



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARINA GOMES SILVA

**PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE CELULOSE BACTERIANA/Fe PARA
DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Recife

2022

MARINA GOMES SILVA

**PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE CELULOSE BACTERIANA/Fe PARA
DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Coorientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.

Recife

2022

Catálogo na fonte:
Bibliotecário Josias Machado, CRB-4 / 1690

S586p Silva, Marina Gomes.
Produção de nanocompósitos de celulose bacteriana/Fe para
degradação de solução de corantes têxteis por processos oxidativos
avançados / Marina Gomes Silva. – 2022.
78 f.: il., figs., tabs.abrev. e sigl.

Orientadora: Prof.^a Dra. Daniella Carla Napoleão.

Coorientadora: Prof.^a Dra. Glória Maria Vinhas.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2022.
Inclui referências.

1. Engenharia química. 2. Azul reativo 21. 3. Preto direto 22. 4.
Processo foto-Fenton, 5. Toxidade. I. Napoleão, Daniella Carla
(Orientadora). II. Vinhas, Glória Maria (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-186

MARINA GOMES SILVA

**PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE CELULOSE BACTERIANA/Fe PARA
DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 22/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Daniella Carla Napoleão (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Glória Maria Vinhas (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Leonie Asfora Sarubbo (Examinadora Externa)
Universidade Católica de Pernambuco

Prof^o. Dr. Douglas do Nascimento Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por renovar diariamente as minhas forças. Aos meus pais, Avelar Batista e Djenane Gomes, por sempre me apoiarem. Sem vocês nada disso seria possível.

À minha irmã preferida Mariana Vitória Gomes, por todo amor e admiração que me inspiram a ser melhor a cada dia. À minha avó, Iraci Gomes, por ser o meu farol em todas as fases da vida.

À Ingrid Larissa, por todo apoio, incentivo e carinho. Obrigada por tudo! Por me acolher na sua família e caminhar junto comigo em todos os momentos.

Às minhas amigas Rayany Magali e Naiana Neves, por tornarem os dias de trabalho mais leves.

Às minhas orientadoras, Prof^a Daniella Napoleão e Glória Vinhas, por toda disponibilidade e dedicação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. À CAPES pela concessão da bolsa durante todo o curso. À FADE/UFPE e ao Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco - NUQAAPE (FACEPE, processo APQ-0346-1.06/14) pelo aporte financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

As indústrias têxteis são responsáveis por gerar grande volume de efluente contaminado com diversos compostos que são utilizados em seu processo produtivo, como os corantes sintéticos. Estes contaminantes apresentam estruturas moleculares complexas, de difícil degradação, que quando despejados, sem um tratamento adequado, causam diversos impactos ao ambiente aquático. Assim, devido à eficiência limitada dos tratamentos de efluentes convencionais, faz-se necessário o emprego de meios alternativos como os processos oxidativos avançados (POA), que se baseiam na degradação de compostos orgânicos, transformando-as em moléculas inorgânicas mais simples. Logo, o presente trabalho buscou promover a degradação da mistura dos corantes têxteis azul reativo 21 (AR21) e preto direto 22 (PD22) via POA. Dentre os vários tipos de POA, avaliou-se os processos Fenton e foto-Fenton homogêneos para degradação da solução aquosa da mistura de corantes citados. O segundo processo apresentou melhor eficiência de degradação, quando comparado ao primeiro, utilizando $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ferro e empregando radiação *sunlight*. Em seguida, o biopolímero celulose bacteriana (CB) foi produzido pela bactéria *Gluconacetobacter hansenii*, no meio de cultura alternativo (meio de saís), para serem aplicados como matriz polimérica na obtenção de nanocompósitos (NC) contendo de CB e ferro (CB/Fe). O custo de produção de cada unidade de CB foi de cerca de R\$ 0,18 e a produtividade alcançada foi de $0,39 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Após estas análises, foram produzidos diferentes tipos de NC, à base de CB e reforçadas com íons de ferro, pelos métodos *in-situ* e *ex-situ* para serem aplicados como catalisador no processo foto-Fenton. Observou-se que o NC de CB/Fe produzidos pelo método *ex-situ*, imergido por 4 vezes na solução de sulfato ferroso por 2 h, apresentou melhor eficiência catalítica para promover a degradação de cerca de 84 e 95% para os grupamentos dos cromóforos (acompanhados respectivamente nos comprimentos de onda (λ) de 337 e 664 nm) e 77% para os grupos dos aromáticos ($\lambda = 266 \text{ nm}$), após 60 min de tratamento. A CB e o NC de CB/Fe, com maior atividade fotocatalítica, foram caracterizados pelas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difração de raios-x (DRX). Posteriormente, verificou-se que não houve o contributo da adsorção dos corantes AR21 e PD22, empregando o NC de CB/Fe, durante o processo foto-Fenton. Além disso, notou-se que a melhor eficiência de degradação da mistura dos corantes foi obtida ao utilizar a concentração de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio. Foi realizado também um estudo de recuperação do nanocompósito para manter sua eficiência catalítica na degradação após o primeiro ciclo de uso. Como resultado, atingiu-se 97, 99 e 95% de degradação, após 5 ciclos, para os respectivos grupos dos cromóforos (acompanhado nos $\lambda = 337$ e 664 nm) e dos aromáticos ($\lambda = 266 \text{ nm}$). Já o estudo cinético de degradação atingiu o equilíbrio após 120 min de experimento e seguiu um perfil de pseudo primeira-ordem, ajustando-se bem aos modelos de Chan e Chu e He *et al.* Ao analisar a toxicidade da solução da mistura de corantes após o tratamento via processo foto-Fenton, empregando o nanocompósito CB/Fe como catalisador, observou-se que este proporcionou melhores índices de crescimento radicular para as espécies de sementes e manteve os índices de crescimento para as bactérias analisadas quando comparado as amostras antes do tratamento selecionado. Por fim, os resultados demonstraram que o uso de NC de CB/Fe como catalisador do processo foto-Fenton, sob radiação *sunlight*, é promissor, uma vez que a estrutura deste material pode ser reutilizada por pelo menos 5 ciclos como catalisador do processo de degradação da solução aquosa da mistura de corantes têxteis.

Palavras-chave: Azul reativo 21; preto direto 22; processo foto-Fenton; toxicidade.

ABSTRACT

Textile industries are responsible for generating a large volume of effluent contaminated with various compounds that are used in their production process, such as synthetic dyes. These contaminants have complex molecular structures, difficult to degrade, which when dumped without proper treatment, cause several impacts to the aquatic environment. Thus, due to the limited efficiency of conventional effluent treatments, it is necessary to use alternative means such as advanced oxidative processes (AOP), which are based on the degradation of organic compounds, transforming them into simpler inorganic molecules. Therefore, the present work sought to promote the degradation of the mixture of reactive blue 21 (RB21) and direct black 22 (DB22) textile dyes via AOP. Among the various types of AOP, the homogeneous Fenton and photo-Fenton processes were evaluated for the degradation of the aqueous solution of the aforementioned dye mixture. The second process showed better degradation efficiency, when compared to the first, using $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of iron and employing sunlight radiation. Then, the bacterial cellulose (BC) biopolymer was produced by the bacterium *Gluconacetobacter hansenii*, in an alternative culture medium (salt medium), to be applied as a polymer matrix to obtain nanocomposites (NC) containing BC and iron (BC/Fe). The production cost of each BC unit was around R\$ 0,18 and the productivity achieved was $0,39 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. After these analyses, different types of NC were produced, based on BC and reinforced with iron ions, by in-situ and ex-situ methods to be applied as a catalyst in the photo-Fenton process. It was observed that the CB/Fe NC produced by the ex-situ method, immersed 4 times in the ferrous sulfate solution for 2 h, presented better catalytic efficiency to promote the degradation of about 84 and 95% for the chromophore groups (accompanied respectively at wavelengths (λ) of 337 and 664 nm) and 77% for the aromatic groups ($\lambda = 266 \text{ nm}$), after 60 min of treatment. The BC and NC of BC/Fe, with higher photocatalytic activity, were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric (TG), scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). Subsequently, it was verified that there was no contribution from the adsorption of the AR21 and PD22 dyes, using the NC of BC/Fe, during the photo-Fenton process. Furthermore, it was noted that the best degradation efficiency of the dye mixture was obtained when using the concentration of $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of hydrogen peroxide. A nanocomposite recovery study was also carried out to maintain its catalytic efficiency in degradation after the first cycle of use. As a result, 97, 99 and 95% degradation was reached, after 5 cycles, for the respective groups of chromophores (followed at $\lambda = 337$ and 664 nm) and aromatics ($\lambda = 266 \text{ nm}$). On the other hand, the degradation kinetic study reached equilibrium after 120 min of the experiment and followed a pseudo first-order profile, fitting well to the models by Chan and Chu and He *et al.* When analyzing the toxicity of the dye mixture solution after the treatment via the photo-Fenton process, using the BC/Fe nanocomposite as a catalyst, it was observed that it provided better rates of root growth for the seed species and maintained the growth rates for the bacteria analyzed when comparing the samples before the selected treatment. Finally, the results showed that the use of NC of BC/Fe as a catalyst for the photo-Fenton process, under sunlight radiation, is promising, since the structure of this material can be reused for at least 5 cycles as a catalyst for the process of degradation of the aqueous solution of the textile dye mixture.

Keywords: Reactive blue 21; direct black 22; photo-Fenton process; toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular da celulose bacteriana.....	24
Figura 2 –	Métodos de modificação da CB: a) <i>in-situ</i> e b) <i>ex-situ</i>	27
Figura 3 –	Representação gráfica do reator de bancada utilizado (vista frontal), com cotas em cm.....	32
Figura 4 –	Etapas de produção da CB.....	34
Figura 5 –	Espectros de UV/Vis: a) dos corantes unitários e da mistura em pH natural e b) variando-se as faixas de pH da solução da mistura dos corantes AR21 e PD22.....	40
Figura 6 –	Degradação da mistura dos corantes têxteis, variando-se a [Fe], via processos Fenton e foto-Fenton.....	42
Figura 7 –	Representação da superfície dos materiais: a) celulose bacteriana úmida, b) celulose bacteriana seca e c) Nanocompósito de CB/Fe obtido pelo método <i>ex-situ</i>	45
Figura 8 –	Degradação da mistura de corantes utilizando nanocompósitos de CB/Fe obtidos sob diferentes quantidades de imersão.....	48
Figura 9 –	Espectros de FT-IR da celulose bacteriana e do nanocompósito de CB/Fe.....	50
Figura 10 –	Curvas termogravimétricas da celulose e do nanocompósito: a) decomposição térmica e b) gráfico da derivada.....	51
Figura 11 –	Microscopia eletrônica de varredura com ampliações de: (a) 10.000x e (b) 100.000x para CB; (c) 100.000x para NC.....	52
Figura 12 –	Difratogramas de raios X da celulose bacteriana e do nanocompósito de CB/ Fe.	53
Figura 13 –	Cinética de adsorção da mistura de corantes no nanocompósito de CB/Fe.....	55
Figura 14 –	Estudo da influência da [H ₂ O ₂] para degradação da mistura de corantes têxteis.....	56
Figura 15 –	Estudo de recuperação do NC de CB/Fe.....	58
Figura 16 –	Ajuste cinético aos modelos a) Chan e Chu (2003) e b) He et al. (2016)	60
Figura 17 –	Distribuição dos resíduos dos ajustes aos modelos de He et al. (2016), para os λ de a) 266, c) 337 e e) 664 nm, e Chan e Chu (2003) para os λ de b) 266, d) 337 e f) 664 nm.....	61
Figura 18 –	Espectros de UV/Vis da solução contendo a mistura de corantes têxteis em diferentes tempos da cinética degradação.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tipos de grupos cromóforos presentes em corantes.....	18
Tabela 2 –	Tipos de processos oxidativos avançados.....	20
Tabela 3 –	Composições dos meios Hestrin-Schram (HS) e salino.....	33
Tabela 4 –	Parâmetros para produção <i>ex-situ</i> dos nanocompósitos de CB/Fe...	35
Tabela 5 –	Custo em reais dos reagentes utilizados na produção de 1 CB nos meios salinos e HS.....	44
Tabela 6 –	Degradação da mistura de corantes a partir de nanocompósitos de CB/Fe obtidos pelos métodos <i>in-situ</i> ou <i>ex-situ</i>	46
Tabela 7 –	Degradação da mistura de corantes utilizando nanocompósitos de CB/Fe obtidos a partir de celulose bacteriana na forma hidrogel e seca, pelo método <i>ex-situ</i>	47
Tabela 8 –	Degradação da mistura de corantes utilizando nanocompósitos de CB/Fe obtidos sob diferentes tempos de imersão.....	48
Tabela 9 –	Valores de temperatura inicial (<i>onset</i>), final (<i>endset</i>) e máxima (máx) de degradação para a celulose bacteriana (CB) e o nanocompósito (NC).....	52
Tabela 10 –	Variação da porcentagem de degradação entre o segundo e o primeiro ciclo de uso do NC.....	57
Tabela 11 –	Parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão linear para os modelos propostos.....	60
Tabela 12 –	Índices de germinação e de crescimento radicular, dos diferentes organismos, para as amostras de controle negativo, antes (SAT) e pós (SPT) tratamento.....	63
Tabela 13 –	Resultados da DO600 média e do percentual de crescimento das bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Salmonella enteritidis</i>	64

LISTA DE ABREVIATURAS

AR21	Azul reativo 21
AZT	Atrazina
CB	Celulose bacteriana
CRA	Comprimento total da raiz na amostra
CRC	Comprimento total da raiz no controle negativo
CV	Celulose vegetal
DQO	Demanda química de oxigênio
DO600	Densidade óptica a 600 nm
DRX	Difração de raio X
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HS	Hestrin e Schramm
ICR	Índice de crescimento relativo
IG	Índice de germinação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NC	Nanocompósito
PDA	Olidoamina
PD22	Preto direto 22
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
POP	Poluentes orgânicos persistentes
PQC	Pontos quânticos de carbono
R	Compostos orgânicos
SAT	Solução antes do tratamento
SGA	Sementes germinadas da amostra
SGC	Sementes germinadas do controle negativo
SPT	Solução pós-tratamento
TG	Análise termogravimétrica

UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda	nm
$h\nu$	Fóton	adimensional
A	Absorbância	adimensional
C	Concentração	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
C_0	Concentração inicial	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
ρ	Constante da cinética de reação	min
σ	Constante de capacidade de oxidação	adimensional
k	Taxa da reação de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
P	Pressão	atm
R^2	Coeficiente de regressão linear	adimensional
r	Coeficiente de correlação	adimensional
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	min
V	Volume	mL

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS.....	17
2.1.1	Corantes têxteis.....	17
2.2	TRATAMENTOS DE EFLUENTES.....	19
2.2.1	Processos oxidativos avançados.....	20
2.2.2	Adsorção.....	22
2.3	CELULOSE BACTERIANA.....	23
2.3.1	Estrutura da celulose bacteriana.....	24
2.3.2	Produção de celulose bacteriana.....	24
2.4	NANOCOMPÓSITOS.....	26
2.4.1	Nanocompósito à base de celulose bacteriana.....	26
2.5	ANÁLISE DE TOXICIDADE.....	28
2.6	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	29
3	METODOLOGIA.....	31
3.1	ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES VIA POA HOMOGÊNEO.....	31
3.1.1	Identificação dos corantes via espectrofotometria de UV/Vis.....	31
3.1.2	Degradação da mistura de corantes têxteis empregando os processos Fenton e foto-Fenton homogêneos.....	31
3.2	PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA.....	32
3.2.1	Meios de cultura.....	33
3.2.2	Condições de cultura.....	33
3.2.3	Condições de tratamento da celulose bacteriana.....	34
3.3	PRODUÇÃO DO NANOCOMPÓSITO CB/Fe.....	35
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO.....	36
3.5	TRATAMENTO DA MISTURA DOS CORANTES VIA POA HETEROGÊNEO EMPREGANDO NANOCOMPÓSITO DE CB/Fe.....	37
3.5.1	Estudo da adsorção.....	37
3.5.2	Estudo da influência da concentração de H₂O₂.....	37

3.5.3	Recuperação do nanocompósito de CB/Fe.....	38
3.6	ACOMPANHAMENTO CINÉTICO.....	38
3.7	ANÁLISE DA TOXICIDADE.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1	ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES VIA POA HOMOGÊNEO.....	40
4.1.1	Identificação dos corantes via espectrofotometria de UV/Vis.....	40
4.1.2	Degradação da mistura de corantes têxteis empregando os processos Fenton e foto-Fenton homogêneos.....	41
4.2	PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA.....	43
4.3	PRODUÇÃO DO NANOCOMPÓSITO CB/Fe.....	45
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO.....	49
4.5	TRATAMENTO DA MISTURA DOS CORANTES VIA POA HETEROGÊNEO EMPREGANDO NANOCOMPÓSITO DE CB/Fe.....	54
4.5.1	Estudo da adsorção.....	54
4.5.2	Estudo da influência da concentração de H₂O₂.....	56
4.5.3	Recuperação do nanocompósito de CB/Fe.....	57
4.6	ACOMPANHAMENTO CINÉTICO.....	59
4.7	ANÁLISE DA TOXICIDADE.....	63
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
5.1	CONCLUSÃO.....	65
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
	REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

O aumento da poluição ambiental, nas últimas décadas, tornou-se uma das maiores preocupações da sociedade atual. As indústrias têxteis são responsáveis pela geração de grandes quantidades de águas residuais que, quando despejadas nos recursos hídricos sem um tratamento adequado, podem causar sérios impactos negativos ao meio ambiente, além de danos à saúde humana (INYINBOR *et al.* 2018; XUE *et al.* 2019).

