do adsorbato até a saturação (GILES *et al.*, 1974). O Gráfico 12, assim como, gráfico 11 demonstra a receptividade do corante 10 aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem.

Gráfico 12. Modelos de PPO e PSO para adsorção do Corante 10 ácido e básico na CB.





Fonte: Elaboração Própria.

O que se sabe é que as isotermas derivadas teóricas ou empíricas podem ser representadas por meio de equações matemáticas e se relacionam diretamente com a concentração do material adsorvido em função da concentração do material na solução. A tabela 7 demonstra a reação de PPO e PSO em meio ácido e básico.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do C10 ácido e básico.

Modelo	Parâmetros		
C10 ácido			
Pseudo-primeira ordem (PPO)	q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
	0,07254	1,57671	0,96260
Pseudo-segunda ordem (PSO)	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (min ⁻¹)	R^2
	0,07428	61,25399	0,98756
Modelo	Parâmetros		
C10 básico			
Pseudo-primeira	q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2

ordem (PPO)	0,08723	0,20538	0,91127
Pseudo-segunda ordem (PSO)	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (min ⁻¹)	R^2
	0,1092	1,80934	0,95580

Fonte: Elaboração Própria.

Verifica-se na tabela 7 a boa concordância entre os resultados teóricos e os dados experimentais quando se aplica o modelo de PSO. Confirmando o processo de adsorção química, que está relacionado a heterogeneidade da celulose. Devido à sua constituição fibrilar, a celulose possui diferentes acessibilidades ao mesmo reagente. Região amorfas (nas quais as reações decorrem mais rapidamente, por serem zonas de maior desordem e onde os grupos hidroxila se encontram mais acessíveis.) e cristalinas.

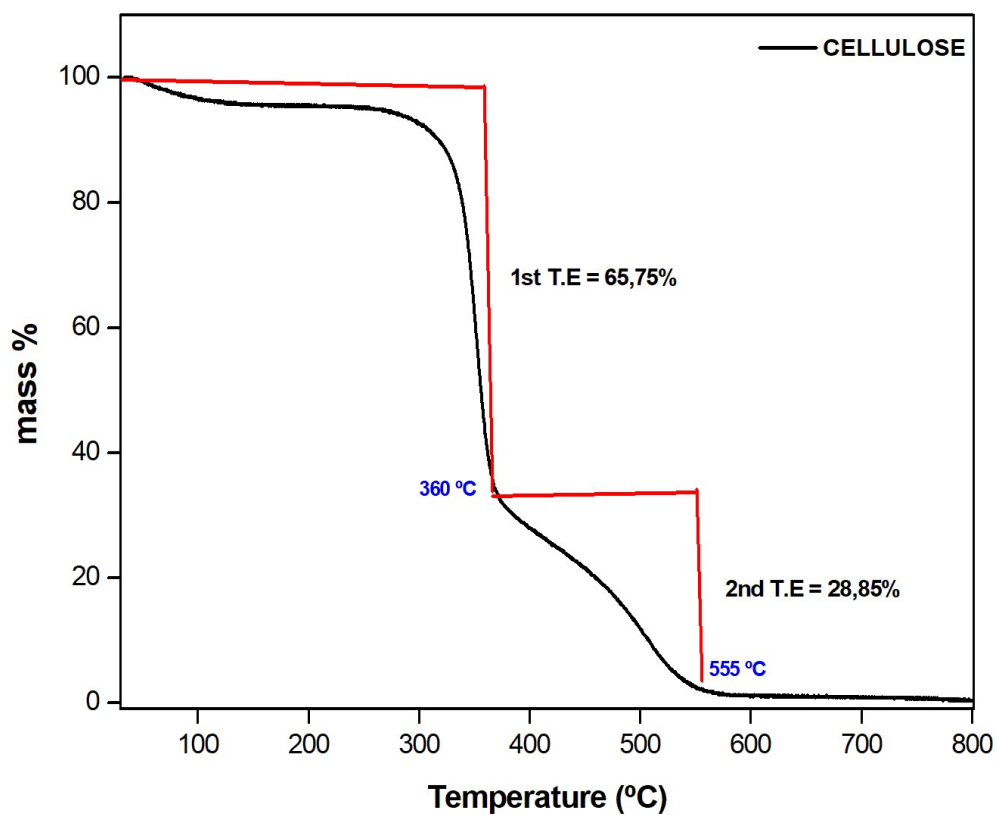
Pelo gráfico 12 e tabela 7 relacionados a análise do C10 é visto o quanto o mesmo independentemente do meio, seja ácido ou básico, aproxima-se do pseudo-segunda ordem, pois seu R^2 modela o gráfico de forma a se assemelhar ao gráfico da equação logarítmica do pseudo-segunda ordem. Verificou-se que a adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem devido a heterogeneidade da BC, confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química (reação química).

5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Ao se realizar os procedimentos metodológicos e a execução linear de todas as técnicas, observou-se por meio o TGA que se o corante e a celulose bacteriana forem expostas a elevadas temperaturas, a celulose bacteriana se destrói em óxido, restando apenas o corante, porém não é um corante qualquer, este depois desta espécie de purificação, permite que parte de seu conteúdo seja reutilizado em um novo processo de tingimento. Para corroborar com tal ideia, o gráfico 13 demonstra a exposição da celulose bacteriana a elevadas temperaturas, notou-se que a mesma começa a perder estabilidade de sua estrutura aos 360°C, atingindo o ápice aos 555°C decomposta do experimento.

A curva termogravimétrica da CB é exibida no gráfico 13, na qual foram observados eventos referentes à perda de água adsorvida (até 100°C) e à degradação das cadeias de celulose. A ausência de outros eventos não relacionados à celulose indica uma purificação efetiva do material. A literatura aponta eventos entre 150 e 250 °C como referentes a proteínas residuais do micro-organismo, impurezas na celulose bacteriana proveniente do meio de cultivo utilizado no processo fermentativo. Na terceira fase (250 a 400°C), as amostras sofrem uma acentuada perda de massa, relacionada à degradação da celulose (desidratação e decomposição das unidades glicosídicas). A quarta e última fase se estende até 500°C e corresponde à degradação termo-oxidativa da celulose (GEA *et al.*, 2011). Este comportamento térmico está em concordância com os resultados obtidos por Wong *et al.* (2009) que observaram uma máxima degradação térmica da CB no intervalo de 300 a 350°C.