As etapas de processamento da indústria têxtil produzem grandes volumes de efluentes contendo componentes como: compostos fenólicos, solventes, corantes sintéticos, surfactantes, sais e detergentes (TRIGUEROS *et al.* 2019). Os corantes sintéticos são moléculas orgânicas complexas, de difícil biodegradabilidade, que conferem coloração aos recursos hídricos quando não tratados de maneira eficiente. A presença destes compostos nos ambientes aquáticos limita a quantidade de oxigênio disponível na superfície da água, causando um desequilíbrio na biota desse meio, além de serem potencialmente tóxicos e carcinogênicos (BULGARIU *et al.* 2019).

Diante disso, devido à presença de compostos recalcitrantes nos efluentes têxteis, os tratamentos convencionais (biológico, físico e químico) não são totalmente eficientes para remoção dos poluentes orgânicos persistentes (POP). Desse modo, faz-se necessária a aplicação de tratamentos mais específicos como os processos oxidativos avançados (POA) (TORRES *et al.* 2019). Este tratamento envolve a geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), com alto poder oxidativo, que podem atacar e mineralizar os POPs (BRILLAS, 2020).

O processo Fenton é um tipo de POA que utiliza íons de ferro (Fe) como catalisador e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante (MORAIS *et al.* 2020). Por vezes o processo foto-Fenton é mais eficiente que a reação de Fenton, pois tem como diferencial o fato de ser foto-assistido por algum tipo de radiação, que atua aumentando a geração dos radicais hidroxilas (AHMED *et al.* 2020). Estes processos são amplamente utilizados devido à sua alta eficiência e facilidade de operação (FAN *et al.* 2020). Diante disso, dependendo da forma que o catalisador está presente na solução a ser tratada, os processos Fenton e foto-Fenton podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos (SALEH; TAUFIK, 2019). Dessa forma, os sistemas heterogêneos podem utilizar como catalisadores íons, aglomerados ou óxidos de ferro, que são as espécies ativas nos processos anteriormente mencionados (OMRI; HAMZA; BENZINA, 2020). Assim, quando estes catalisadores são incorporados a algum tipo de suporte, como uma matriz polimérica de celulose bacteriana (CB), podem apresentar vantagens como a

sua reutilização e maior facilidade na sua separação do efluente tratado (MOHAMED *et al.* 2017; YANG *et al.* 2020).

A celulose é um polissacarídeo que apresenta vantagens como a biodegradabilidade e alta capacidade de ser modificada quimicamente, podendo ser produzida por diversos tipos de organismos como vegetais, fungos e bactérias (YANG *et al.* 2020). Dentre os tipos de celulose existentes, a estrutura da CB merece destaque, uma vez que é formada por uma rede de fibras tridimensionais, com alta estabilidade mecânica e térmica, além de elevadas pureza e capacidade de absorção de água (BEEKMANN *et al.* 2020).

Devido às suas propriedades químicas e estruturais, a CB pode ser considerada uma matriz hidrofílica ideal para a incorporação de nanopartículas inorgânicas e metálicas. Dessa forma, são obtidos nanocompósitos que apresentam sinergismo entre as características dos dois materiais utilizados (DAL'ACQUA *et al.* 2018; LIU *et al.* 2017). Assim, a CB pode ser utilizada como suporte para fotocatalisadores, como o nanocompósito de CB/dióxido de titânio (TiO₂) desenvolvido por Zhao *et al.* (2019).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver nanocompósitos de CB/ Fe para aplicação na degradação da mistura aquosa dos corantes têxteis preto direto 22 e azul reativo 21, via processos Fenton e foto-Fenton. Assim, os objetivos específicos foram:

- Avaliar a eficiência de diferentes tipos de POA homogêneo (Fenton e foto-Fenton) para o tratamento da mistura de corantes têxteis e determinar dentre eles o mais eficaz;
- Produzir a celulose bacteriana (CB) e avaliar a produtividade empregando meio salino, assim como o custo para sua produção;
- Desenvolver diferentes tipos de nanocompósitos de CB/Fe e determinar qual deles apresenta maior atividade fotocatalítica para uso no tratamento da mistura de corantes têxteis via POA heterogêneo;
- Avaliar a CB e o nanocompósito de CB/Fe que apresentar maior eficiência catalítica quanto as propriedades morfológicas e físico-químicas por técnicas de espectroscopia no infravermelho (FT-IR), difração de raio X (DRX), análises termogravimétricas (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Tratar a mistura de corantes têxteis em estudo via POA utilizando como fonte de ferro o nanocompósito CB/Fe selecionado;
- Verificar se há contributo do processo adsorptivo por parte do nanocompósito CB/Fe ao empregar o POA em estudo;
- Otimizar as condições operacionais do POA heterogêneo;

- Fazer estudo da eficiência de degradação dos corantes, recuperando a estrutura de CB;
- Acompanhar a cinética de degradação para o POA selecionado e verificar a adequação a modelos cinéticos já disponíveis na literatura;
- Avaliar a toxicidade da solução contendo a mistura de corantes têxteis antes e após o tratamento via POA heterogêneo selecionado frente a diferentes espécies de sementes e bactérias.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A água é um elemento essencial para todos os processos socioeconômicos. A intensa demanda deste recurso pelas atividades agroindustriais e as descargas de efluentes contaminados nos recursos hídricos tem gerado grande preocupação ambiental (OMRI; HAMZA; BENZINA, 2020). A indústria têxtil, por exemplo, é responsável por despejar nos corpos receptores diariamente grande quantidade de efluente contendo contaminantes, como corantes, surfactantes, entre outras substâncias (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2018). Diante disso, métodos alternativos de tratamento de efluentes vem sendo aplicados, como adsorção, processos oxidativos avançados, coagulação, eletrólise, entre outros. O uso destas alternativas tem o intuito de retirar os contaminantes que não são removidos nos tratamentos convencionais.

2.1 EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

A indústria têxtil é conhecida por ser um setor com intensa demanda de água, visto que cerca de 200 a 400 L são gastos por kg de produto acabado. Logo, este ramo industrial tem elevada geração de efluente contaminado, cuja composição depende principalmente do processo têxtil e do tipo de fibra usada (BUSCIO *et al.* 2019). Os setores como tinturaria e lavanderia, geram diariamente grande quantidade de efluentes com características de elevado pH, turbidez, forte odor, presença de metais e surfactantes, além de serem altamente coloridos podendo apresentar um potencial cancerígeno (SOUZA *et al.* 2016).

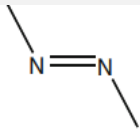
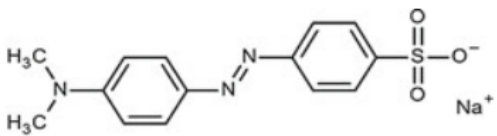
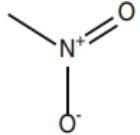
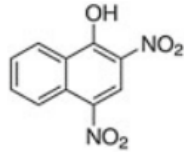
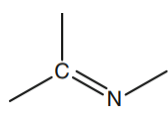
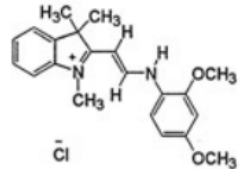
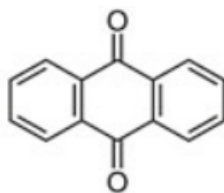
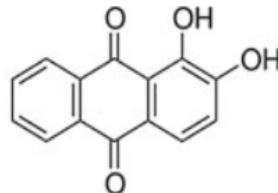
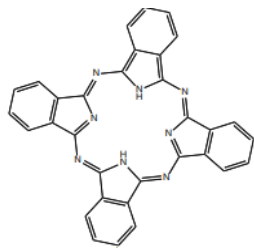
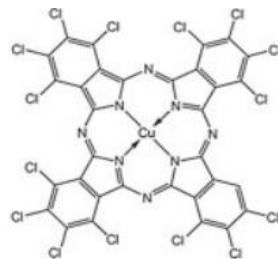
2.1.1 Corantes têxteis

Os corantes podem ser definidos como moléculas de estruturas complexas, extremamente solúveis em água, resistentes à degradação e potencialmente cancerígenos e mutagênicos (OON *et al.* 2020). Além destes, outro problema inerente aos corantes diz respeito a dificuldade de penetração dos raios solares na matriz que os contém, visto que sua presença no meio provoca a absorção da radiação incidente que, por conseguinte, reduz as reações fotossintéticas e o oxigênio dissolvido, causando desequilíbrio na biota aquática (HITAM; JALIL, 2020).

As estruturas moleculares dos corantes apresentam grupamentos insaturados, dentre os quais pode-se citar $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-C=O-$, $-C\equiv N-$ e $-N=N-$, que absorvem na região do visível

(entre 400 e 800 nm) e são conhecidos como cromóforos (GÜRSES *et al.* 2016). Os corantes podem ser classificados de acordo com suas formas estruturais, tais como ácidas, reativas, básicas, dispersas, azo, antraquinona, corantes à base de metais e complexos metálicos (MARIMUTHU *et al.* 2020). A Tabela 1 apresenta alguns corantes orgânicos e seus grupos cromóforos.

Tabela 1 – Tipos de grupos cromóforos presentes em corantes.

Grupos cromóforos	Exemplos de corante
 Azo	 Laranja de metila
 Nitro	 Amarelo martius
 Metina	 Amarelo básico 11
 Antraquinona	 Alizarin (vermelho turquia)
 Ftalocianina	 Pigmento verde 7

Fonte: Adaptado de Gürses *et al.* (2016).

Os corantes azos, como o apresentado na Tabela 1, são os mais utilizados pelas indústrias representando anualmente cerca de 70% de toda produção global de corantes sintéticos. Estes compostos contêm pelo menos um grupo azo ($-N=N-$) como cromóforo, além de outros grupos como sulfônico (SO_3^-) e hidroxil (HO^-) (SATHISHKUMAR *et al.* 2019).

Os corantes orgânicos compõem o maior grupo entre os corantes sintéticos, com cerca de 100 mil tipos disponíveis comercialmente e um volume de produção global de mais de 1 bilhão de toneladas anual. Por este motivo, a indústria têxtil é classificada como uma das maiores geradoras de águas residuais contaminadas com corantes, que são lançadas nos ambientes aquáticos. Isto se deve ao seu principal processo, o tingimento, que pode apresentar um desperdício de 5 a 50% de corante, dependendo do tipo de tecido e do corante utilizado, gerando assim quase 200 bilhões de litros de efluentes coloridos anualmente (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020).

Apesar de serem amplamente utilizados, os corantes do tipo azo representam um grande risco ao meio ambiente e à saúde humana por serem potencialmente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (SATHISHKUMAR *et al.* 2019; OON *et al.* 2020). Por isso, faz-se necessário empregar tratamentos de efluentes mais eficientes para remoção destes contaminantes (ZHANG; ZHANG, 2020).

2.2 TRATAMENTOS DE EFLUENTES

A maioria dos efluentes industriais são tratados convencionalmente por processos biológicos e/ou físico-químicos. Geralmente, os processos biológicos apresentam boa remoção de matéria orgânica, mas em contrapartida, devido à alta estabilidade química dos corantes, este tipo de tratamento tem baixa eficiência na descoloração dos efluentes têxteis. Já os processos físico-químicos podem apresentar alta eficiência na remoção de cor, mas geram como subproduto lodos que necessitam de um tratamento posterior (BUSCIO *et al.* 2019).

Dessa forma, vários tipos de pós-tratamento como adsorção e oxidação avançada, estão sendo avaliados quanto à remoção e/ou degradação dos corantes presentes nos efluentes industriais. Estes processos tem como objetivo evitar os impactos negativos causados por esses contaminantes aos ecossistemas (CAI *et al.* 2017).

2.2.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) são métodos alternativos de tratamento de efluentes que promovem uma maior eficiência quando comparado aos métodos convencionais (físicos, químicos e biológicos). Os POA apresentam alta geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), sendo capazes de mineralizar contaminantes, como os corantes, transformando-os, geralmente, em moléculas mais simples e menos tóxicas como CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). As Equações 1, 2, 3 e 4 representam as reações de degradação dos compostos orgânicos, generalizados por R, através do uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante (SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015).



Os processos oxidativos avançados podem ser classificados de diferentes maneiras, que levam em consideração a forma de disposição do catalisador em solução (homogêneo e heterogêneo), emprego de radiação (fotolíticos) e uso de ultrassom (sonoquímicos). Todos eles têm em comum a geração do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) que é altamente reativo, não seletivo e capaz de oxidar várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015). Na Tabela 2, estão listados alguns dos POA mais empregados no tratamento de efluentes e águas residuais (SOUZA *et al.* 2010).

Tabela 2 – Tipos de processos oxidativos avançados.

Homogêneo		Heterogêneo	
<i>Irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>	<i>Irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>
$\text{O}_3 + **h\nu$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$*\text{CH} + **h\nu$	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2 + **h\nu$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (reação Fenton)	$*\text{CH} + \text{H}_2\text{O}_2 + **h\nu$	Fenton Heterogêneo
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} + **h\nu$ (foto-Fenton)	Sono-Fenton		

*CH = Catalisador heterogêneo, sendo o TiO_2 o mais empregado.

** $h\nu$ = Fonte luminosa.

Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2010).

Dentre os POA listados na Tabela 2, os processos Fenton e Foto-Fenton têm sido amplamente utilizados na degradação de poluentes orgânicos persistentes, como corantes (INNOCENZI *et al.* 2019), fármacos (LUMBAQUE *et al.* 2019) e herbicidas (CONTE *et al.* 2018). O processo Fenton envolve a combinação entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e cátions de ferro em meio aquoso, que geram radicais hidroxilas ($\text{HO}\bullet$), realizando assim a oxidação (GRASSI *et al.* 2019). As reações de Fenton estão representadas pelas Equações 5 e 6 (GARCIA-SEGURA *et al.* 2016).



Já o processo foto-Fenton, utiliza além de H_2O_2 e cátions de ferro uma fonte de radiação. Esta pode atuar na região do visível como na do ultravioleta (UV), auxiliando no aumento da geração de $\text{HO}\bullet$ (DOUMIC *et al.* 2015). As reações do processo foto-Fenton são representadas pelas Equações 7, 8 e 9. Nestas reações é possível observar a indução da foto-redução pela emissão de fótons ($h\nu$), seguida da foto-descarboxilação das espécies de Fe^{3+} e finalizada com a regeneração do catalisador com produção adicional de radicais (HAN *et al.* 2020; PRATO-GARCIA; BUITRÓN, 2011).



O uso dos processos Fenton e foto-Fenton são boas alternativas para tratamentos de efluentes têxteis, devido os custos dos reagentes empregados, como sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, serem relativamente baixos em relação a processos como a ozonização (PUNZI *et al.* 2015). O processo Fenton apresenta ainda vantagens como alta capacidade de oxidação, ser versátil e de fácil operação (RAMOS *et al.* 2019). Por outro lado, o processo foto-Fenton quando comparado ao Fenton pode ser tido como energeticamente melhorado, com alta eficiência no tratamento de águas residuais (POURAN; AZIZ; DAUD, 2014).

Os processos Fenton e foto-Fenton podem ser classificados em sistemas homogêneo e heterogêneo, dependendo da forma com que o catalisador é disposto na solução a ser tratada. Na reação homogênea, a geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\bullet$) ocorre da adição de H_2O_2 e da dissolução dos íons de ferro. Tais processos apresentam limitações como faixa de pH limitada

e baixa taxa de geração dos íons ferrosos (Fe^{2+}), a partir dos íons férricos (Fe^{3+}), através da redução do H_2O_2 (SALEH; TAUFİK, 2019).

Já a reação heterogênea ocorre quando os radicais hidroxilas são gerados através da adição de peróxido de hidrogênio, na presença de um catalisador a base de ferro no estado sólido e insolúvel na solução (RUBEENA *et al.* 2018). Comparando-se os dois tipos de sistemas, o heterogêneo apresenta vantagens como: a reutilização do catalisador, boa estabilidade e aumento da faixa de pH de trabalho.