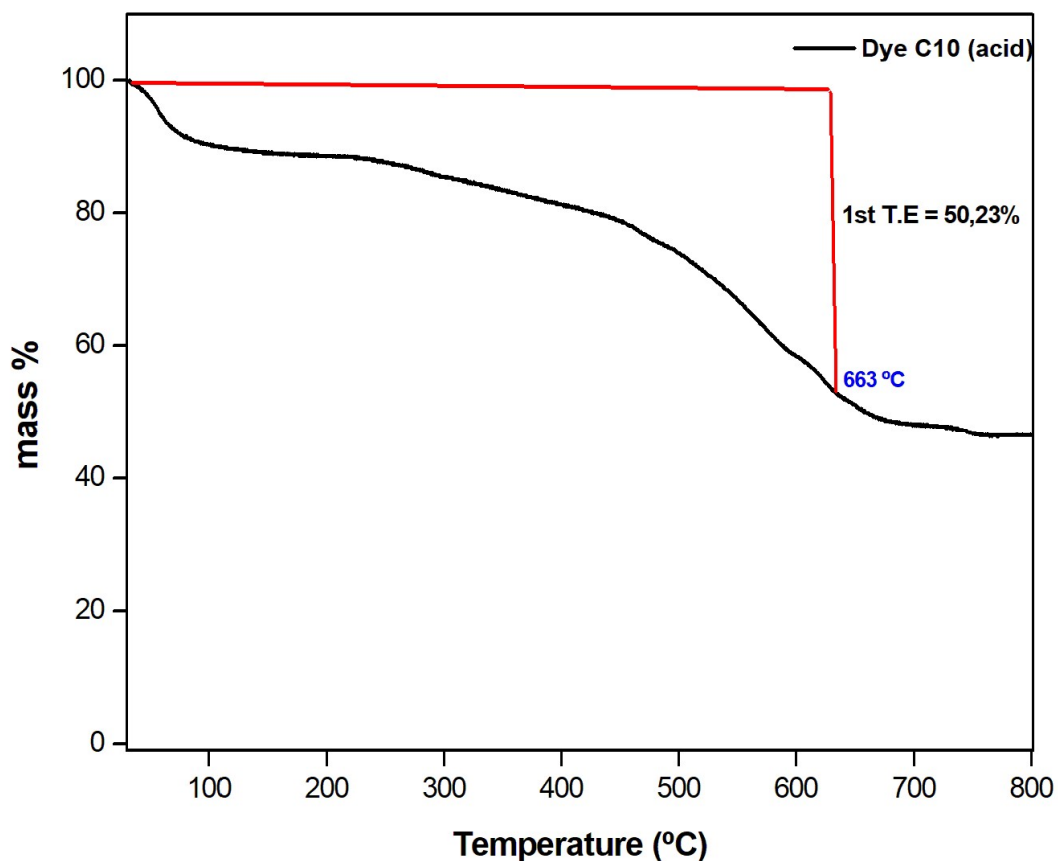
Gráfico 13. Curva da análise térmica para Celulose Bacteriana (CB).



Fonte: Elaboração Própria.

Correlacionando os gráficos permite-se compreender que a celulose é decomposta a 550°C, e obtendo um subcorante, mesmo que o mesmo tenha perda durante o experimento. A importância desta constatação eleva a outro patamar tanto a pesquisa científica, por se tratar de uma descoberta, quanto o meio ambiente, pois diminui a taxa de novos corantes utilizados, pois se utiliza o mesmo subcorante. Aqui, essa reutilização do corante foi denominada de PDAI, pois o corante funcionava enquanto uma espécie de blend de corantes. O Gráfico 14 traz o esboço do corante C10 acidificado, demonstrando que o mesmo pode ser reutilizado a partir da exposição a 550°C, quando não existe mais celulose.

Gráfico 14. Curva da análise térmica para o corante C10 acidificado.

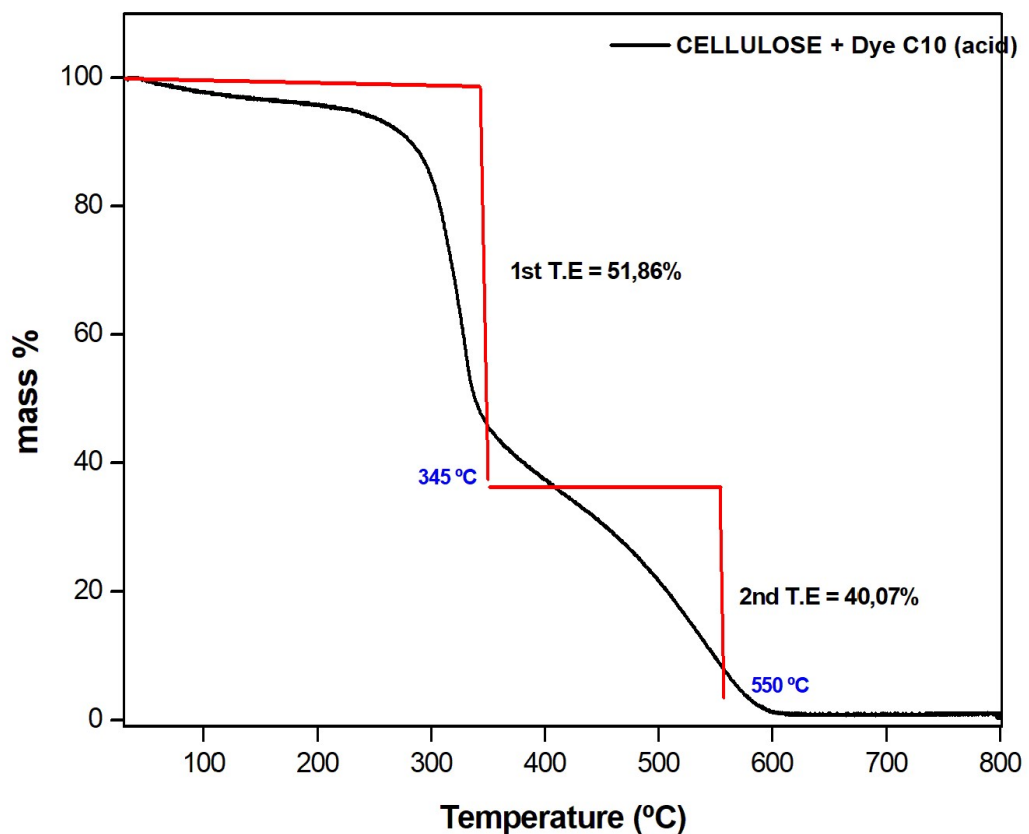


Fonte: Elaboração Própria.

O Gráfico 15 mostra as curvas termogravimétricas de CB com corante C10 acidificado. Os picos de degradação térmica iniciais para CB (280°C) e CB+C10

(250°C) foram claramente inferior comparado com a de CB. Verifica-se ainda que os meios que proporcionaram maior concentração de CB foram os mesmos que também apresentaram melhores resultados nas análises térmicas, bem como os meios que tiveram menor concentração de membrana foram, justamente, os que mostraram menores propriedades térmicas. Após o processo de adsorção, é possível observar a formação de resíduo inorgânico proveniente dos íons de Cu (II).

Gráfico 15. Curva da análise térmica para CB e corante C10 acidificado.



Fonte: Elaboração Própria.

Assim, sabe-se que colocando certa quantidade de corante no processo, o mesmo é adsorvido na celulose bacteriana, durante o processo, a celulose é degradada restando apenas um percentual de corante útil a ser reutilizado como auxílio percentual em um novo processo, ou seja, uma espécie de subcorante. Este subcorante se torna essencial em sua reutilização pelo fato de durante toda a experiência aqui explicada

observar a presença de metais nos corantes têxteis, o que representa um risco tanto ao meio ambiente quanto a saúde dos seres vivos, logo, ao reutilizá-lo, o número de corantes novos no meio ambiente será menor.

6 CONCLUSÃO

Alguns tipos de corantes utilizados nas indústrias têxteis foram analisados a fim de identificar formas de promover uma reutilização destes ou seu descarte correto, pois os mesmos interferem negativamente no meio ambiente e na saúde humana. Desta forma, retomando a celulose bacteriana, sabe-se que esta se mostrou ser uma excelente matriz de adsorção, logo se interligou a necessidade de remoção dos corantes com a utilização da adsorção feita pela celulose bacteriana para diminuir os descartes irregulares no meio ambiente.

Destaca-se, portanto, a importância do uso de corantes utilizando a técnica de separação por membrana, pois tende a promover a sustentabilidade. O que se percebeu no ensaio é que o CB é importante na remoção de corantes em efluentes industriais o que valida seu uso para promover a remoção em meios têxteis, ou seja, por meio da utilização da celulose bacteriana e posterior obtenção do subcorante, podendo ser reutilizado em um novo processo permitindo uma proteção ambiental.

Ao analisar toda a evolução e introdução de inversões no corante, é possível contemplar enquanto perspectiva para próximos estudos a identificação de um marcador orgânico que pudesse servir como identificador do corante a fim de facilitar a identificação de corantes que podem passar pelo processo da cinética de adsorção com a celulose bacteriana e análise termogravimétrica e ser reutilizado ao final da purificação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHANT, E. N. **Dyes and Their Intermediates**. Edward Arnold Ltd.; London, 1977.
- ACÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Quím Nova**. 1996, 19, 320.
- ADAM, F.; OSMAN, H.; HELLO, K.M. The immobilization of (chloropropyl)triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.331, p.143–147, 2009. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.048.
- AHMED, M.J.K.; AHMARUZZAMAN, M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v.10, p.39–47, 2016. DOI: 10.1016/j.jwpe.2016.01.014.
- AL-SHANNAG, M.; *et al.* Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. **Chemical Engineering Journal**, v.260, p.749–756, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.035.
- ALI, R.M.; *et al.* Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v.91, p.317–332, 2016. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.03.015.
- ANDRADE, F.K.; *et al.* Bacterial cellulose: properties, production and applications. Editors: A. Lejeune, T. Deprez. **Nova Science Publishers** 2010, 427-458.
- ANLIKER, R. Ecotoxicology and Environmental Safety; 1, 211, **Chem. Abstr.** 1978, 88, 84102n.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA; S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. **Langmuir** 2001, 17, 21-27
- ARIM, A.L.; QUINA, M.J.; GANDO-FERREIRA, L.M. Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions by xanthate pine bark: Characterization, batch and column studies. **Process Safety and Environmental Protection**, v.121, p.374–386, 2019. DOI: 10.1016/j.psep.2018.11.001.
- ATSDR, A. FOR, T.S.; AND, D.R. Toxicological Profile for Lead (Draft for Public Comment). **ATSDR's Toxicological Profiles**, 2019. DOI: 10.1201/9781420061888_c106.
- AUN, M. V. *et al.* Additives in food. **Revista Brasileira de Alergia e Imunopatologia**, v. 34, n. 5, p. 177-185, 2011.

BALAMURUGAN, B., THIRUMARIMURUGAN, M., KANNADASAN, T., Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using Halomonas sp. **Bioresource Technology** 102, Krishnankoil, 2011, 6365-6369.

BALAN, D. S. L.; MONTEIRO, R. T. R. Biodegradabilidade do corante têxtil indigo por fungos ligninolíticos. **Revista Latinoamericana de Tecnologia Textil**, n. 13, p. 47-54, 2001. Tradução. Acesso em: 25 out. 2022.

BEEB, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B.; **Chemometrics: A Practical Guide**, J. Wiley: New York, 1998.

BEYKI, M.H.; *et al.* Synthesis, Characterization, and Silver Adsorption Property of Magnetic Cellulose Xanthate from Acidic Solution: Prepared by One Step and Biogenic Approach. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, p.14904–14912, 2014. DOI: 10.1021/ie501989q.

BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000.

BORZANI, W.; DE SOUZA, S.J. Mechanism of the film thickness increasing during the bacterial production of cellulose on non-agitated liquid media. **Biotechnology Letters**. 1995, 17(11), 1271–1272, 1995.

BRINCHI, L. *et al.* Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers** 2013, 94, 1, 154-169.

BROWN, J. On an acetic ferment which forms cellulose. **Chemical Society, transactions**, v.49, p.432, 1886.