Saleh *et al.* (2021) utilizaram basalto, o qual possui óxido de ferro (III) na sua estrutura, como catalisador heterogêneo para degradar os corantes azul de metileno e vermelho básico 18. O grupo verificou que é possível reutilizar o basalto como catalisador durante 3 ciclos, apesar da eficiência de degradação diminuir progressivamente. Já Bentes *et al.* (2021) desenvolveram materiais derivados do resíduo de açaí, suportado com fosfato de ferro, para serem aplicados como catalisadores sólidos em processo foto-Fenton. Estes materiais foram utilizados para degradação do corante azul de metileno e apresentaram eficiências de degradação de aproximadamente 90% ao final dos 5 ciclos estudados.

Além disso, o uso de fonte de ferro heterogênea ajuda a minimizar a formação de lodo deste metal (SHI *et al.* 2018; RUBEENA *et al.* 2018). Alguns exemplos de reagentes heterogêneos para a degradação de poluentes são os compósitos à base de Fe, como Fe-betonita, Fe/ TiO_2 , Fe-Ni/ SiO_2 , e compostos de ferro como FeVO_4 , $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ (SHI *et al.* 2018).

Diante disso, estão sendo desenvolvidos diversos tipos de suportes como argilas, resina de troca iônica, materiais de carbono e casca de arroz cru (GHIME; GHOSH, 2017), com a finalidade de fixar íons de ferro e produzir novos catalisadores do tipo Fenton (LIU *et al.* 2017 (a)). Esses suportes precisam ser avaliados quanto ao possível contributo de adsorção no processo de degradação dos contaminantes estudados (GHIME; GHOSH, 2017).

2.2.2 Adsorção

Adsorção é um processo em que se verifica a transferência de massa entre dois meios. Esse tipo de tratamento estuda a capacidade de certos sólidos (adsorventes) aderirem à sua superfície determinadas substâncias (adsorvatos) presentes em fluidos (líquidos ou gases). Dessa forma, é possível realizar a separação dos componentes presentes nos fluidos a serem tratados (NASCIMENTO *et al.* 2014). O processo adsorativo é comumente utilizado para

remoção de contaminantes, como metais, fármacos e os corantes, presentes nos efluentes industriais (ELETTA *et al.* 2016).

A adsorção pode ser classificada em física (fisissorção) ou química (quimissorção), dependendo das forças de ligação envolvidas no processo. Na fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, não havendo alteração nas moléculas envolvidas no processo. Já na quimissorção, a interação entre o adsorvente e o adsorvato é mantida mediante forças covalentes ou iônicas, resultando em uma reação química (FOGLER, 2012).

Os adsorventes podem ser produzidos de diferentes tipos de matérias-primas, como os materiais naturais e os resíduos agroindustriais. Estes são originados de atividades que, em sua maioria, geram grande quantidade de subprodutos com baixo valor agregado e podem ser utilizados como adsorventes (biossorventes) (DE GISI *et al.* 2016). Contudo, além desses materiais já muito estudados, existem vários outros exemplos de adsorventes reportados na literatura, como é o caso da celulose bacteriana. Este tipo de celulose apresenta forte potencial como adsorvente devido a sua característica de nanoestrutura tridimensional (3D), grande área superficial e resistência mecânica (HU *et al.* 2019).

2.3 CELULOSE BACTERIANA

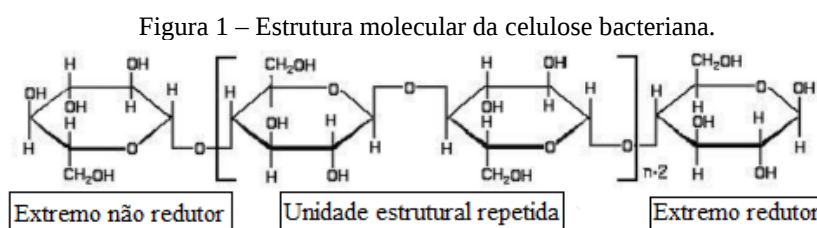
A celulose bacteriana (CB) é um polissacarídeo com estrutura molecular semelhante à celulose vegetal (CV), mas que apresenta propriedades físicas bem definidas, como a boa capacidade de retenção de água, alta cristalinidade, boa resistência à tração, além de uma estrutura de rede ultrafina de nanofibras. As fibras da CB se apresentam predominantemente em escala nanométrica, o que parece favorecer uma maior área de contato com os contaminantes, aumentando assim sua capacidade adsortiva (CHEN *et al.* 2019). Além disso, a produção da celulose por fermentação bacteriana apresenta vantagens como: a não dependência de condições regionais e climáticas, a possibilidade de controle do crescimento dos microrganismos e a capacidade de modificar geneticamente as bactérias de modo a produzirem celulose com propriedades específicas para diferentes utilizações (MONDAL, 2017).

A celulose de origem vegetal é um dos compostos orgânicos mais produzidos na biosfera (GARBA *et al.* 2019). Este polissacarídeo também pode ser biossintetizado a partir de diversos tipos de organismos como algas (*Vallonia*, *Micrasterias rotate* e *Micrasterias denticulata*), fungos (*Saprolegnia*) e várias cepas bacterianas (*Acetobacter* (*Gluconacetobacter*),

Achromabacter, *Aerobacter* e *Agrobacterium*) (YANG *et al.* 2019). Deste modo, é importante compreender como é a estrutura molecular do material produzido por bactérias.

2.3.1 Estrutura da celulose bacteriana

A estrutura molecular da celulose bacteriana, representada na Figura 1, possui longas unidades de β -D-glucopirranose (glicose) unidas por ligações β -1,4-glicosídicas. A união dessas cadeias intermolecular e intramolecular se dá através de ligações de hidrogênio, e isto proporciona uma restrição do movimento principal da cadeia (GARBA *et al.* 2019).



Fonte: Adaptado de Chávez-Pacheco *et al.* (2004).

A cristalinidade dos polímeros está relacionada ao empacotamento das cadeias moleculares para produzir um arranjo atômico ordenado. Dessa forma, aspectos como: composição química das moléculas e configuração da cadeia influenciam na capacidade do polímero se cristalizar (CALLISTER, 2008). De acordo com a Figura 1, pode-se observar que a unidade estrutural repetida é simples e linear, o que facilita a cristalização da celulose bacteriana, caracterizando-a como um biopolímero de alta cristalinidade (LIU *et al.* 2019; YUE *et al.* 2017).

2.3.2 Produção de celulose bacteriana

A produção da CB pode ser conduzida sob condições estáticas, formando películas reticulares interconectadas tridimensionalmente, ou sob condições agitadas, em que há a formação de esferas irregulares. O processo de formação da CB sob condição estática é regulado pela disponibilidade de ar na sua superfície e o seu rendimento depende de outros fatores, tais como: composição do meio de cultura, tipo de cepa bacteriana a ser utilizada, além das variáveis empregadas no processo fermentativo. Dentre as variáveis envolvidas neste processo estão pH, temperatura, tempo e velocidade de cultivo (estático ou agitado),

concentração celular e volume do meio de cultura (WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019; ESA; TASIRIN; RAHMAN, 2014).

Para o processo de fermentação estático, sabe-se que quanto maior for o tempo de crescimento da membrana, maior será a quantidade de ligações de hidrogênio e de ligações (C-H) formadas. Deste modo, o limite de crescimento é obtido quando a película se torna mais densa que o meio de fermentação, atingindo uma profundidade na qual a disponibilidade de oxigênio (O₂) é baixa. Como consequência, há a inativação completa devido à ausência do metabolismo aeróbio (ESA; TASIRIN; RAHMAN, 2014). Além da necessidade de oxigênio no sistema, é necessário também manter a faixa de pH entre 4 e 6 e a temperatura ideal entre 28 e 30 °C, apesar de algumas produções ocorrerem de 20 a 35 °C (CHÁVEZ-PACHECO *et al.* 2004).

A composição do meio de cultura utilizado para produção de CB depende do tipo de cepa que será utilizada no sistema. Geralmente, utiliza-se uma fonte de carbono como sacarose, glicose, lactose, frutose ou manitol; uma fonte de nitrogênio como o extrato de levedura, e outros componentes como peptona e sulfato de amônio (BASU; VADANAN; LIM, 2018). Entre os meios de cultura mais utilizados, tem-se o meio Hestrin-Schram (HS), que apresenta em sua composição a glicose, o extrato de levedura e a peptona, esta como principal fonte de nitrogênio, além de ácido cítrico e fosfato de sódio (SINGHSA; NARAIN; MANUSPIYA, 2018).

Apesar da ampla utilização de meios como o HS, pesquisas estão sendo realizadas para substituí-los por meios de cultivos alternativos, uma vez que estes são compostos por nutrientes de elevado valor econômico, tornando o processo produtivo dispendioso (REVIN *et al.* 2018). Amorim *et al.* (2020) revelaram que cerca de 30% do custo total do processo está associado ao meio de cultura. Com isso, para suspensão celular e produção da CB, alguns autores têm avaliado o emprego de meios de cultura alternativos, compostos por resíduos industriais, por exemplo, para reduzir o custo de produção das celuloses (LOTFY *et al.* 2021). Além desses, outra alternativa é utilizar meios contendo apenas sais de baixo custo como o desenvolvido pelo grupo de pesquisa do laboratório de biotecnologia da UFPE (SOUZA *et al.* 2020).

Sendo assim, a celulose bacteriana pode ser utilizada como matriz polimérica na formação de nanocompósitos, tendo como material reforço alguns compostos, como nanopartículas de metais e óxidos metálicos (WAHID *et al.* 2019).

2.4 NANOCOMPÓSITOS

Os compósitos são constituídos por dois tipos de materiais, a matriz e o material reforço (cuja função é melhorar as características do polímero), com diferentes características físicas, químicas e biológicas, que apresentam um sinergismo nas suas propriedades quando interagem (SRIPLAI; PINITSOONTORN, 2020; CALLISTER, 2008). Os materiais reforços podem ser de diferentes naturezas como óxidos metálicos, partículas sólidas de argila, carbonatos e materiais fibrosos, sendo geralmente utilizados para introduzir outras características a matriz polimérica (SHAH *et al.* 2013).

2.4.1 Nanocompósito à base de celulose bacteriana

Nos últimos anos, vêm sendo desenvolvidos vários tipos de materiais nanocompósitos utilizando CB como matriz polimérica. Isso é possível graças às propriedades deste material, que apresenta compatibilidade com uma grande quantidade de substâncias e, assim, podem ser aplicadas em diversas áreas como as alimentícias, biomédicas, farmacêuticas, cosméticas e bioengenharias (FERNANDES *et al.* 2020; FARIA *et al.* 2019). Como exemplos de nanocompósitos à base de CB tem-se: CB/ácido hialurônico (LIU; CATCHMARK, 2019), CB/SnO₂/polipirrol (YE *et al.* 2019), CB/pontos quânticos de carbono (PQC)/dióxido de titânio (TiO₂) (MALMIR *et al.* 2020), CB/Fe₃O₄ (ZHU *et al.* 2011) e CB/óxido de grafeno/TiO₂ (LIU *et al.* 2017 (a)).

Diante do exposto, as modificações na estrutura da CB, para produção dos nanocompósitos, podem ser realizadas pelos métodos *in-situ* e *ex-situ*, como está representado na Figura 2 a) e b), respectivamente. Apesar da matriz polimérica adquirir características e/ou propriedades referentes ao material reforço, a adição desses agentes modificadores pode provocar o ajuste das interações dentro das cadeias do polissacarídeo. Isto possibilita a alteração do grau de cristalinidade e da porosidade da CB (SUN *et al.* 2019).

Figura 2 – Métodos de modificação da CB: a) *in-situ* e b) *ex-situ*.



Fonte: Adaptada de STUMPF *et al.* (2016).

A partir da Figura 2 a), observa-se que no método *in-situ* o material reforço é adicionado ao meio de cultivo, antes do início do desenvolvimento da CB, e que a modificação da estrutura ocorre durante o processo de formação. Ou seja, como resultado desta técnica, ao final da produção da CB, tem-se a formação de um composto (cuja matriz polimérica é a celulose bacteriana) com morfologia e propriedades físico-químicas e mecânicas alteradas (AMORIM *et al.* 2020, MUHAMAD *et al.* 2020).

Em contrapartida, a modificação da estrutura da matriz polimérica pelo método *ex-situ* (Figura 2 b)) é realizada após a formação da CB e pode ser feita por métodos químicos (copolimerização ou reticulação) ou físicos (absorção). Neste último caso, a estrutura química da celulose praticamente não sofre alteração, uma vez que apenas acontece uma interação entre a matriz polimérica e o aditivo utilizado. Além disso, o método de modificação *ex-situ* ocorre através do preenchimento da matriz de CB, que é altamente porosa, por soluções ou por suspensão de partículas. Isto é possível devido à presença de grupos hidroxilas nas cadeias da celulose, resultando na forte ligação de hidrogênio entre as moléculas de CB e as moléculas absorvidas, obtendo-se assim a modificação desejada (STUMPF *et al.* 2016).

Diante das possibilidades de modificação da CB supracitadas, os nanocompósitos à base deste polímero estão sendo cada vez mais explorados, como alternativa, para tratamentos de poluentes persistentes presentes em efluentes. Isto ocorre através do desenvolvimento de

materiais compósitos com características específicas como: alta capacidade adsortiva e absorptiva, além de funções catalíticas, capazes de remover e/ou degradar poluentes como os corantes sintéticos (SAYYED *et al* 2021). Como exemplo de material desenvolvido com esta finalidade, Wahid *et al.* (2019) obtiveram um nanocompósito de CB/ZnO, produzido pelo método *ex-situ*. Neste estudo, os autores verificaram que este apresentava atividade fotocatalítica na degradação do corante laranja de metila sob irradiação UV, demonstrando ainda atividades antibacterianas para bactérias Gram-negativas e Gram-positivas.

Na literatura não foram encontrados estudos com nanocompósitos de CB/Fe, contudo Yang *et al.* (2020) desenvolveram um material compósito, com capacidades fotocatalíticas, a base de CB, nanopartículas de TiO₂ e revestidas com polidoamina (PDA). Também foi desenvolvido por Rahman *et al.* (2021), outro material compósito com atividade fotocatalítica a base de CB, TiO₂ e dióxido de silício (SiO₂), que apresentou uma degradação de aproximadamente 97% do corante violeta de cristal em 50 min, sob radiação UV.

Assim, o uso de materiais nanocompósitos em processos fotocatalíticos surge como alternativa interessante, pois evita a lixiviação de catalisadores e a possível contaminação do ambiente aquático por estas substâncias. Além disso, o emprego de nanocompósitos como catalisadores facilita a sua remoção do meio e sua posterior reutilização (OYEWO; ELEMIKE; ONWUDIWE; ONYANGO, 2020; ZHAO *et al.* 2019). Entretanto, este tipo de tratamento pode gerar subprodutos reacionais mais tóxicos que os compostos iniciais. Diante disso, faz-se necessário avaliar a toxicidade, antes e após o tratamento, por meio de testes de ecotoxicidade (SANTANA *et al.* 2018).

2.5 ANÁLISE DE TOXICIDADE

Apesar de serem amplamente utilizados na degradação de contaminantes, os POA podem não apresentar completa mineralização dos compostos durante o tratamento, gerando espécies intermediárias que podem ser mais tóxicas que o contaminante original. Nesse contexto, a avaliação da toxicidade dos efluentes, antes e após o tratamento, é essencial para a análise dos impactos causados por essa matriz no meio ambiente (KLAUCK *et al.* 2017).

Os testes de toxicidade se baseiam nos tipos de respostas biológicas apresentadas, quando estimuladas por poluentes (ZHANG *et al.* 2018). Estes autores afirmam ainda que geralmente, são utilizados organismos como peixes e sementes. Dentre as sementes empregadas, estão as de alface (*Lactuca Sativa*), chicória (*Cichorium endívia*) e manjeriço (*Ocimum basilicum*)

(MONTEIRO *et al.*, 2018). Além desses, também podem ser utilizados microrganismos como as bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis* (NASCIMENTO *et al.* 2018).

No trabalho desenvolvido por Santana *et al.* (2019), a avaliação da toxicidade de uma solução contendo os corantes vermelho 195 e preto direto 22 foi realizada utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*), de cravo da índia (*Syzygium aromaticum*) e a cepa da bactéria *Staphylococcus aureus*. Os autores verificaram que as sementes não sofreram inibição significativa no crescimento de suas radículas e a bactéria apresentou redução no percentual de inibição de crescimento após o tratamento via POA. Já no trabalho desenvolvido por Charamba *et al.* (2018), as análises de toxicidade foram feitas utilizando as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Staphylococcus pyogenes*. Os pesquisadores constaram uma diminuição da toxicidade pós-tratamento, quando comparada a solução inicial contendo a mistura dos corantes alimentícios verde folha e roxo açaí.