CACICEDO, M.L.; *et al.* Progress in bacterial cellulose matrices for biotechnological applications. **Bioresource Technology**, v.213, p.172–180, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.02.071.

CALMON, J. L. Resíduos industriais e agrícolas. *In*: ISAIA, G. C. (org./ed.) **Materiais de construção civil e princípios de ciências e engenharia dos materiais**. 2 ed.. São Paulo: IBRACON, v. 2, p. 1591-1627. 2010.

CAMPANO, C.; *et al.* Enhancement of the fermentation process and properties of bacterial cellulose: a review. **Cellulose**, v.23, p.57–91, 2016. DOI: 10.1007/s10570-015-0802-0.

CARREÑO PINEDA, L. D.; CAICEDO MESA, L. A. C. M.; MARTÍNEZ RIASCOS, C. A. Fermentation Techniques and Applications of Bacterial Cellulose: a Review. **Ingeniería y Ciencia**, 2012, 8, 16, 307–335.

CASTRO, C.; *et al.* Structural characterization of bacterial cellulose produced by *Gluconacetobacterswingsii* sp. from Colombian agroindustrial wastes. **Carbohydrate Polymers** 2011, 84, 1, 96–102.

CHANG, Q.; HAO, X.; DUAN, L. Synthesis of crosslinked starch-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its performances in wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.159, p.548–553, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.053.

CHANG, Y.K.; *et al.* Integrated copper-containing wastewater treatment using xanthate process. **Journal of Hazardous Materials**, v.94, p.89–99, 2002. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00060-2.

CHAWLA, P. R.; *et al.* Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications. **Food Technol. Biotechnol.** 2009, 47, 2, 107-124.

CHEN, K., *et al.* Decolourisation of textile dyes By newly isolated bacterial strains. **J Biotechnol**, 101, 2003, 57-68.

CHEN, S.; *et al.* Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ onto amidoximated bacterial cellulose. **Polymer Bulletin**, v.63, p.283–297, 2009a. DOI: 10.1007/s00289-009-0088-1.

CHEN, S.; *et al.* Carboxymethylated-bacterial cellulose for copper and lead ion removal. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p.1355–1359, 2009b. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.098.

CHOWDHURY, I.; *et al.* Aggregation and Stability of Reduced Graphene Oxide: Complex Roles of Divalent Cations, pH, and Natural Organic Matter. **Environmental Science and Technology**, v.49, p.10886–10893, 2015. DOI: 10.1021/acs.est.5b01866.

CLARKE, E. A.; ANLIKER, R. Safety in Use of Organic Colorants: Health and Safety Aspects. **Rev. Prog. Col.** 1984, 14, 84.

CREDOU, J.; BERTHELOT, T. Cellulose: From biocompatible to bioactive material. **Journal of Materials Chemistry B**, v.2, p.4767–4788, 2014. DOI: 10.1039/c4tb00431k.

CZAJA, W.; *et al.* Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture. **Cellulose**, v.11, p.403–411, 2004. DOI: 10.1023/b:cell.0000046412.11983.61.

DARANI H. Y.; *et al.* Therapeutic effect of hydatid cyst liquid on melanoma tumor growth in mouse model. **Br. J. Med. Med.** 2016, Res. 18, 27220.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica.**

São Paulo: IQSC, 2012.

DONINI, Í.A.N.; *et al.* Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Ecletica Química**, v.35, p.165–178, 2010. DOI: 10.1590/S0100-46702010000400021.

DUVAL, C. **Inorganic Thermogravimetric Analysis**, 2th ed. Elsevier Publishing Company, 1963.

ERBAS, K. E.; KIZILTAS, A.; GARDNER, D. J. Synthesis of bacterial cellulose using hot water extracted wood sugars. **Carbohydrates polymers** 2015, 8, 124-131.

ESA, F.; TASIRIN, S.M.; RAHMAN, N.A. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v.2, p.113–119, 2014. DOI: 10.1016/j.aaspro.2014.11.017.

ESPINOSA, Sandra Camarero *et al.* Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. **Biomacromolecules** 2013, 14, 4, 1223-1230.

ESTADÃO. **Agreste tem 2º maior polo têxtil do país**. 2013. Disponível em: <http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,agreste-tem-2-maior-polo-textil-do-pais-imp-,981078>. Acesso em: 15 de novembro de 2018.

ESTLANDER, T. Allergic dermatoses and respiratory diseases from reactive dyes. **Contact Dermatitis**. 1988, 18, 290.

EVANS, B.R.; *et al.* Palladium-bacterial cellulose membranes for fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v.18, p.917–923, 2003. DOI: 10.1016/S0956-5663(02)00212-9.

EYLEY, S.; THIELEMANS, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. **Nanoscale**, v.6, p.7764–7779, 2014. DOI: 10.1039/c4nr01756k.

FANG, L.; CATCHMARK, J.M. Characterization of cellulose and other exopolysaccharides produced from *Gluconacetobacter* strains. **Carbohydrate Polymers**, v.115, p.663–669, 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.09.028.

FARIA-TISCHER, P. C. S.; SIERAKOWSKI, M.R.; WESTFAHL, H. Jr.; TISCHER, C. A. Nanostructural Reorganization of Bacterial Cellulose by Ultrasonic Treatment. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 1217–1224, 2010.

FENG, Q.M.; FENG, B.; LU, Y.P. Influence of copper ions and calcium ions on adsorption of CMC on chlorite. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v.23, p.237–242, 2013. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62451-6.

FIDALGO, A.; *et al.* Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic

properties of hybrid sol-gel catalysts. **Chemistry of Materials**, v.17, p.6686–6694, 2005. DOI: 10.1021/cm051954x.

FONTANA, J.D. *et al.* Acetobacter cellulose pellicle as a temporary skin substitute. **Applied Biochemistry and Biotechnology** 1990, 24–25(1), 253–264.

FURLAN, F.L.; *et al.* Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v.13, p.1, 2018. DOI: 10.4136/ambiente-agua.2181.

GALLEGOS, A.M.A.; *et al.* Bacterial cellulose: A sustainable source to develop value-added products - A review. **BioResources**, v.11, p.5641–5655, 2016. DOI: 10.15376/biores.11.2.Gallegos.

GEA, S.; *et al.* Investigation into the structural, morphological, mechanical and thermal behaviour of bacterial cellulose after a two-step purification process. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, n. 19, p.9105-9110, out. 2011.

GILES, C. H., SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**. 47, 755-765, 1974.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de Emissão Atômica Plasma Indutivamente Acoplado ICP-AES**. Piracicaba-SP: CENA, 1998.

GOMES, F.P.; *et al.* Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter sacchari* using dry olive mill residue. **Biomass and Bioenergy**, v.55, p.205–211, 2013. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.02.004.

GUARATINI, Cláudia C.I.; ZANONI, Marua Valnice B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, 23(1), 2000.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v.90, p.2313–2342, 2009. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.

HA, J. H.; *et al.* Production of bacterial cellulose by a static cultivation using the wastefrom beer culture broth. **Korean J. Chem. Eng.** 2008, 25, 4, 812-815.

HAN, J.-X.; SHANG, Q.; DU, Y. Review: effect of environmental cadmium pollution on human health. **Health**, v.01, p.159–166, 2009. DOI: 10.4236/health.2009.13026.

HESTRIN, S.; SCHRAMM, M. **The Biochemical journal**. 1954, 58, 345.

HIRAI, A.; TSUJI, M.; HORII, F. Culture conditions producing structure entities

composed of Cellulose I and II in bacterial cellulose. **Cellulose** 1997, 4, 239–245.

HONG, F., QIU, K. An alternative carbon source from konjac powder for enhancing production of bacterial cellulose in static cultures by a model strain *Acetobacter acetii* subsp. *xylinus* ATCC 23770. **Carbohydrate Polymers** 2008, 72, 545–549.

HSIEH, Y.C.; *et al.* An estimation of the Young's modulus of bacterial cellulose filaments. **Cellulose**, v.15, p.507–513, 2008. DOI: 10.1007/s10570-008-9206-8.

HU, W.; *et al.* Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.101, p.1043–1060, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.102.

HUANG, A.; *et al.* Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-chloropropyltrimethoxysilane functionalized supports. **Journal of Membrane Science**, v.437, p.57–64, 2013. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.02.058.

HUANG, X.; *et al.* Investigating the selectivity of a xanthate derivative for the flotation separation of chalcopyrite from pyrite. **Chemical Engineering Science**, v.205, p.220–229, 2019. DOI: 10.1016/j.ces.2019.04.051.

HUMERES, E.; *et al.* Kinetic effects induced by cellulose on water-catalyzed reactions. Hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl cellulose xanthate and some sugar xanthate ester analogues. **Canadian Journal of Chemistry**, v.76, p.960–965, 1998. DOI: 10.1139/v98-046.

HUNGUND, B. S. GUPTA, S. Improved production of bacterial cellulose from *Gluconacetobacter persimmonis* GH-2. **J. Micro. Bioch. Tech.** 2010, 2, 127-133.

IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. Celulose bacteriana—uma obra-prima das artes da natureza. **Journal of Materials Science** 35, 261-270 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1004775229149>

IMAMOGLU, M.; TEKIR, O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. **Desalination**, v.228, p.108–113, 2008. DOI: 10.1016/j.desal.2007.08.011.

JIN, X.; *et al.* Polyethyleneimine-bacterial cellulose bioadsorbent for effective removal of copper and lead ions from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v.244, p.844–849, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.072.

JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer degradation and Stability** 1998, 59, 101-106.

JUNG, R; COJOCEL, C.; MÜLLER, W.; BÖTTGER, D.; LÜCK, E. Evaluation of the genotoxic potential of sorbic acid and potassium sorbate. **Food Chem. Toxicol.** 1992,

30, 635.

JUNG, H. I.; *et al.* Influence of glycerol on production and structural-physical properties of cellulose from *Acetobacter* sp V6 cultured in shake flasks. **Bioresour. Technol.** 2010, 101, 10, 3602-3608.

KESHK, S. M.; SAMESHIMA, K. Influence of Lignosulfonate on Crystal Structure and Productivity of Bacterial Cellulose in a Static Culture. **Enzyme Microbiology Technology** 2006, 40, 4-8.

KESHK, S.M. Bacterial Cellulose Production and its Industrial Applications. **Journal of Bioprocessing & Biotechniques**, v.04, 2014. DOI: 10.4172/2155-9821.1000150.

KIM, D.Y.; NISHIYAMA, Y.; KUGA, S. Surface acetylation of bacterial cellulose. **Cellulose**, v.9, p.361–367, 2002. DOI: 10.1023/A:1021140726936.

KIM, J.; *et al.* Preparation and characterization of a Bacterial cellulose/Chitosan composite for potential biomedical application. **Journal of Polymer Research**, v.18, p.739–744, 2011. DOI: 10.1007/s10965-010-9470-9.

KLEMM, D.; *et al.* Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v.44, p.3358–3393, 2005. DOI: 10.1002/anie.200460587.

KUMAR, R.; SHARMA, R.K. Synthesis and characterization of cellulose based adsorbents for removal of Ni(II), Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions. **Reactive and Functional Polymers**, v.140, p.82–92, 2019. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.04.014.

KUO, C.H.; *et al.* Utilization of acetate buffer to improve bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus*. **Food Hydrocolloids**, v.53, p.98–103, 2016. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.12.034.

LAGERGREN, S. Sobre a teoria da chamada adsorção de substâncias solúveis. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, 24, 1-39, 1898.

LI, H.; *et al.* An excellent alternative composite modifier for cathode catalysts prepared from bacterial cellulose doped with Cu and P and its utilization in microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v.289, p.121661, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121661.

LI, Q.; SUN, C. Study of Sawdust Cellulose Xanthate in Treatment of the Copper Wastewater. **Journal of Cellulose Science and Technology**, v.13, p.33–37, 2005. DOI: 10.16561/j.cnki.xws.2005.02.006 第13卷第2期.

LIAKOU, S.; PAVLOU, S.; LYBERATOS, G. Ozonização de corantes azo. **Water Sci**

Technol. 35 (4): 279-286, 1997.

LIMA, L.R.; *et al.* Cellulose Nanocrystals From Bacterial Cellulose. **Química Nova**, v.38, p.1140–1147, 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20150131.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v.59, p.302–325, 2014. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.