É importante salientar que o estudo da toxicidade deve ser realizado após serem otimizados todos os parâmetros operacionais, empregando-se ainda o tempo em que foi constatada a estabilização da cinética reacional.

2.6 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

De acordo com Ganiyu; Sable; El-Din (2022), a taxa de degradação e a ordem da cinética dependem dos parâmetros de operação utilizados, como a concentração de catalisador e de agente oxidante empregados, bem como do tipo de POA. Estes autores afirmam ainda que a decomposição dos poluentes orgânicos durante estes processos, em geral, segue a cinética de pseudo-primeira ordem. Dessa forma, Chan; Chu (2003) propuseram um modelo matemático para simular a cinética de degradação do pesticida atrazina (AZT) conforme a Equação 10.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \rho t + \sigma t \quad (10)$$

Em que: C é a concentração do contaminante no sistema após um tempo (t), e C_0 é a sua concentração inicial. Os parâmetros ρ (min) e σ (adimensional) são constantes relacionadas à cinética de reação e à capacidade de oxidação. Linearizando a Equação 10, obteve-se a Equação 11.

$$t_1 - \frac{C}{C_0} = \rho + \sigma t \quad (11)$$

Em que as constantes $1/\rho$ e $1/\sigma$ foram denominadas taxas iniciais e capacidade máxima de oxidação, respectivamente. Os autores concluíram que quanto maior for o termo $1/\rho$ mais rápida será a taxa de decaimento inicial do contaminante, neste caso AZT. Observou-se ainda, no estudo citado, que a taxa de decaimento e a capacidade de oxidação são maiores à medida que se aumenta as concentrações de ferro ou de agente oxidante.

Segundo He *et al.* (2016), pode ocorrer a dissolução contínua de ferro de certos materiais empregados como catalisadores heterogêneos, especialmente em pH ácido, resultando assim em processos combinados homogêneos e heterogêneos. Estes autores propuseram um modelo cinético de degradação semelhante ao de Langmuir-Hinshelwood, como apresentado na Equação 12.

$$\frac{-dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad (12)$$

Em que: C é a concentração dos corantes ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e k a taxa da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

No trabalho desenvolvido por Gorozabel-Mendonza e colaboradores (2021), foi avaliada a cinética de degradação da mistura dos corantes amarelo sol 6 e azul FCF empregando processo foto-Fenton. A partir dos dados experimentais obtidos, observou-se que estes ajustaram-se ao modelo de Chan; Chu (2003), cujo valor do coeficiente de regressão linear (R^2) foi maior que 0,95.

Já Samakchi; Chaibakhsh; Moradi-Shoeili (2018) avaliaram o comportamento cinético da degradação do corante azul ácido 113 via processo foto-Fenton. Neste estudo, verificou-se que os dados experimentais obtidos foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem, com valor de $R^2 = 0,98$, do que ao modelo de pseudo-segunda, cujo $R^2 = 0,69$.

3 METODOLOGIA

As metodologias que foram utilizadas na produção da celulose bacteriana e dos nanocompósitos de CB/Fe, bem como suas caracterizações e aplicação nos POA, estão descritas nesta seção. Nela também estão contidos os materiais e equipamentos que foram utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

3.1 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES VIA POA HOMOGÊNEO

Neste tópico está descrito como foi preparada a solução da mistura de corantes, bem como a metodologia utilizada para identificação dos seus picos característicos de máxima absorbância. Além disso, foi avaliada a eficiência de degradação da mistura de corantes empregando os processos homogêneos Fenton e foto-Fenton.

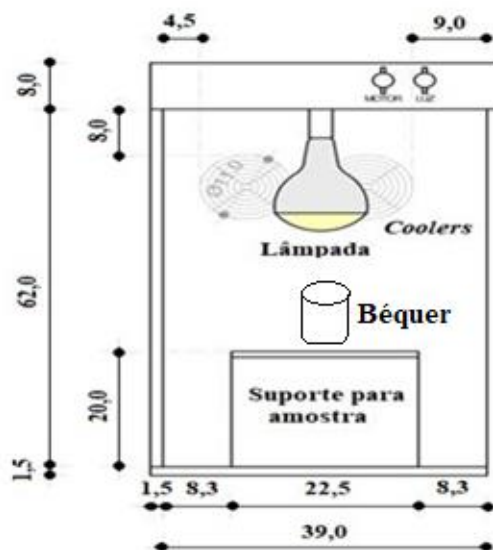
3.1.1. Identificação dos corantes via espectrofotometria de UV/Vis

No presente trabalho, foi preparada uma solução estoque contendo a mistura dos corantes têxteis preto direto 22 (Exatacor) e azul reativo 21 (Exatacor) ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada), que são classificados como um dos mais utilizados em uma determinada indústria têxtil do município de Caruaru (PE), segundo pesquisa realizada por Santana (2020). Para análise destes corantes, foram identificados os comprimentos de onda (λ) característicos dos compostos, individualmente e de forma conjunta. Para isso, foram realizadas varreduras espectrais em uma faixa de 200 a 750 nm em espectrofotômetro de ultravioleta/visível (UV/Vis) (Thermoscientific, Modelo Genesys). Após a determinação dos λ , foram construídas curvas analíticas com faixa linear de 1 a $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.1.2. Degradação da mistura de corantes têxteis empregando os processos Fenton e foto-Fenton homogêneos

Inicialmente, foi verificado o contributo da fotólise na degradação dos corantes, expondo-se a solução de trabalho unicamente a radiação solar artificial (*sunlight*), empregando lâmpada OSRAM com 300 W de potência, por 60 min. Para este procedimento foi empregado um reator de bancada, revestido com folha de alumínio, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Representação gráfica do reator de bancada utilizado (vista frontal), com cotas em cm.



Fonte: Adaptado de Santana *et al.* (2017).

Em seguida, avaliou-se o comportamento dos processos Fenton e foto-Fenton (este último, empregando reator apresentado na Figura 3) para identificar qual destes POA é mais eficiente na degradação dos corantes estudados. Para realização dos experimentos foram utilizados 200 mL de solução de trabalho, na concentração de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em faixa de pH entre 3-4, variando-se a concentração de Fe ($[\text{Fe}]$) em (1, 2, 3, 4 e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e mantendo a concentração de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) fixa em $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os valores dos parâmetros foram selecionados conforme resultados anteriores do grupo de pesquisa. Diante disso, os processos Fenton e foto-Fenton foram avaliados por 60 min. Ao longo dos experimentos foram medidas as emissões de fótons do reator utilizando radiômetro (Emporionet), cuja média obtida foi de $1,2\cdot 10^{-2} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Após este estudo, seguiu-se para o desenvolvimento de nanocompósitos de CB/Fe, pelos métodos *in-situ* e *ex-situ*, com intuito de aplicá-los como catalisador na degradação da mistura de corantes, utilizando o melhor POA.

3.2 PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

Neste tópico estão descritos os materiais e as etapas necessárias para produção e tratamento da celulose bacteriana. Para a produção da CB foi utilizada uma cepa de *Gluconacetobacter hansenii*, obtida da coleção de culturas da Universidade Católica de Pernambuco (UCP1619), e os meios de culturas Hestrin-Schram e salino (HESTRIN; SCHARAM, 1957; SOUZA *et al.* 2020).

3.2.1 Meios de cultura

O meio de cultura Hestrin-Schram (HS) foi utilizado na etapa de repicagem das bactérias do tipo *G. hansenii*, para ativação e conservação. Já as etapas de preparação do inóculo e da celulose bacteriana foram realizadas utilizando o meio salino. Para decidir sobre a escolha do meio a ser empregado, um estudo prévio sobre o custo de preparo foi realizado para os meios salinos e HS. As proporções dos reagentes destes meios de cultura estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composições dos meios Hestrin-Schram (HS) e salino.

Meio HS		Meio salino	
Reagentes	(g·L ⁻¹)	Reagentes	(g·L ⁻¹)
Peptona	5	Dihidrogenofosfato de amônio	3
Extrato de levedura	5	Fosfato monopotássico	1
Ácido cítrico	1,15	Sulfato de magnésio hepta-hidratado	0,5
Fosfato dissódico	2,7	Cloreto de cálcio	1,5
Glicose	20	Sulfato ferroso hepta-hidratado	0,2
Ágar	18	Glicose	20
		Etanol etílico absoluto	-
		(1% do volume do meio)	

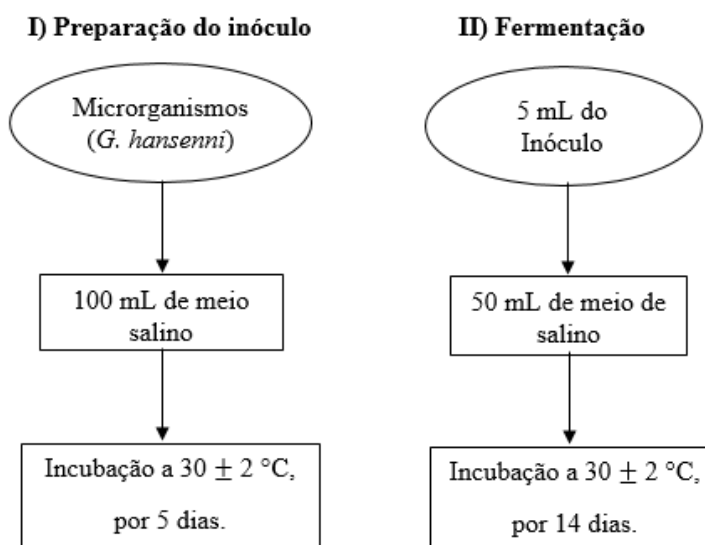
Fonte: A autora (2022).

Com base nas composições dos meios dispostas na Tabela 3 e dos valores de mercado de cada reagente, foram estimados os custos para preparação de cada um.

3.2.2 Condições de cultura

A produção da CB pode ser dividida em duas etapas: preparação do inóculo e fermentação (produção). Para uma melhor compreensão de como foram realizadas estas etapas pode ser observada a Figura 4.

Figura 4- Etapas de produção da CB.



Fonte: A autora (2022).

Conforme pode ser observado na Figura 4, a preparação do inóculo se baseou na transferência de 4 alçadas das células de *G. hanseni* para um frasco de Erlenmeyer contendo 100 mL de meio salino, previamente estéril. Após a inoculação do microrganismo, foi adicionado 1 mL de álcool etílico absoluto ao meio. Em seguida, este material foi incubado, em sistema estático a 30 ± 2 °C por 5 dias. Esta etapa teve o objetivo de padronizar a quantidade de bactérias que foram utilizadas na produção da CB.

A etapa de fermentação consistiu na produção das celulosas bacterianas em frascos de mesmo volume útil de produção, a fim de padronizar as características físicas da membrana de CB obtida, diminuindo assim o erro experimental. A princípio, a cultura foi agitada vigorosamente para homogeneizar a distribuição celular no inóculo. Em seguida, foram retirados 5 mL da suspensão celular e inoculados em frasco de Erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 50 mL de meio salino estéril. Por fim, adicionou-se 0,5 mL de álcool etílico absoluto ao meio e a mistura foi incubada a 30 ± 2 °C por 14 dias (GOMES *et al.* 2013; WU *et al.* 2014).

3.2.3 Condições de tratamento da celulose bacteriana

Após a produção, as membranas de CB foram lavadas com água destilada e esterilizadas na autoclave (Prismatec), a 120 °C por 20 min. Em seguida, as membranas foram secas em estufa (Quimis), a 50 °C por 24 h, e pesadas em balança analítica. De posse dos dados, foi

realizado o cálculo da produtividade da produção da CB de acordo com a Equação 13 (GAYATHRI; SRINIKETHAN, 2019).

$$\text{Produtividade da CB} = \frac{\text{massa seca da CB(g)}}{\text{Volume de meio(L)} \cdot \text{período(d)}} \quad (13)$$

Por fim, as celuloses bacterianas estavam prontas para suportar os íons de ferro pelo método *ex-situ*. Com isso, passou-se a etapa de produção dos nanocompósitos.

3.3 PRODUÇÃO DO NANOCOMPÓSITO CB/Fe

Os nanocompósitos (NC) de CB/Fe foram produzidos através dos métodos *in-situ* e *ex-situ*. Para o primeiro método, eles foram desenvolvidos paralelamente ao crescimento da CB em meio salino contendo sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Assim, ao final dos 14 dias de fermentação, os NC produzidos passaram pelas condições de tratamento descritos no subitem 3.2.3. Em contrapartida, para a aplicação do método *ex-situ*, a CB previamente obtida foi mergulhada em solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a uma $[\text{Fe}]$ de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, variando-se os parâmetros como apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros para produção *ex-situ* dos nanocompósitos de CB/Fe.

Parâmetros	Ensaaios
Forma da CB antes de uma imersão na solução de ferro ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, por 2 h)	Nas formas hidrogel e seca.
Tempo de uma imersão da CB na solução de ferro ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Com 2 e 4 h
Quantidade de imersões na solução de ferro ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, por 2 h)	Com 1, 2, 3, 4 e 5 vezes

Fonte: A autora (2022).

Assim, os parâmetros apresentados na Tabela 4, bem como o NC desenvolvido pelo método *in-situ*, foram aplicados na degradação da solução de trabalho utilizando o melhor POA, definido no item 3.1. Estes experimentos foram realizados nas mesmas condições descritas nos estudos preliminares, com o intuito de definir a estrutura que conduzia a uma maior porcentagem de degradação dos corantes estudados.

Após a otimização dos parâmetros apresentados na Tabela 4, verificou-se a concentração de Fe presente na estrutura do nanocompósito através de análise por espectrometria de absorção atômica de chama (Varian). Para tal, o NC foi previamente digerido, sendo os ensaios realizados em triplicata. Deste modo, para cada NC disposto em béquer foram adicionados 250 mL de

água ultrapura, 5 mL de ácido nítrico 65% P.A (Química moderna), 1 mL de ácido clorídrico 37% P.A (Química moderna). Em seguida, o béquer foi conduzido até uma chapa aquecedora de modo a reduzir o volume da solução ácida para 25 mL. Após o resfriamento da amostra, o conteúdo digerido foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e seu volume aferido com água ultrapura.

De modo a compreender as características deste material, também foram realizados ensaios de caracterização, os quais estão descritos a seguir.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

Os materiais desenvolvidos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Estas análises foram realizadas com intuito de identificar os agrupamentos funcionais presentes nas estruturas dos materiais, conhecer a estabilidade destes materiais frente a variação da temperatura e as morfologias, além de verificar se houve a incorporação do ferro na estrutura da CB durante a produção do nanocompósito de CB/Fe.

Inicialmente, foram realizadas análises de FT-IR em equipamento Shimadzu IR Tracer-100, modelo Spectrometer, com acessório de reflectância total atenuada (ATR). As medidas foram feitas diretamente nas amostras, com o objetivo de identificar a composição química dos materiais produzidos (CB e nanocompósito de CB/Fe). Dessa forma, foram obtidos espectros de absorção das amostras na região de 4000-400 cm^{-1} .

Em seguida, procedeu-se com as análises de TG com o objetivo de acompanhar e comparar a estabilidade das estruturas dos materiais obtidos em função do aumento da temperatura. As amostras foram submetidas a aquecimento de 30 a 600 $^{\circ}\text{C}$, com velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ de nitrogênio. A análise foi realizada em equipamento da marca Mettler Toledo, modelo STAR e System. Posteriormente, obteve-se as curvas da primeira derivada (dTG) a partir dos gráficos de TG, pelo programa *Origin 8.0*, para determinar com exatidão as temperaturas de degradação máxima dos materiais.

As superfícies da membrana de CB e do nanocompósito CB/Fe também foram avaliadas por MEV, para verificar a existência de nano poros, utilizando-se as ampliações de 10.000 e 100.000x. Nesta análise foi utilizado um equipamento da marca Tescan, modelo MIRA 3, operando a 10 kV, em temperatura de 21 ± 3 $^{\circ}\text{C}$. As amostras foram montadas em uma ponta

de cobre, utilizando fita condutora de carbono com adesivo duplo, e revestidas com uma camada de ouro por 30 s (SC-701 Quick Coater).

Por fim, os difratogramas de raios X foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5° a 90° , velocidade de varredura de 4° min^{-1} e resolução de $0,02^\circ$. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$). Desse modo, a análise de DRX foi realizada com o intuito de identificar a presença de ferro, utilizado como material reforço, em ambas as estruturas produzidas: celulose bacteriana e nanocompósito de CB/Fe.

Terminadas as etapas de preparo e caracterização dos materiais, passou-se a fase de tratamento da solução de trabalho em estudo, empregando-se o NC de CB/ Fe como catalisador via processo foto-Fenton.

3.5 TRATAMENTO DA MISTURA DOS CORANTES VIA POA HETEROGÊNEO EMPREGANDO NANOCOMPÓSITO DE CB/Fe

Definidas as melhores condições de produção do nanocompósito de CB/Fe, passou-se a etapa de tratamento da mistura de corantes em estudo. Inicialmente, realizou-se um estudo para verificar o contributo do processo adsorptivo na estrutura do material desenvolvido.