LINS, L.S.G.; *et al.* Use Of Biodiesel Waste for Efficient Production of Cellulosic Membranes; A “Green” Proposal For Filter Preparation. **Cellulose Chemistry and Technology**, v.53, p.417–425, 2019. DOI: 10.35812 / CelluloseChemTechnol.2019.53.42.

LIU, Dagang; *et al.* Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. **Bioresource Technology** 2010, 101, 7, 2529-2536.

LONGHINOTTI, E.; *et al.*; Orange Tree, M.C.M.; by FÁVERE, V.T. Adsorption of Anionic Dyes on the Biopolymer Chitin, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 435, 1998.

LU, M.; GUAN, X.H.; WEI, D.Z. Removing Cd 2+ by Composite Adsorbent Nano-Fe 3O 4/Bacterial Cellulose. **Chemical Research in Chinese Universities**, v.27, p.1031–1034, 2011.

LU, M.; *et al.* Thermodynamics and kinetics of adsorption for heavy metal ions from aqueous solutions onto surface amino-bacterial cellulose. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v.24, p.1912–1917, 2014. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63271-4.

LUSTRI, W.R.; *et al.* Microbial Cellulose — Biosynthesis Mechanisms and Medical Applications. In **Cellulose- Fundamental Aspects and Current Trends** 2015, 133 - 157.

IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. **Journal of Materials Science**, v.35, p.261–270, 2000. DOI: 10.1023/A.

MAEHARA, T.; *et al.* Ethanol production from high cellulose concentration by the basidiomycete fungus *Flammulina velutipes*. **Fungal Biology**, v.117, p.220–226, 2013. DOI: 10.1016/j.funbio.2013.02.002.

MALL I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto berry ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses, **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 210-223, 2006.

MARTÍNEZ-SANZ, M.; LOPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. Optimization of the

nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers** 2011, 85(1), 228–236.

MARTINS, D.; *et al.* A Dry and Fully Dispersible Bacterial Cellulose Formulation as a Stabilizer for Oil-in-Water Emulsions. **Carbohydrate Polymers**, p.115657, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115657.

MASSART, D. L.; *et al.* **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Parte B**, Elsevier: Amsterdam, 1997.

MEYER, U. Biodegradation of synthetic organic colorant, **FEMS Symp**, 12, 1981, 371-385.

MIKKELSEN, D.; *et al.* Influence of different carbon sources on bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus* strain ATCC 53524. **Journal of Applied Microbiology**, v.107, p.576–583, 2009. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2009.04226.x.

MILOSEVIC, M.; STING, D.; REIN, A. **Diamond Composite Sensor for ATR Spectroscopy**. *Spectroscopy*, 10, 1995.

MIYASHIRO, C.S.; *et al.* Evaluation of different adsorbents for acidity reduction in residual oils. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v.40, p.1438–1454, 2019. DOI: 10.1080/09593330.2017.1422807.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Quim. Nova** 1998, 21.

NANDI, B.K.; PATEL, S. Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013. Available in: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.032>.

NASCIMENTO, Diego Magalhães do *et al.* A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers** 2014, 110, 456-463.

NIU, Y.; *et al.* On the polarization loss induced by thermal expansion in solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v.311, p.63–68, 2017. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.09.010.

NILSSON, R.; NORDLINDER, R.; MEDING, B.; BELIN, L. Asthma, rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes. **Brit. J. Ind. Med.** 1993, 50, 65.

NOROUZI, M.; ELHAMIFAR, D.; MIRBAGHERI, R. Phenylene-based periodic mesoporous organosilica supported melamine: An efficient, durable and reusable organocatalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.278, p.251–256, 2019. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.11.040.

NÚÑEZ-CARMONA, E.; *et al.* BC-MOS: The novel bacterial cellulose based MOS gas sensors. **Materials Letters**, v.237, p.69–71, 2019. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.11.011.

NYANHONGO, Gibson S. *et al.* Production of laccase by a newly isolated strain of *Trametes modesta*. **Bioresource Technology**. 84(3), p. 259-63, 2002. DOI:10.1016/S0960-8524(02)00044-5.

OLIVEIRA, E. **Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-AES)**. Universidade de São Paulo, Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica (apostila), 1996.

PADRÃO, J.; *et al.* Bacterial cellulose-lactoferrin as an antimicrobial edible packaging. **Food Hydrocolloids**, v.58, p.126–140, 2016. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.02.019.

PANDA, G.C.; DAS, S.K.; GUHA, A.K. Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.62, p.173–179, 2008. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2007.09.034.

PANESAR, P. S.; *et al.* Production of microbial cellulose: Response surface methodology approach. **Carbohydrate Polymers** 2012, 87, 1.

PECORARO, E.; *et al.* Bacterial cellulose from *glucanacetobacter xylinus*: Preparation, properties and applications. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, p.369–383, 2007. DOI: 10.1016/B978-0-08-045316-3.00017-X.

PECORARO, E.; RIBEIRO, S.J.L. Cellulose Nanocrystals From Bacterial Cellulose. **Química Nova** 2015, 38, 1140.

PEREIRA, F.V.; *et al.* Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofição. **Química Nova**, v.37, p.1209–1219, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140141.

PETERS, R. H. **Textile Chemistry**. v. 3. Elsevier; Amsterdam, 1975.

PILLAI, S.S.; *et al.* Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.98, p.352–360, 2013. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.09.003.

PIMENTA, S.F. **Perception of the population of the Federal District regarding the risk of the presence of chemical contaminants in food**. 2003. 52 f. Monograph (Specialization in Food Quality) - Center of Excellence in Tourism, University of Brasília, Brasília, 2003.

PING, L.; HSIEH, Y. L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. **Carbohydrate Polymers** 2012, 87, 564–573.

QUEIROZ, Alfredo; KUROSAWA, Rodrigo; BARRETO, Rodrigo. **Difração de Raios-X**. Instituto de Física de São Carlos. Laboratório Avançado de Física Computacional. USP. Disponível em: https://www3.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDApostilas/ApRaios-X/Manual_RX_v2.pdf. Acesso em: 04 nov. 2022.

RAMANA, K.; TOMAR, A.; SINGH, L. Effect of various carbon and nitrogen sources on cellulose synthesis by *Acetobacter xylinum*. **World J. Microbiol. Biotechnol.** 2000, 16, 3, 245-248.

RAMANA, V.D.K.; YU, J.S.; SESHIAH, K. Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu(II) and Cd(II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties. **Chemical Engineering Journal**, v.223, p.806–815, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.03.001.

RAMBO, M.K.D.; *et al.* Estudo de Análise Termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a Análise por Componentes Principais. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 37n. 3set-dez. 2015, p. 862-868.

REBOUILLAT, Serge; PLA, Fernand. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology** 2013, 4, 2, 165-188.

RECOUVREUX. **Desenvolvimento de Novos Biomateriais Baseados em Celulose Bacteriana para Aplicações Biomédicas e de Engenharia de Tecidos**. Tese de doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina 2008, v. Único, p. 145, 2008.

RIBEIRO, J. P. **Treatment of textile effluents by an electrolytic process with direct pulsed current on a laboratory and pilot scale aiming at reuse in the production process**. 2017. 170f. Thesis (Environmental Sanitation) – Technology Center, Federal University of Ceará, Fortaleza, 2017.

RICHARDSON, S.; GORTON, L. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. **Analytica Chimica Acta**, v.497, p.27–65, 2003. DOI: 10.1016/j.aca.2003.08.005.

ROSA, Caio Matos. **Análise da aplicabilidade do método de espectrofotometria UV/VIS de calibração específica para monitoramento online e *in situ* do efluente bruto de uma ETE**. Centro Tecnológico. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFSC, 2020.

ROSS, P.; MAYER, R.; BENZIMAN, M. Cellulose biosynthesis and function in bacteria. **Microbiological Reviews**, v.55, p.35–58, 1991.

RUBIO, J.; OLIVEIRA, C.; SILVA, R. Aspectos ambientais nos setores mineiro e metalúrgico. **Tratamento de Minérios**, v.17, p.751–793, 2010. DOI:

10.1017/CBO9781107415324.004.

RUKA, D. R.; SIMON, G. P.; DEAN, K. M. Altering the growth conditions of *Gluconacetobacter xylinus* to maximize the yield of bacterial cellulose. **Carbohydr.Polymer**. 2012, 89, 2, 613-622.

SADEGHIFAR, Hasan; *et al.* Dimitris. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. **Journal of Materials Science** 2011.

SANTOS, E. J. **Determinação de elementos formadores de hidretos e mercúrio em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado**. Tese de doutorado. Florianópolis-SC, 2007.

SANTOS, S.M.; *et al.* Characterization of purified bacterial cellulose focused on its use on paper restoration. **Carbohydrate Polymers**, v.116, p.173–181, 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.064.

SASKA, S.; *et al.* Bacterial cellulose-collagen nanocomposite for bone tissue engineering. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 41, p. 22102-22112, 2012.

SHAH, N.; *et al.* Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material. **Carbohydrate Polymers**, v.98, p.1585–1598, 2013. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.018.

SHARMA, P.; *et al.* A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.183, p.151–195, 2011. DOI: 10.1007/s10661-011-1914-0.

SHEN, W.; *et al.* Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto diethylenetriamine-bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.75, p.110–114, 2009. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.07.006.

SHI, Z.; *et al.* In situ nano-assembly of bacterial cellulose-polyaniline composites. **RSC Advances**, v.2, p.1040–1046, 2012. DOI: 10.1039/c1ra00719j.

SHI, Z.; *et al.* Utilization of bacterial cellulose in food. **Food Hydrocolloids**, v.35, p.539–545, 2014. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.07.012.

SHIRAI, A. *et al.* Biosynthesis of a novel polysaccharide by *Acetobacter xylinum*. **Int J Biol Macromol** 1994, 16, 6, 297–300.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5th ed., Wiley: New York, 2004.

SIMONIN, J.P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v.300, p.254–263, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.079.

SINGHSA, P.; NARAIN, R.; MANUSPIYA, H. Bacterial Cellulose Nanocrystals (BCNC) Preparation and Characterization from Three Bacterial Cellulose Sources and Development of Functionalized BCNCs as Nucleic Acid Delivery Systems. **ACS Applied Nano Materials**, v.1, p.209–221, 2018. DOI: 10.1021/acsnm.7b00105.

SKERMAN, V.B.D.; MCGOWAN, V.; SNEATH, P.H.A. Approved lists of bacterial names. **International Journal of Systematic Bacteriology**, v.30, p.225–420, 1980. DOI: 10.1099/00207713-30-1-225.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

SOGUT, E.; CALISKAN, N. Isotherm and kinetic studies of pb (ii) adsorption on raw and modified diatomite by using non-linear regression method. **Fresenius Environmental Bulletin**, v.26, p.2720–2728, 2017.

SON, H. J.; *et al.* Optimization of fermentation conditions for the production of bacterial cellulose by a newly isolated Acetobacter. **Biotechnol. Appl. Biochem.** 2001, 33, 1, 1-5.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Quim. Nova**. 2012, 35.

STOICA-GUZUN, A.; *et al.* Box-Behnken experimental design for chromium(VI) ions removal by bacterial cellulose-magnetite composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.91, p.1062–1072, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.06.070.

SULAEVA, I.; *et al.* Bacterial cellulose as a material for wound treatment: Properties and modifications: A review. **Biotechnology Advances**, v.33, p.1547–1571, 2015. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2015.07.009.

TAN, K.L.; HAMEED, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.74, p.25–48, 2017. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.01.024.

TARE, V.; CHAUDHARI, S.; JAWED, M. **Comparative Evaluation Of Soluble And Insoluble Xanthate Process For Heavy Metal Removal From Wastewaters**. v.26, p.237–246, 1992.

TEIXEIRA, E.M.; *et al.* Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros** 2010, 20, 4, 264-268.

THORAT, M.N.; DASTAGER, S.G. High yield production of cellulose by a: Komagataeibacter rhaeticus PG2 strain isolated from pomegranate as a new host. **RSC Advances**, v.8, p.29797–29805, 2018. DOI: 10.1039/c8ra05295f.

TOMITA, Y.; KONDO, T. Influential factors to enhance the moving rate of Acetobacter xylinum due to its nanofiber secretion on oriented templates. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.754–759, 2009. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.02.022.

TONETTO, M.L. **Removal of a textile dye from aqueous media by the adsorption process using spherical bacterial cellulose**. Graduate Program in Energy and Sustainability. UFSC, 2021. Available in: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/234649/PGES0039-D.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>.