3.5.1 Estudo da adsorção

A avaliação do contributo da adsorção foi realizado para o nanocompósito de CB/Fe durante o tratamento via processo foto-Fenton. Para tal, a solução de trabalho, em faixa de pH entre 3-4, foi colocada em contato com a estrutura do nanocompósito, sob ausência de radiação, sendo retiradas alíquotas nos tempos: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 e 210 min.

Avaliados os resultados do processo adsorptivo, pôde-se seguir com a otimização dos parâmetros operacionais do POA selecionado, empregando a estrutura de NC que também apresentou os melhores resultados.

3.5.2 Estudo da influência da concentração de H_2O_2

A primeira variável analisada foi a $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Para tal, foram utilizadas as condições experimentais definidas para o estudo preliminar, variando-se a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em 60, 80, 100, 120 e

140 mg·L⁻¹. Os ensaios foram realizados no tempo de 60 min, sendo determinado o percentual de degradação observado para os λ monitorados.

3.5.3 Recuperação do nanocompósito de CB/Fe

Após a otimização dos parâmetros obtida nas etapas anteriores, realizou-se o estudo da recuperação do nanocompósito. Este se baseou na reimpregnação do material reforço (íons de ferro), responsável por catalisar as reações de oxidação na matriz polimérica do nanocompósito. Assim, em princípio foi verificado quantas vezes (0, 1, 2, 3 ou 4x) foram necessárias a imersão da estrutura do nanocompósito, já utilizado, na solução de FeSO₄·7H₂O, para manter a eficiência de degradação. Sendo assim, foi avaliada a variação da porcentagem de degradação entre o segundo e o primeiro ciclo de uso do NC. Definido isto, as estruturas que atingiram o objetivo supracitado foram submetidas a ciclos sucessivos de tratamento via POA. Ademais, a concentração de ferro residual, liberada após a primeira utilização do nanocompósito de CB/Fe, foi determinada pela análise por espectrometria de absorção atômica de chama.

3.6 ACOMPANHAMENTO CINÉTICO

O estudo cinético buscou avaliar a degradação da mistura de corantes, presentes na solução de trabalho, empregando-se as melhores condições operacionais definidas nos estudos anteriores. Para este acompanhamento cinético, foram retiradas alíquotas nos seguintes tempos: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 e 210 min. Em seguida, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos propostos por Chan e Chu (2003) e He *et al.* (2016). O primeiro se trata de um modelo não linear de pseudo-primeira ordem, enquanto o segundo é uma simplificação do modelo de Langmuir-Hinshelwood. As equações referentes aos modelos supracitados foram apresentadas no item 2.6. Além disso, verificou-se a [H₂O₂] residual após o término da cinética de degradação, seguindo a metodologia descrita por Santana *et al.* (2021), utilizando o íon metavanadato como precursor.

3.7 ANÁLISE DA TOXICIDADE

Os testes de toxicidade foram realizados com as espécies de sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*). Estas foram expostas à solução aquosa contendo a mistura de corantes, antes e após o

tratamento, por um período de 120 h, a uma temperatura de 25 ± 2 °C, em ausência de luz. Nestes ensaios, foram dispostas 20 sementes sobre papel de filtro, em placas de Petri, e posteriormente umedecidas com 4 mL da amostra. Água destilada foi utilizada como controle negativo e uma solução de ácido bórico 3% como controle positivo (SANTOS *et al.* 2019). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Ao final do período de incubação, as espécies de semente que apresentaram germinação foram contabilizadas, avaliando-se o crescimento radicular. A partir disso, foram calculados os índices de crescimento relativo (ICR) e de germinação (IG) a partir das Equações 14 e 15, respectivamente (YOUNG *et al.* 2012).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (14)$$

$$IG = ICR \frac{SGA}{SGC} \times 100 \quad (15)$$

Em que, CRA e CRC representam o comprimento total da raiz na amostra e no controle negativo, respectivamente; enquanto o SGA e SGC correspondem ao número de sementes germinadas da amostra e do controle negativo, em respectivo.

Os ensaios com as bactérias foram realizados empregando cepas de *Escherichia coli* (UFPEDA224) e *Salmonella enteritidis* (UFPEDA414) e foram desenvolvidos em parceria com o Departamento de Bioquímica da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Para esta análise, as bactérias foram cultivadas em meio de ágar Mueller Hinton (MHA) a 36 °C e ressuspendidas em solução salina estéril (NaCl 0,15 mol.⁻¹). Posteriormente, a suspensão celular foi ajustada turbidimetricamente, em um comprimento de onda de 600 nm (DO600). Em seguida, foram realizados os ensaios de toxicidade microbiológica com as soluções pré e pós-tratamento, conforme descrito por Santos *et al.* (2020). O controle negativo utilizado foi a água ultrapura estéril e os experimentos conduzidos em triplicata, determinando-se o percentual de crescimento para cada uma delas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontrados na obtenção e caracterização dos nanocompósitos, bem como no estudo da degradação da mistura dos corantes têxteis, preto direto 22 e azul reativo 21, estão expostos e discutidos neste capítulo.

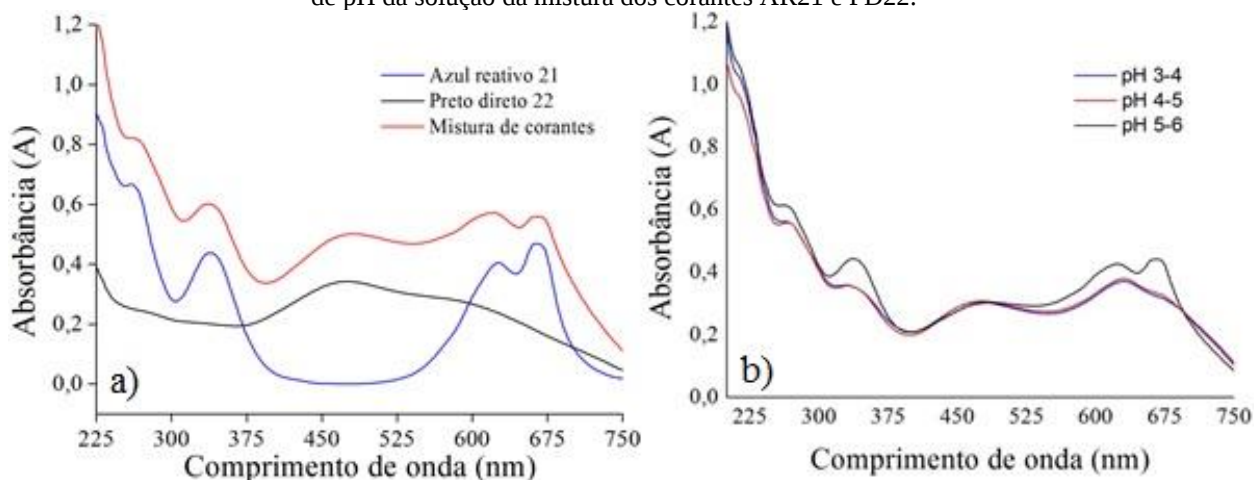
4.1 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES VIA POA HOMOGÊNEO

Para dar início ao estudo de degradação da mistura dos corantes têxteis AR21 e PD22, empregando nanocompósitos de CB/Fe, foram realizadas duas etapas prévias: 1) análise e identificação dos corantes via espectrofotometria de UV/Vis e 2) degradação da mistura de corantes empregando POA homogêneo.

4.1.1 Identificação dos corantes via espectrofotometria de UV/Vis

Inicialmente, foram obtidos os espectros, a partir da técnica de espectrofotometria de absorção molecular no UV/Vis, referentes a solução aquosa dos corantes, AR21 e PD22, e da mistura destes. Posteriormente, avaliou-se o comportamento dos picos presentes na mistura de corantes, entre os comprimentos de onda de 200 a 750 nm, em diferentes faixas de pH. Os resultados destes estudos estão dispostos na Figura 5 a) e b), respectivamente.

Figura 5 – Espectros de UV/Vis: a) dos corantes unitários e da mistura em pH natural e b) variando-se as faixas de pH da solução da mistura dos corantes AR21 e PD22.



Fonte: A autora (2022).

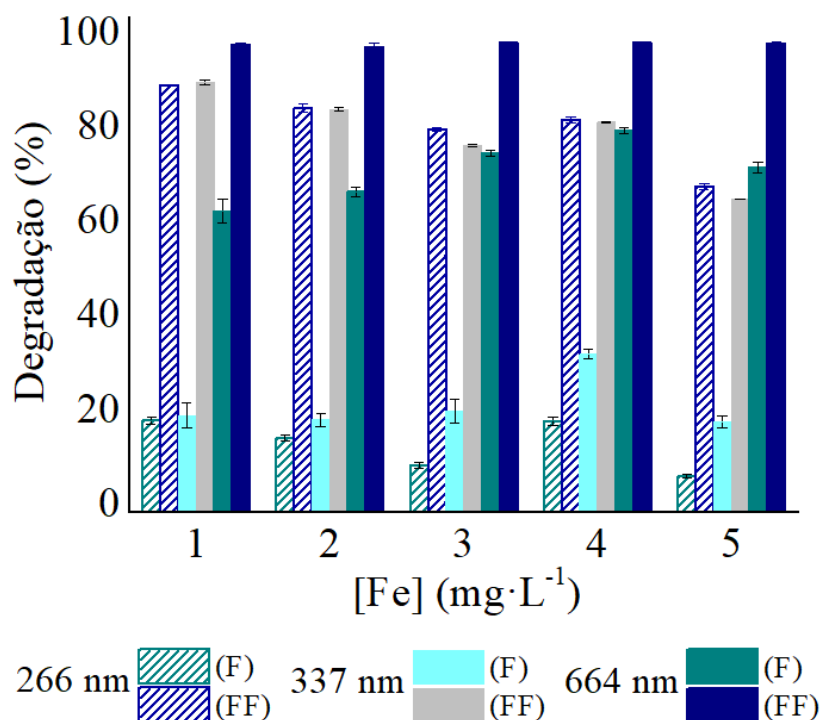
A partir da Figura 5 a), observa-se que o espectro de UV/Vis da mistura de corantes, a uma concentração de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, apresenta todos os picos característicos dos corantes AR21 e PD22. Além disso, na Figura 5 b) é possível verificar que a variação das faixas de pH não interfere significativamente nos espectros obtidos para mistura de corantes. Contudo, nota-se que há uma diminuição na intensidade dos picos de absorção, para faixas de pH mais ácidas, sem que seja observado deslocamento dos picos. Assim, a partir do espectro da mistura de corantes, foram selecionados os três maiores picos de absorção, nos comprimentos de onda (λ) de 266, 337 e 664 nm, para serem acompanhados durante a degradação destes contaminantes. O primeiro λ é referente aos grupos dos aromáticos, enquanto os outros dois representam os grupamentos cromóforos. No trabalho desenvolvido por Gorozabel-Mendonza e colaboradores (2021), também foi constatado que os picos identificados nos λ de 215 e 240 nm, são relacionados aos grupos dos aromáticos, e que os picos nos λ de 481 e 628 são referentes aos grupos cromóforos.

Diante disso, foram construídas curvas analíticas para quantificar as concentrações nos determinados λ , cujos coeficientes de correlação (r) foram, respectivamente, 0,98; 0,99 e 0,99 para 266, 337 e 664 nm. Segundo INMETRO (2020) valores de r elevados são um bom indicativo de que a equação da reta é adequada como modelo matemático.

4.1.2. Degradação da mistura de corantes têxteis empregando os processos Fenton e foto-Fenton homogêneos

Após avaliação dos espectros e identificação dos picos de maiores intensidades, foi realizado um estudo para determinar qual processo, Fenton (F) ou foto-Fenton (FF), apresentava melhor resultado de degradação da mistura de corantes presentes em solução aquosa na faixa de pH 3-4. Para ambos os processos, empregou-se o ferro, homogeneamente, em diferentes concentrações, e o H_2O_2 a uma concentração fixa de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados obtidos para este estudo, após 60 min de experimento e sem agitação, estão dispostos na Figura 6.

Figura 6 – Degradação da mistura dos corantes têxteis, variando-se a $[Fe]$, via processos Fenton e foto-Fenton.



Fonte: A autora (2022).

Diante da Figura 6, observa-se que o processo FF apresentou os melhores resultados de degradação para todos os λ e em todas as concentrações de Fe. Isto está atrelado ao emprego da radiação que tem capacidade de foto-reduzir o Fe^{3+} a Fe^{2+} , que é responsável por decompor o H_2O_2 e gerar o radical $HO\cdot$ com alto poder oxidativo (FAREED *et al.*).

Ademais, ao analisar apenas o processo FF, percebe-se que a maior degradação é obtida para $[Fe] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com valores aproximados de 90, 91 e 99% para 266, 337 e 664 nm, respectivamente. Assim, é possível perceber que à medida que se aumentou a concentração do catalisador houve uma diminuição na degradação dos picos estudados. Este efeito ocorre quando os íons ferrosos estão em excesso no sistema e capturam os radicais hidroxilas, transformando-os em íons hidroxilas (MOUSAVI; VASSEGHIAN; BAHADORI, 2018). Além disso, esta diminuição pode ser decorrente da formação do hidróxido ferroso que é favorecida pelas altas concentrações de ferro (DEHGHANI *et al.* 2020).

Gou e colaboradores (2021), encontraram resultados semelhantes ao estudar a degradação do fármaco cefalexina, empregando-se o processo foto-Fenton. Segundo os autores, o aumento da concentração de Fe, de 0,1008 para 0,2016 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, proporcionou um ligeiro aumento da degradação da cefalexina de 48 para 52%. Todavia, ao aumentar ainda mais a concentração do catalisador, para 0,4032 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a eficiência de degradação diminuiu de 52 para 47%.

Em outro trabalho desenvolvido por Tarkwa e colaboradores (2019), também foi avaliado o efeito da concentração inicial dos íons de Fe, empregando-se o processo foto-Fenton, para degradação do corante laranja ácido 10. Neste trabalho, foi observado que a concentração de 0,4 mM do catalisador apresentou maior porcentagem de degradação do corante, enquanto as concentrações de 0,2 e 0,6 mM obtiveram menores eficiências.

Posteriormente, para o presente trabalho, foi verificado o contributo da fotólise e da fotoperoxidação para degradação dos λ estudados. Para o primeiro processo, a solução de trabalho foi exposta à radiação *sunlight*, durante 60 min, não sendo observado ao final do experimento degradação dos λ acompanhados. Já para o segundo tratamento, além do emprego da radiação solar, adicionou-se uma $[H_2O_2]$ de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à mistura de corantes, também por 60 min. Este último apresentou porcentagens de degradação de 11,46; 15,84 e 52,21% para os λ de 266, 337 e 664 nm, respectivamente. Diante disso, os melhores resultados da fotoperoxidação frente à fotólise, estão atrelados ao emprego do H_2O_2 que atua como forte oxidante capaz de degradar as moléculas de corantes (ARSHAD *et al.* 2020).

De posse do melhor POA (foto-Fenton), seguiu-se para produção do material compósito com características fotocatalíticas.

4.2 PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

A produção da celulose bacteriana é uma etapa fundamental para a determinação da viabilidade econômica dos nanocompósitos de CB/Fe para aplicação sugerida. Sabendo-se que o meio HS apresenta em sua constituição reagentes de alto custo econômico e que este pode ser substituído por meios alternativos (REVIN *et al.* 2018), como o meio salino, foi realizada uma análise de custo para avaliar a produção da CB empregando os meios HS e salino. Esta avaliação é importante, uma vez que o maior valor gasto para produção dos materiais compósitos se deve aos reagentes utilizados no meio de cultura para produção da CB pura. Assim, as composições do meio de saís, utilizado neste trabalho, e seus respectivos custos em reais estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Custo em reais dos reagentes utilizados na produção de 1 CB nos meios salinos e HS.

Reagentes para o meio salino	g·L ⁻¹	g	Custo de 500 g de reagente (R\$)	Custo para 1 CB (50 mL) (R\$)
(NH ₄)H ₂ PO ₄	3,00	0,150	200,00	0,0600
KH ₂ PO ₄	1,00	0,050	42,00	0,0042
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,50	0,025	357,00	0,0179
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,50	0,075	200,00	0,0300
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,20	0,010	319,00	0,0064
Glicose	20,00	1,000	23,75	0,0475
Etanol etílico absoluto	1% v.v.	0,5 mL	108, 33 (5000 mL)	0,0108
TOTAL (R\$)				0,18
Reagentes para o meio HS	g·L ⁻¹	g	Custo de 500 g de reagente	Custo para 1 CB (50 mL) (R\$)
Peptona	5,00	0,250	437,99	0,219
Extrato de levedura	5,00	0,250	366,31	0,183
Ácido cítrico	1,15	0,135	54,00	0,015
Fosfato dissódico	2,70	0,058	36,46	0,004
Glicose	20,00	1,000	23,75	0,048
TOTAL (R\$)				0,47

Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Tabela 5, nota-se que o custo, em média, por unidade de CB produzida ao fazer uso do meio salino é igual a R\$ 0,18; valor este bem menor quando comparado à CB produzida a partir do meio HS, cujo custo da unidade é de R\$ 0,47. Apesar deste tipo de análise não ser comumente encontrada na literatura, observa-se que o meio salino apresentou uma vantagem econômica, com redução de 61,7% no custo de produção da unidade de CB, frente ao meio HS. Isto estimula ainda mais o emprego deste material como catalisador para degradar corantes via POA.

Outro parâmetro avaliado foi a produtividade da celulose bacteriana em meio salino, cujo cálculo foi realizado a partir da Equação 13 apresentada no tópico 3.2.3. Assim, determinou-se a produtividade a partir dos seguintes parâmetros: a média entre as massas de 3 CBs secas ($0,2951 \pm 0,0094$ g); o volume de meio para produzir cada CB (0,05 L) e o tempo de fermentação (14 dias). Deste modo, o valor obtido para produtividade de CB, empregando meio salino, foi de $0,39 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Este resultado é mais do que o dobro da produtividade alcançada por Gayathri e Srinikethan (2019), que conseguiram um resultado de $0,16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, utilizando um efluente bruto de uma destilaria como meio de cultura.

Após a comprovação da produtividade da CB e da viabilidade econômica da produção do nanocompósito de CB/Fe, seguiu-se para o desenvolvimento deste material a partir dos

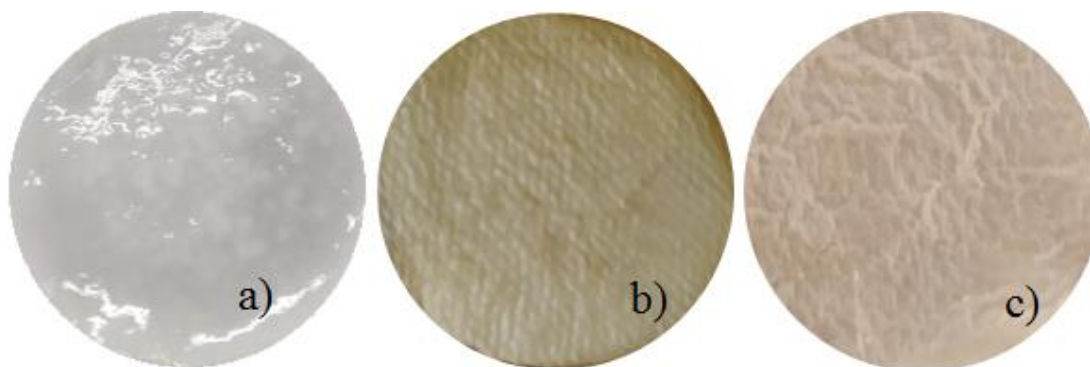
diferentes métodos, *in-situ* e *ex-situ*. Na sequência, foi feita a verificação das suas respectivas eficácias na degradação da solução de trabalho.

4.3 PRODUÇÃO DO NANOCOMPÓSITO CB/Fe

A princípio, os nanocompósitos foram desenvolvidos, pelos métodos *in-situ* e *ex-situ*, com intuito de verificar qual dos materiais obtidos apresentava melhores propriedades fotocatalíticas na degradação da solução de trabalho. Para o primeiro método, foi utilizada uma concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ igual a $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Esta alta concentração se justifica, uma vez que parte desse ferro disponibilizado foi consumido pela bactéria para seu crescimento e metabolismo, como apresentado na Tabela 5 (item 4.1.1) em que o meio de cultura já demanda a adição de $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Já para o nanocompósito desenvolvido pelo método *ex-situ*, a concentração de ferro foi fixada em $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Este valor foi escolhido de modo a garantir que o NC de CB/Fe produzido consiga conter a [Fe] tida como melhor para os resultados obtidos no subitem 4.1.2 ($[\text{Fe}] = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Ao se analisar estes materiais, percebeu-se que eles apresentavam aspectos visíveis diferentes, como mostrado na Figura 7. Para o nanocompósito produzido pelo método *ex-situ* foi possível identificar 3 estruturas diferentes, ao longo da sua produção, como a CB úmida, a CB seca e, por fim, o nanocompósito de CB/Fe, representados respectivamente nas Figuras 7 a), b) e c). Já para o nanocompósito obtido pelo método *in-situ*, a sua superfície, visualmente, coincide com a da CB seca, representado pela Figura 7 b).

Figura 7 – Representação da superfície dos materiais: a) celulose bacteriana úmida, b) celulose bacteriana seca e c) Nanocompósito de CB/Fe obtido pelo método *ex-situ*.



Fonte: A autora (2022).

Observando as Figuras 7 a) e b), percebe-se que houve uma visível diferença na coloração, de branca para marrom, da CB úmida para CB seca. Isso ocorre devido ao processo de secagem na estufa que pode carbonizar restos de componentes, como moléculas de glicoses, que compõem o meio de cultura. Além disso, outro composto que pode estar presente na estrutura da CB é o acetato de etila como produto da reação entre o álcool etílico 99% e o ácido acético, cujo primeiro é um reagente utilizado no meio de cultivo para manter o pH na faixa que não inibe o crescimento bacteriano, e o segundo é um subproduto produzido pela bactéria *Gluconacetobacter hansenii*. O exposto também é válido para a estrutura do nanocompósito de CB/Fe obtido pelo método *in-situ*, uma vez que este material não passa por processos de lavagens, sendo obtido de maneira análoga a CB pura.

Em seguida, ao se comparar a superfície da CB seca com a superfície do nanocompósito de CB/Fe obtida pelo método *ex-situ*, observou-se uma mudança de cor de marrom para bege, como foi apresentado nas Figuras 7 b) e c), respectivamente. Isto ocorreu devido ao processo de produção do nanocompósito, que sofreu uma espécie de lavagem, quando passou pelas sucessivas imersões na solução de sulfato ferroso para a impregnação dos íons de Fe. Deste modo, foi retirada a maior parte dos reagentes oriundos do meio de cultura.

Os nanocompósitos obtidos foram então utilizados como catalisadores, no processo foto-Fenton, a fim de verificar qual método de desenvolvimento apresentava maior porcentagem de degradação dos picos acompanhados. Os resultados obtidos após 60 min de experimento estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Degradação da mistura de corantes a partir de nanocompósitos de CB/Fe obtidos pelos métodos *in-situ* ou *ex-situ*.

Tipo de método	% Degradação		
	$\lambda=266 \text{ nm}$	$\lambda=337 \text{ nm}$	$\lambda=664 \text{ nm}$
<i>In-situ</i> (0,4 g·L ⁻¹)	ND	10,90	41,00
<i>Ex-situ</i> (5 mg·L ⁻¹)	49,12	61,65	85,17

ND=Não houve degradação
Fonte: A autora (2022).

De acordo com os dados da Tabela 6, observa-se que o nanocompósito (NC) produzido pelo método *ex-situ* apresentou maiores porcentagens de degradação para todos os λ observados. Assim, ao analisar o pico de 266 nm na Tabela 6, nota-se que não houve degradação para o NC obtido pelo método *in-situ*, enquanto para NC *ex-situ* houve uma degradação de 49,12%. Em contrapartida, os picos de 337 e 664 nm apresentaram degradação para ambos materiais desenvolvidos, porém, o NC obtido pelo método *ex-situ* forneceu cerca de 50 e 44%

a mais de degradação que o *in-situ*, respectivamente, para cada um dos grupamentos nos λ monitorados.

Após definir que o melhor método de produção do NC foi o *ex-situ*, verificou-se em que forma a CB, hidrogel (úmida) ou seca, ao ser imersa na solução de Fe apresentava maior porcentagem de degradação dos picos acompanhados. Para isso, testou-se as mesmas condições de tempo de imersão (2 h) e [Fe] da solução, variando-se apenas a forma da estrutura inicial da CB em hidrogel e seca. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Degradação da mistura de corantes utilizando nanocompósitos de CB/Fe obtidos a partir de celulose bacteriana na forma hidrogel e seca, pelo método *ex-situ*.

Formas da CB	% Degradação		
	$\lambda=266 \text{ nm}$	$\lambda=337 \text{ nm}$	$\lambda=664 \text{ nm}$
Hidrogel (úmida)	ND	14,57	59,22
Seca	49,12	61,65	85,17

ND= Não houve degradação

Fonte: A autora (2022).

Diante dos resultados apresentados na Tabela 7, percebe-se que a CB na forma hidrogel apresentou porcentagens de degradação mais baixas que a CB seca. Isso está relacionado, principalmente, à forma como o Fe é impregnado na estrutura da celulose, prioritariamente por absorção. Segundo Albuquerque *et al.* (2020), dependendo do meio de cultivo, cerca de 97% da massa total da CB pode ser composta por água. Assim, infere-se que na CB úmida os poros do material estão ocupados por moléculas de água e restos de compostos do meio de cultura, dificultando a absorção da solução contendo íons de Fe. Já na CB seca, a porosidade superficial da estrutura é maior devido a evaporação da água, aumentando a sua capacidade absorptiva e, por consequência, a disponibilidade de íons de Fe.

Outro parâmetro avaliado para a otimização do NC foi o tempo de imersão da CB na solução de Fe. Inicialmente, o tempo adotado foi de 2 h, com base nos estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do laboratório de biotecnologia. Posteriormente, este tempo foi dobrado (4 h) e os materiais foram secos a temperatura ambiente ($30 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Os resultados de degradação dos picos estudados, para cada NC, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Degradação da mistura de corantes utilizando nanocompósitos de CB/Fe obtidos sob diferentes tempos de imersão.

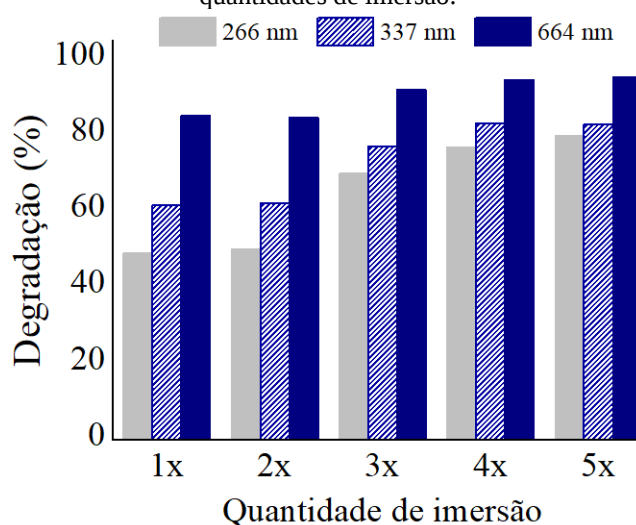
Tempo de imersão da CB	% Degradação		
	$\lambda=266\text{ nm}$	$\lambda=337\text{ nm}$	$\lambda=664\text{ nm}$
2 h	45,46	58,35	83,65
4 h	37,30	51,64	80,60

Fonte: A autora (2022).

A partir da Tabela 8, observa-se que o NC desenvolvido com 2 h de imersão, na solução de Fe, apresenta maiores porcentagens de degradação quando comparadas ao NC que foi imerso por 4 h. As diferenças de degradação foram cerca de 8, 6 e 3% para os λ de 266, 337 e 664 nm, respectivamente. Isto sugere que a CB provavelmente absorveu o máximo de solução de Fe em 2 h, saturando seus poros, e que o aumento de tempo não apresenta vantagem para esse tipo de aplicação.

Diante dos resultados observados, realizou-se um novo estudo para verificar a degradação da mistura dos corantes, frente aos NC produzidos a partir de diferentes quantidades de imersão na solução de Fe. Cada ciclo de impregnação teve uma duração de 2 h, seguido de secagem, por cerca de 1 h, a $30 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Assim, de posse dos diferentes NC, obtidos imergindo 1, 2, 3, 4 ou 5 vezes, acompanhou-se a degradação da mistura de corantes, por 60 min, cujos resultados estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Degradação da mistura de corantes utilizando nanocompósitos de CB/Fe obtidos sob diferentes quantidades de imersão.



Fonte: A autora (2022).

A partir da Figura 8, observa-se que ao aumentar a quantidade de imersões da CB na solução de Fe, cresce, também, a degradação da mistura de corantes em estudo. Isso

provavelmente ocorreu devido a maior disponibilidade de íons de ferro na superfície do NC relativa à absorção da solução de Fe, seguida da evaporação da água, por sucessivas vezes. Além disso, parte dos íons metálicos podem ser encontrados adsorvidos na estrutura do nanocompósito.

Apesar do crescimento contínuo da eficiência de degradação, percebe-se que o NC imergido 5x apresentou resultados bem semelhantes ao do NC imergido 4x, cujas diferenças são de aproximadamente 3,00; 0,22 e 0,67% para os λ de 266, 337 e 664 nm, respectivamente. Esta diferença pode estar atrelada aos erros experimentais e à variação estrutural da CB. Assim, tendo em vista que não houve diferença significativa entre os NC (4x e 5x), seguiu-se para as próximas etapas de caracterização e otimização do material utilizando o NC 4x, uma vez que este requer menor tempo de processo.

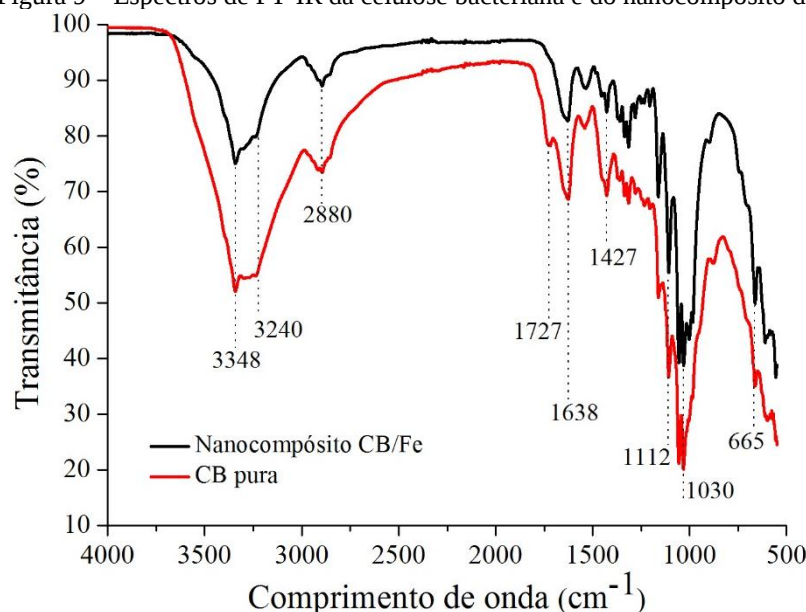
De posse do melhor NC de CB/Fe, foi realizada a digestão deste e da CB para posterior verificação da concentração dos íons de Fe, presentes nas estruturas dos respectivos materiais, conforme descrito no item 3.3. Os resultados obtidos para a [Fe] foram, em média, de $0,82 \pm 0,02$ e $2,23 \pm 0,04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para a CB e o NC, respectivamente. Esta quantidade de ferro presente na CB, possivelmente, foi proveniente do sulfato ferroso adicionado como componente do meio de cultura, cujos resquícios podem ter ficado aprisionados na estrutura do material ao longo da sua produção. Apesar disso, o emprego da CB pura como fonte de ferro não é uma alternativa viável, uma vez que os íons de Fe, provavelmente, não estão disponíveis na superfície do material, dificultando o contato entre catalisador e contaminante.

Finalmente, os materiais desenvolvidos foram caracterizados, a partir de diversas técnicas, a fim de conhecer as morfologias de suas estruturas, os grupos funcionais, as estabilidades térmicas e a existência de ferro em cada estrutura estudada.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

Após definir as melhores condições de produção do NC, realizou-se a caracterização dos materiais produzidos a partir de diferentes técnicas. A primeira delas foi a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), cujo objetivo foi identificar os grupos funcionais presentes nas estruturas da CB e do NC. Assim, os principais picos de absorção presentes na faixa de comprimento de onda de $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ estão apresentados nos espectros na Figura 9.

Figura 9 – Espectros de FT-IR da celulose bacteriana e do nanocompósito de CB/Fe.