UL-ISLAM, M.; KHAN, T.; PARK, J.K. Water holding and release properties of bacterial cellulose obtained by in situ and ex situ modification. **Carbohydrate Polymers**, v.88, p.596–603, 2012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.01.006.

UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA, H. A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.41, p.402–412, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.08.050.

VENKATARAMAN, K.; *The Chemistry of Synthetic Dyes*. **The Reactive Dyes; Academic Press**; New York, Vol. III (1970), Vol. VII (1974).

WATANABE, K.; *et al.* Structural features and properties of bacterial cellulose produced in agitated culture. **Cellulose**, v.5, p.187–200, 1998. DOI: 10.1023/A:1009272904582.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, Division ASCE. 89, 31 – 60, 1963.

WONG, S.S.; KASAPIS S.; TAN, Y. M. Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation. **Carbohydrate Polymers**, 2009, 77, 280-287.

WURZBURG, O. B. Converted starches. In: Wurzburg, O. B. **Modified starches: Properties and uses**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.

YAGUB, M.T.; *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.209, p.172–184, 2014. DOI: 10.1016/j.cis.2014.04.002.

YAMADA, Y.; *et al.* Description of Komagataeibacter with proposals of new combinations (Acetobacteraceae). **Gen. Microbiol** 2013, 58, 397–404.

YAN, Z.; *et al.* Biosynthesis of Bacterialcellulose/Multi-Walled Carbon Nanotubes in Agitated Culture. **Carbohydrate Polymers** 2008, 74, 659–665.

YANG, L.; *et al.* Journal of Colloid and Interface Science Three-dimensional bacterial cellulose / polydopamine / TiO₂ nanocomposite membrane with enhanced adsorption and photocatalytic degradation for dyes under ultraviolet-visible irradiation. **Journal of Colloid And Interface Science**, v.562, p.21–28, 2020. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.12.013.

YARI, M.; *et al.* Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v.209, p.50–57, 2015. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.05.022.

YASSINE, F.; *et al.* Culture medium pH influence on Gluconacetobacter physiology: Cellulose production rate and yield enhancement in presence of multiple carbon sources. **Carbohydrate Polymers** 2016.

YESILADA, O., ASMA, D., CING, S., Decolorization of textile dyes by fungal pellets. **Process Biochemistry**. 38, Malatya, 2003, 933-938.

YIN, N.; *et al.* Characterization of antibacterial bacterial cellulose composite membranes modified with chitosan or chitooligosaccharide. **Carbohydrate Polymers**, v.229, p.115520, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115520.

YODSWAN, N.; *et al.* Effect of carbon and nitrogen sources on bacterial cellulose production for bionanocomposite materials. **1st Mae FahLuang University International Conference**, 2012.

ZBAIDA, S. The mechanism of microsomal azoreduction: predictions based on electronic aspects of structure-activity relationships. **Drug. Metab. Rev.** 1995, 27, 497.

ZENG, W.; SMALL, D.P.; WAN, W. Statistical optimization of culture conditions for bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* BPR 2001 from maple syrup. **Carbohydr Polym** 2011, 85, 506–513.

ZHUANG, S.; WANG, J. Removal of cesium ions using nickel hexacyanoferrates-loaded bacterial cellulose membrane as an effective adsorbent. **Journal of Molecular Liquids** 2019, 294, 111682.

ZHANG, T.; *et al.* Biotemplated synthesis of cold nanoparticle-bacteria cellulose nanofiber nanocomposites and their application in biosensing. **Advanced Functional Materials**, v.20, p.1152–1160, 2010. DOI: 10.1002/adfm.200902104.

ZHANG, Y.; *et al.* Modified adsorbent hydroxypropyl cellulose xanthate for removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v.57, 2016.

DOI: 10.1080/19443994.2016.1177733.

ZHENG, L.; MENG, P. Preparation, characterization of corn stalk xanthates and its feasibility for Cd (II) removal from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.58, p.391–400, 2016. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.06.017.

ZHONG, C.; *et al.* Metabolic flux analysis of *Gluconacetobacter xylinus* for bacterial cellulose production. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.97, p.6189–6199, 2013. DOI: 10.1007/s00253-013-4908-8.

ZHOU, G.; WAN, D.; ZHANG, Y. Preparation of cellulose xanthate from waste tobacco stem for absorption of Cu(2+). **Journal of Chemical Engineer**, v.11, p.54–58, 2007. DOI: 10.16247 / j.cnki.23-1171 / tq.2006.09.024.

ZHU, H.; *et al.* Characterization of bacteriostatic sausage casing: A composite of Bacterial Cellulose embedded with ϵ -polylysine. **Food Science and Biotechnology**, v.19, p.1479–1484, 2010. DOI: 10.1007/s10068-010-0211-y.

ZHU, Y.; HU, J.; WANG, J. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. **Journal of Hazardous Materials**, v.221–222, p.155–161, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.026.

ZHUANG, S.; WANG, J. Removal of cesium ions using nickel hexacyanoferrates-loaded bacterial cellulose membrane as an effective adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v.294, p.111682, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111682.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry**. 2a edn., V. C. H. Publishers, New York, 1991.

8 ANEXO

Publicações

1. Artigo completo publicado em periódico

SOUTO, T. J. M. P.; MORAES, A.S.; SANTOS JUNIOR, O. P.; Holanda RM; ARAUJO, A. L. S.; SANTOS, B. S.; MEDEIROS, R. M. Bacterial Cellulose: A Review on Application of Nanomaterials in Adsorptive Processes of Contaminated Environments. International Journal of Science and Research Methodology, v. 22, p. 12-37, 2022.

2. Capítulo de livro publicado

SOUTO, T. J. M. P.; MORAES, A. S.; SANTOS JUNIOR, O. P. CELULOSE BACTERIANA: BIOPOLÍMEROS MODIFICADO POR ÓXIDO DE METAL APLICADOS EM PROCESSOS ADSORTIVOS DE AMBIENTES CONTAMINADOS. In: Érica de Melo Azevedo. (Org.). QUÍMICA DE COORDENAÇÃO. 1ed. Curitiba: Bagai, 2021, v. 1, p. 21-32.