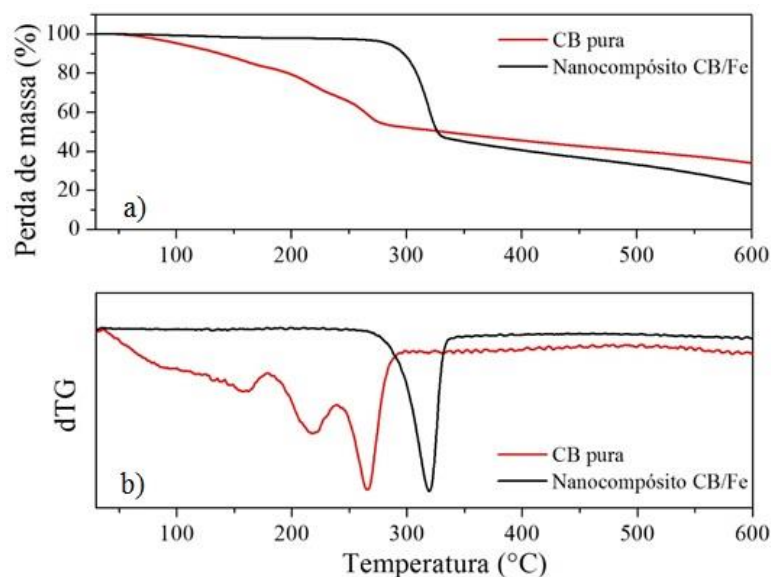
Fonte: A autora (2022).

A partir da Figura 9, é possível observar que não há diferença significativa entre os espectros dos materiais produzidos. Para ambos, foi verificado a existência de picos característicos da celulose como os de 3348 e 3240 cm^{-1} , provenientes da vibração de tração do grupo hidroxila (HO^-), indicando a presença de uma ligação de hidrogênio entre as moléculas do polímero (XU *et al.* 2022). Estes picos de CB também foram identificados no comprimento de onda de 2880 cm^{-1} , representando o alongamento do agrupamento C-H (UDOETOK; WILSON; HEADLEY, 2018). Segundo Uzyol e Saçan (2017), no pico de 1727 cm^{-1} , observado apenas no espectro da CB pura, representa a vibração de alongamento do grupo C=O- e pode estar relacionado a presença de impurezas de ésteres ou ácidos. Assim, a ausência deste pico no espectro do NC é justificável, uma vez que este material passou por sucessivas lavagens em solução de ferro, o que possibilitou a retirada dessas impurezas. Já o pico observado em 1638 cm^{-1} está presente em ambos os espectros e pode estar relacionado à vibração de flexão H-O-H das moléculas de água presentes nas amostras. Outros picos avaliados foram os dispostos em 1030 e em 665 cm^{-1} , que provavelmente estão associados, respectivamente, à vibração de estiramento do éter C-O-C e C-O-H do anel de açúcar e à flexão fora do plano da ligação C-OH (GHOZALI; MELIANA; CHALID, 2021; ARSERIM-UÇAR *et al.* 2021).

Em seguida, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) com intuito de acompanhar a degradação dos materiais por perdas de massas em função do aumento da temperatura. Esta técnica permite verificar se o ferro, impregnado na estrutura da CB para produção do NC, influencia na estabilidade térmica do material. Para isso, foram gerados os

gráficos de decomposição térmica e da derivada (dTG) conforme apresentados na Figura 10 a) e b), respectivamente.

Figura 10 – Curvas termogravimétricas da celulose e do nanocompósito: a) decomposição térmica e b) gráfico da derivada.



Fonte: A autora (2022).

De posse da Figura 10 a) e b), percebe-se que os materiais desenvolvidos apresentaram perfis ligeiramente diferentes. Para a CB pura, foram observadas três principais etapas de perdas de massas, atingindo uma massa residual de cerca de 50%. O primeiro estágio de degradação, que ocorreu entre 100 e 150 °C, está relacionada com a evaporação de água adsorvida nas membranas. Já os outros dois, em cerca de 230 e 260 °C, provavelmente são causadas pela degradação da celulose, incluindo a despolimerização, desidratação e decomposição de unidades de glicose e a subsequente formação de resíduos de carbono (XU *et al.* 2022). Ao se analisar as curvas termogravimétricas do NC, nota-se que para este material também houve uma perda acentuada de massa de cerca de 50%, porém em uma única etapa e na temperatura de 318 °C. Este resultado pode ser relacionado a presença de óxidos de ferro na estrutura do NC que proporciona uma maior estabilidade térmica quando comparadas a CB pura. Para se obter resultados mais precisos, foram definidos, a partir da Figura 10, os valores da temperatura de degradação inicial (T_{onset}), temperatura de degradação máxima ($T_{\text{máx}}$), temperatura de degradação final (T_{endset}) das amostras (Tabela 9).

Tabela 9 –Valores de temperatura inicial (*onset*), final (*endset*) e máxima (máx) de degradação para a celulose bacteriana (CB) e o nanocompósito (NC).

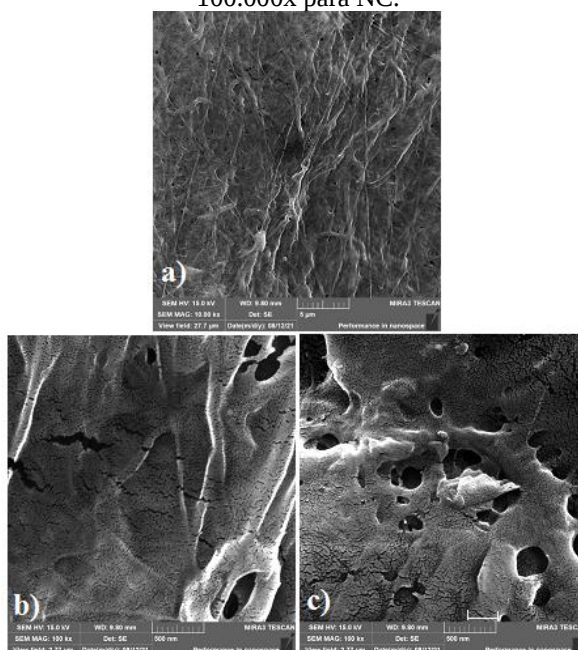
Amostras	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{máx} (°C)
CB	174,57	304,50	265,82
NC de CB/Fe	282,05	345,72	318,65

Fonte: A autora (2022).

De posse dos resultados da Tabela 9, observa-se uma maior estabilidade térmica do nanocompósito de celulose reforçado com o ferro. Isso pode ser comprovado ao se comparar as temperaturas iniciais de degradação (T_{onset}) da CB e do nanocompósito que foram cerca de 174 °C e 282 °C, respectivamente. Além disso, nota-se que a temperatura de degradação máxima do NC é quase 53 °C maior que a da CB pura. Isto confirma que o Fe foi responsável pela estabilidade térmica do material, uma vez que os metais são elementos que já possuem essa característica, podendo transferi-la para o novo material desenvolvido. Resultado semelhante foi obtido por Maruthupandy *et al.* (2021), ao desenvolver um compósito de CB reforçado com magnetita (Fe₃O₄), cuja degradação máxima ocorreu na temperatura em torno de 311°C.

Na sequência, as morfologias das superfícies dos materiais foram analisadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta análise foi realizada nas ampliações de 10.000 e 100.000x para a CB e na ampliação de 100.000x para o NC, como apresentado na Figura 11 (a), b) c)), respectivamente.

Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura com ampliações de: (a) 10.000x e (b) 100.000x para CB; (c) 100.000x para NC.



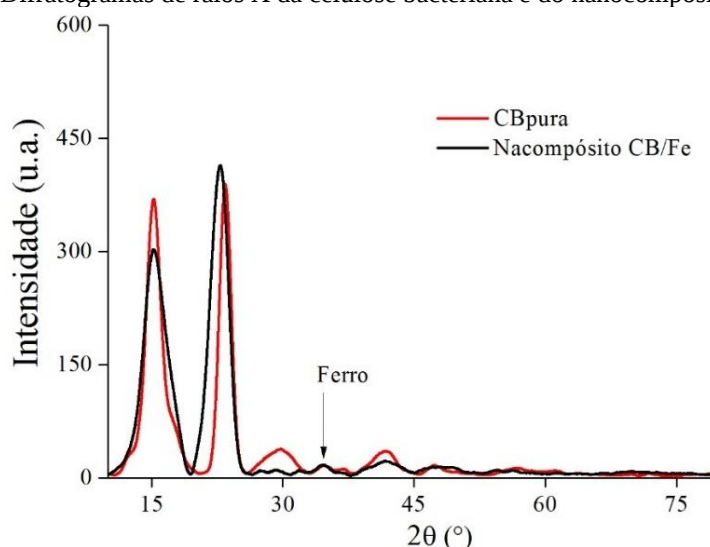
Fonte: A autora (2022).

A partir da Figura 11 a), observa-se que a estrutura da membrana de CB é composta por fibrilas densas que, provavelmente, foram formadas pelo emparelhamento de várias cadeias de celulose unidas por forças de van der Waals (BANG *et al.* 2021). Ao se comparar as morfologias da CB e do NC, Figura 11 b) e c) respectivamente, percebe-se que a segunda estrutura contém uma maior quantidade de poros, cujos diâmetros se apresentam na ordem de nanômetros. Isso pode ser atrelado ao processo de produção do NC, no qual o material é submetido às sucessivas imersões na solução de ferro, que resulta na liberação dos resíduos presos na estrutura, como compostos do meio de cultura e bactérias. No trabalho desenvolvido por Uzyol e Saçan (2017), esta diferença morfológica também foi observada nas estruturas das membranas, produzidas a partir de diferentes fontes de carbono, antes e após o tratamento com NaOH para retirada das células de bactérias que cobriam os poros.

Dessa forma, percebeu-se ainda que essas morfologias estão de acordo com o resultado obtido no item 4.3, no qual o NC produzido pelo método *ex-situ* apresentou melhor eficiência de degradação da mistura de corantes. Isso provavelmente ocorreu devido ao maior número de poros livres, capazes de armazenar uma maior quantidade de Fe na estrutura.

Por fim, as amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X com intuito de comprovar a presença do metal ferro na estrutura do NC, cujos espectros estão expostos na Figura 12.

Figura 12 – Difratomogramas de raios X da celulose bacteriana e do nanocompósito de CB/ Fe.



Fonte: A autora (2022).

A partir da Figura 12, observa-se que ambos difratogramas (CB_{pura} e NC de CB/Fe) apresentam os picos em $2\theta = 14,5$ e $22,6^\circ$ que correspondem ao arquivo cristalográfico de uma celulose-I (FARIA *et al.* 2019). Vasconcellos e Farinas (2018) obtiveram difratogramas

semelhantes ao verificar as propriedades de celuloses bacterianas, as quais foram secas em estufa a 50°C e por liofilização. Ademais, verificou-se também que os difratogramas apresentaram variações nas espessuras das bases de seus picos, típicos de materiais semicristalinos, porém com predominância de bandas mais largas características de materiais amorfos (KHATTAK *et al.* 2021).

Ao analisar os espectros de DRX apresentados não é possível determinar com segurança a presença de ferro nas amostras analisadas. Este fato pode estar associado a pequena concentração do metal na CB e no NC. Contudo, verifica-se um pequeno pico em torno de 35,5°, indicativo da presença de ferro nos materiais analisados. Este dado confirma o resultado obtido pela análise de espectrometria de absorção atômica de chama, conforme descrito no item 4.3, onde foi verificada a presença de cerca de 0,82 mg·L⁻¹ para CB e 2,23 mg·L⁻¹ para o NC.

Arquivos cristalográficos de goethita (ICDD-01-074-2195) e magnetita (ICSD-252266) apresentam um pico em torno de 35, 5 e 36° que se referem a presença de ferro nesses materiais (CAMENAR *et al.* 2018; CHANTHIWONG *et al.* 2020). Camenar *et al.* (2018) relatam que amostras de goethita sintetizadas em pH = 6 apresentaram picos de baixa intensidade na região em torno de 35°. Este pH é semelhante ao das amostras produzidas neste trabalho, o que justifica a baixa intensidade nos espectros em questão.

Após a caracterização dos materiais, passou-se ao estudo de degradação da mistura de corantes têxteis empregando POA heterogêneo. Para tal, o catalisador utilizado foi um NC de CB/Fe.

4.5 TRATAMENTO DA MISTURA DOS CORANTES VIA POA HETEROGÊNEO EMPREGANDO NANOCOMPÓSITO DE CB/Fe

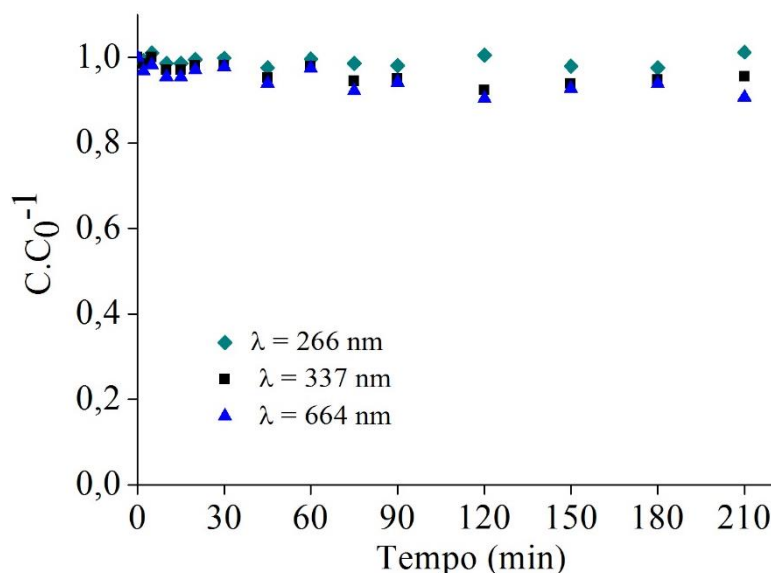
Neste tópico foi avaliado a degradação da mistura de corantes via processo foto-Fenton heterogêneo, utilizando o NC de CB/Fe como catalisador, em diferentes concentrações de H₂O₂. Além disso, foram estudadas as condições para recuperação do NC após o primeiro ciclo de utilização, bem como se houve ou não contributo do processo adsorvivo durante o tratamento da mistura de corantes.

4.5.1 Estudo da adsorção

Sabendo-se que o NC desenvolvido apresenta muitos poros na sua estrutura, e que isto pode contribuir para o fenômeno de adsorção, foi realizado um acompanhamento cinético para

avaliar se há ou não contributo deste processo. Para este estudo, utilizou-se 200 mL da solução de trabalho em contato com o NC, sob ausência de radiação, retirando-se alíquotas da solução ao longo dos 210 min de experimento. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Cinética de adsorção da mistura de corantes no nanocompósito de CB/Fe.



Fonte: A autora (2022).

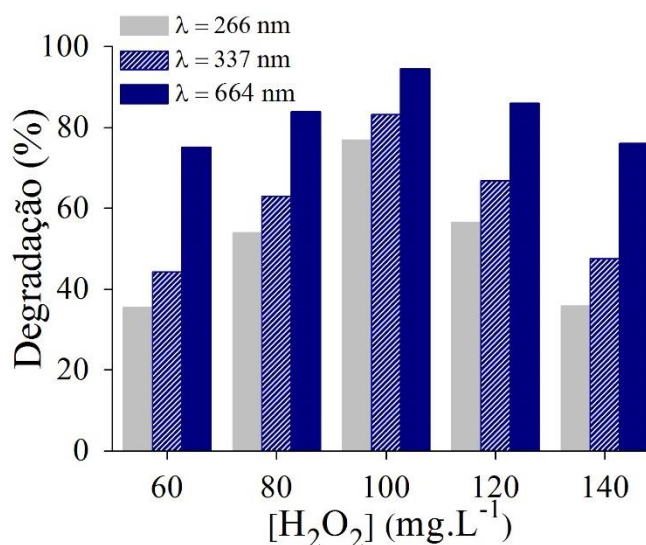
Diante da Figura 13, verifica-se que não houve adsorção significativa da mistura dos corantes têxteis nos λ acompanhados na estrutura do NC. Isto pode ser explicado pelo fato de que os corantes empregados são aniônicos, não apresentando atração eletrostática com os íons de HO^- predominantes na estrutura da CB (ALHUJAILY *et al.* 2020; KALE; POTDAR; GORADE, 2019). Yi e colaboradores (2021) observaram resultados semelhantes ao desenvolverem um nanocompósito, à base de celulose bacteriana e nanofibras de aramida, para serem aplicados na remoção de corantes. Neste estudo, foram utilizados dois corantes, um aniônico e um catiônico, os quais foram removidos 5,42% e 93,46%, respectivamente. Estes resultados corroboram os dados obtidos no presente trabalho, onde o contributo da adsorção pela CB de corantes aniônicos pode ser considerado desprezível.

Em seguida, passou-se a etapa de avaliação dos parâmetros operacionais dos POA. Para tal, primeiramente, estudou-se a influência da concentração de H_2O_2 na degradação da mistura de corantes.

4.5.2 Estudo da influência da concentração de H_2O_2

Para o processo foto-Fenton, avaliou-se a influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na degradação da mistura de corantes. Nestes experimentos, cujos resultados estão apresentados na Figura 14, empregou-se o NC de CB/Fe como catalisador, sob diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$, por 60 min.

Figura 14 – Estudo da influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para degradação da mistura de corantes têxteis.



Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Figura 14, nota-se que as porcentagens de degradação, para todos os λ estudados, crescem à medida que se aumenta a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, atingindo seu máximo em 100 mg.L⁻¹. Esta concentração alcançou valores de degradação de, aproximadamente, 77, 83 e 95% para os λ de 266, 337 e 664 nm, respectivamente. Isto pode ser atrelado ao aumento de radicais $\text{HO}\cdot$ no sistema que favorece a degradação dos contaminantes (ÇALIK; ÇIFÇI, 2022). Contudo, para as concentrações superiores a 100 mg.L⁻¹, percebeu-se uma queda progressiva da eficiência de degradação. Ao se comparar os resultados obtidos nos experimentos utilizando 140 e 100 mg.L⁻¹ de H_2O_2 , foi observado que houve uma redução de cerca de 41, 36 e 18% para os respectivos λ de 266, 337 e 664 nm. Esse comportamento era esperado, uma vez que a adição de H_2O_2 em excesso beneficia a formação de radicais hidroperoxilas ($\text{HO}_2\cdot$), que atuam sequestrando os radicais $\text{HO}\cdot$ (BAGHERZADEH; KAZEMEINI; MAHMOODI, 2021).

Resultados semelhantes foram encontrados por Javanbakht; Mohammadian (2021), em que foi avaliado a eficiência de degradação da mistura dos corantes vermelho direto 80 e azul de metileno via POA. No estudo citado, observou-se que ao elevar a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 0,25 para 0,5

mM, houve um aumento na degradação da mistura de corantes, porém ao passar de 0,5 para 0,75 mM, a eficiência de degradação decaiu de 79 para 75%.

Esse efeito também foi observado no estudo realizado por Shokri (2018), ao empregar o processo sono-foto-Fenton para degradação de derivados fenólicos. O autor notou que o aumento da $[H_2O_2]$ de 250 a 500 $mg \cdot L^{-1}$ contribuiu para uma maior remoção da demanda química de oxigênio (DQO) do sistema. Entretanto, ao passar de 500 para 750 $mg \cdot L^{-1}$ houve uma diminuição na porcentagem de remoção da DQO. Os dados do presente trabalho, assim como os encontrados na literatura mostram a importância de realizar um estudo variando a concentração de peróxido de hidrogênio adicionado ao meio; para que se possa trabalhar com o valor ótimo, sem que haja excessos ou não se otimize a eficiência do tratamento.

Em seguida, foi verificada a possibilidade de recuperação do NC de CB/Fe para seu posterior reúso.

4.5.3 Recuperação do nanocompósito de CB/Fe

Diante dos resultados obtidos, passou-se para etapa de recuperação do NC produzido, em que foi verificada a eficiência de degradação do referido material, após seu primeiro uso. A princípio, avaliou-se a variação da degradação, entre o segundo e o primeiro ciclo de uso, sem a reposição dos íons de Fe no NC. Em seguida, analisou-se esta variação após o material ser reimerso na solução de sulfato ferroso, durante 120 min, por diferentes quantidades de vezes (0, 1, 2, 3 e 4). Os resultados deste estudo estão apresentados na Tabela 10, os quais foram conduzidos via processo foto-Fenton, com a adição de 100 $mg \cdot L^{-1}$ de H_2O_2 , por 120 min.

Tabela 10– Variação da porcentagem de degradação entre o segundo e o primeiro ciclo de uso do NC.

Quantidades de reimmersões	Variação da degradação (%)		
	$\lambda=266 \text{ nm}$	$\lambda=337 \text{ nm}$	$\lambda=664 \text{ nm}$
0x	-45,74	-41,56	-17,30
1x	-21,61	-11,94	-3,80
2x	-12,09	-6,13	-1,24
3x	+2,71	+4,30	+2,78
4x	+3,97	+4,49	+2,38

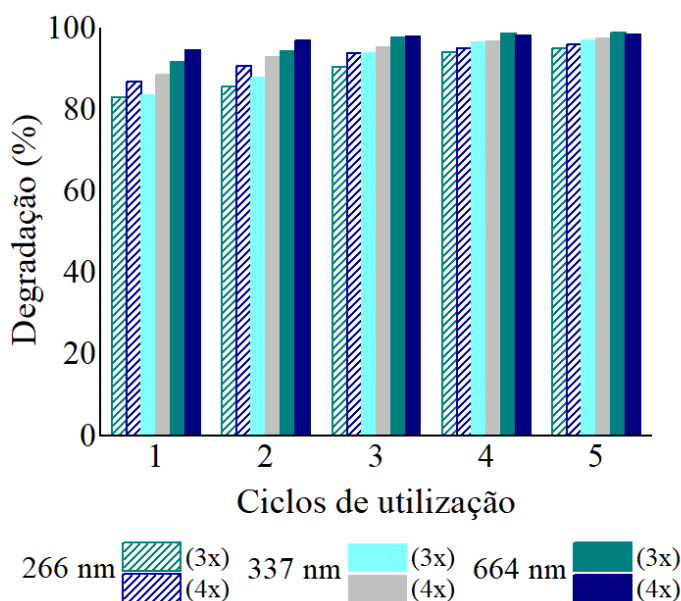
Fonte: A autora (2022).

Os resultados apresentados na Tabela 10, relacionados as menores quantidades de reimersão (0, 1 e 2x), apresentaram uma diminuição da eficiência de degradação entre o segundo ciclo e o primeiro de utilização. Já os dois últimos ensaios (3 e 4x) obtiveram um aumento de degradação entre os mesmos ciclos analisados. Isto mostra que só a partir da terceira reimersão foi possível adicionar uma quantidade de ferro suficiente para que o NC possa continuar sendo usado como catalisador no processo foto-Fenton.

Além disso, é possível constatar que a reutilização do NC, sem a reposição dos íons de Fe, apresentou uma queda acentuada na eficiência entre o segundo e o primeiro ciclo de uso. Esse resultado, provavelmente, está relacionado ao fato de que parte do ferro absorvido pela estrutura do NC, pode ter sido transferido para solução de corantes devido a diferença de concentração deste metal entre os meios. Assim, visando a comprovação desse fato, avaliou-se a quantidade de Fe residual, liberados na solução, após a primeira utilização do NC. Esta determinação foi realizada através de espectrometria de absorção atômica de chama, amostras em triplicata, cujo resultado obtido foi de $0,45 \pm 0,13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe residual, liberados por cada NC, em média. Diante disso, comprova-se que a degradação da mistura de corantes ocorre tanto pelo processo foto-Fenton heterogêneo quanto pelo homogêneo, ou seja, através dos íons presentes na superfície do NC e de íons liberados para a solução.

Diante do exposto, prosseguiu-se o estudo da eficiência de degradação do material com as quantidades de imersões que apresentaram resultados satisfatórios (3 e 4x). Os dados obtidos para até 5 ciclos de utilização de cada NC estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Estudo de recuperação do nanocompósito de CB/Fe.



Fonte: A autora (2022).

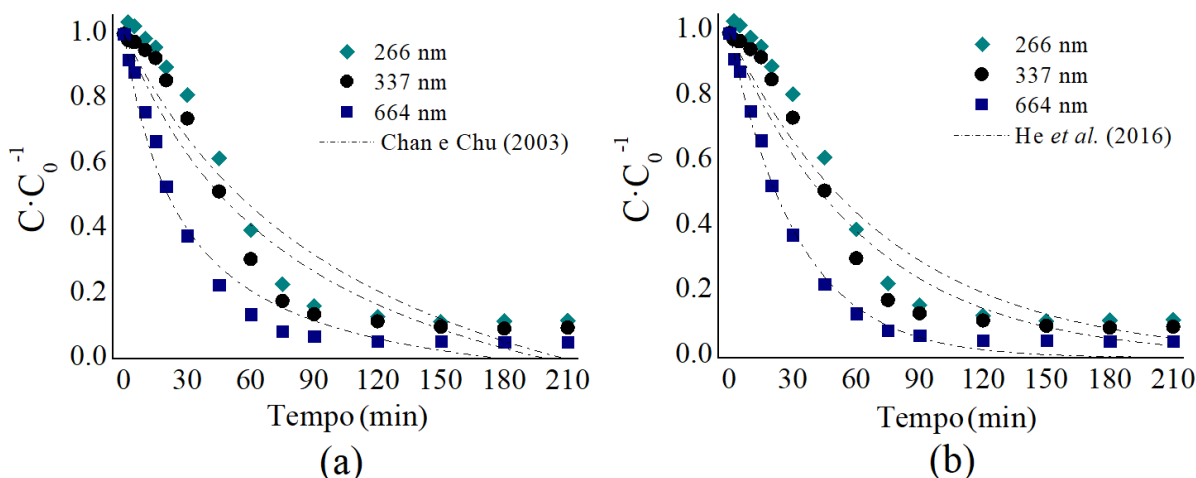
A partir da Figura 15, é possível observar que as eficiências dos dois nanocompósitos no processo de degradação da mistura de corantes têxteis aumentam à medida que são utilizados e reimpregnados com o referido metal. Assim, infere-se que a quantidade de ferro liberada para a solução em cada ciclo de utilização é menor que a quantidade absorvida durante a imersão de 3 e 4x na solução de ferro. Isso pode ser comprovado calculando-se a diferença entre a concentração total de ferro presente no nanocompósito de CB/Fe ($2,23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), quantificado conforme descrito no item 4.3, e o ferro residual liberado na solução pós-tratamento ($0,45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Assim, a [Fe] restante na estrutura, após o primeiro uso, foi de $1,78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, ao se analisar o último ciclo, percebe-se que as diferenças de degradação obtidas para os NC reimersos (3 e 4x) foram de, aproximadamente, 1,0; 0,4 e 0,4% para os respectivos λ de 266, 337 e 664 nm, os quais atingiram a máxima de 95, 97 e 99%, nesta ordem. Estes resultados reforçam que há a possibilidade de recuperar a estrutura do NC, para posterior aplicação, evitando assim o custo de produção da CB.

Na sequência, foi realizado o acompanhamento da cinética de degradação da mistura de corantes, cujos dados foram posteriormente ajustados a diferentes modelos cinéticos disponíveis na literatura.

4.6 ACOMPANHAMENTO CINÉTICO

Após a otimização dos parâmetros, monitorou-se a cinética reacional do processo foto-Fenton, utilizando a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e o NC de CB/Fe (imerso por 4x na solução de ferro) como catalisador, por 210 min. Em seguida, os dados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de Chan e Chu (2003) e He *et al.* (2016), conforme apresentados na Figura 16 a) e b), respectivamente.

Figura 16 – Ajuste cinético aos modelos a) Chan e Chu (2003) e b) He et al. (2016).
Condições: V = 200 mL de solução da mistura de corantes, pH = 3, NC de CB/Fe e [H₂O₂] = 100 mg·L⁻¹, T = 31 ± 1°C, p = 1 atm.



Fonte: A autora (2022).

A partir da Figura 16 a) e b), é possível observar que, para todos os λ estudados, a taxa de decaimento é mais acentuada nos primeiros 75 min de experimento. Atrelado a isso, nota-se, também, que o sistema atinge o equilíbrio de reação após cerca de 120 min, apresentando uma degradação máxima de, aproximadamente, 88, 90 e 95% para os respectivos λ de 266, 337 e 664 nm. Ainda analisando a Figura 16 a) e b), é possível verificar que os dados experimentais foram bem ajustados aos modelos cinéticos avaliados, cujos resultados dos parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão linear para os modelos propostos.

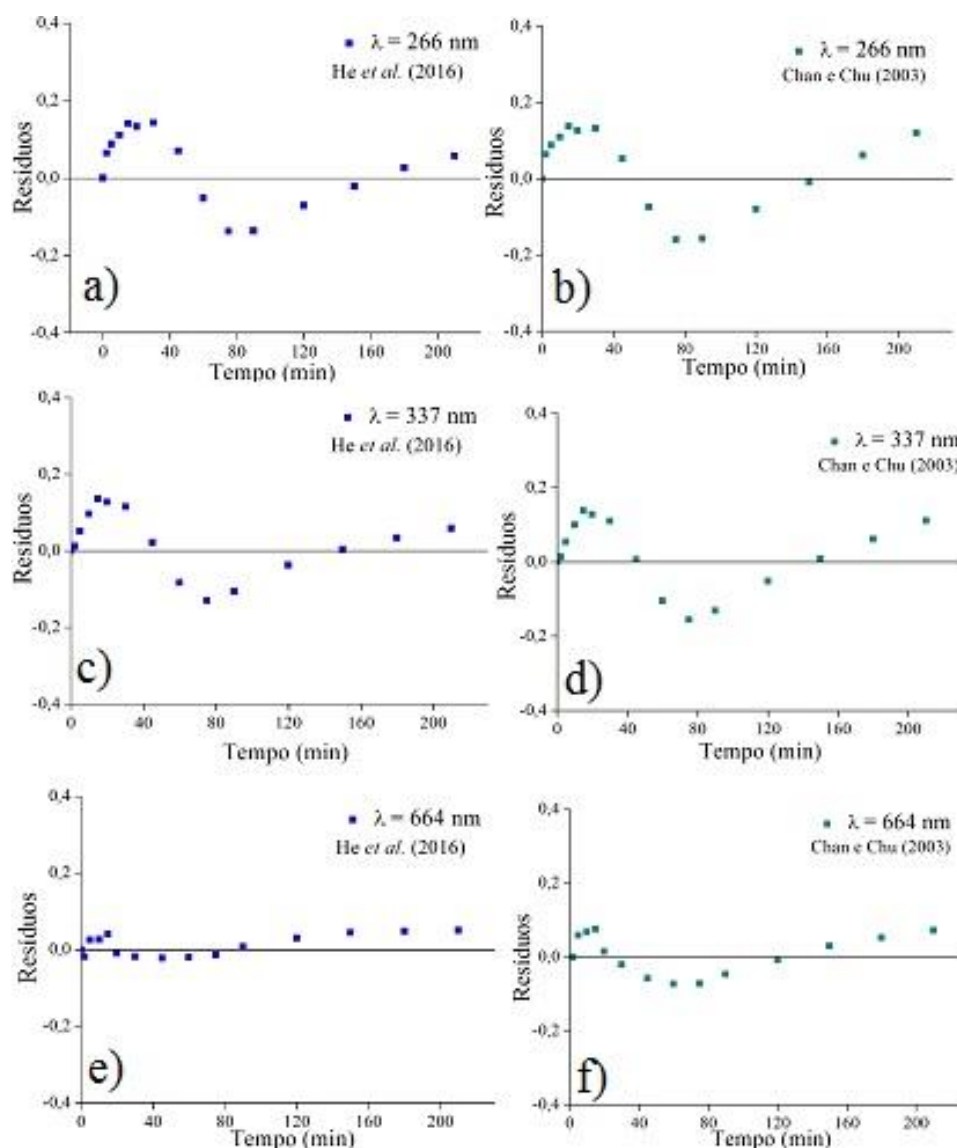
Modelos	Parâmetros	$\lambda = 266 \text{ nm}$	$\lambda = 337 \text{ nm}$	$\lambda = 664 \text{ nm}$
Chan e Chu (2003)	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,013 \pm 0,003$	$0,017 \pm 0,003$	$0,042 \pm 0,004$
	$1/\sigma$	$0,64 \pm 0,13$	$0,70 \pm 0,10$	$0,87 \pm 0,04$
	R^2	0,92	0,94	0,98
He et al. (2016)	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,013 \pm 0,001$	$0,016 \pm 0,001$	$0,031 \pm 0,001$
	R^2	0,94	0,95	0,99

Fonte: A autora (2022).

Diante da Tabela 11, é possível observar que os dados obtidos na cinética de degradação apresentaram bons ajustes aos dois modelos utilizados. Percebe-se ainda que os parâmetros cinéticos, taxa de oxidação ($1/\rho$) do modelo de Chan e Chu e taxa da reação de pseudo-primeira ordem (k) do modelo de He et al., apresentaram valores bem semelhantes; mostrando que o tratamento proposto segue um modelo de pseudo primeira ordem. Para o λ de 266 nm, referente aos grupos aromáticos, a taxa de reação foi mais lenta que a taxa dos grupos cromóforos,

representadas pelos λ de 337 e 664 nm; fato esperado visto que as ligações dos anéis aromáticos são mais difíceis de serem quebradas. Observa-se ainda que todos os valores de R^2 obtidos para o acompanhamento da degradação dos grupamentos nos λ monitorados foram $\geq 0,92$ para os modelos testados. Contudo, para que se pudesse avaliar mais detalhadamente os dois modelos cinéticos testados, foram gerados os gráficos dos resíduos, os quais estão dispostos na Figura 17.

Figura 17 – Distribuição dos resíduos dos ajustes aos modelos de He *et al.* (2016), para os λ de a) 266 nm, c) 337 nm e e) 664 nm, e Chan e Chu (2003) para os λ de b) 266 nm, d) 337 nm e f) 664 nm.



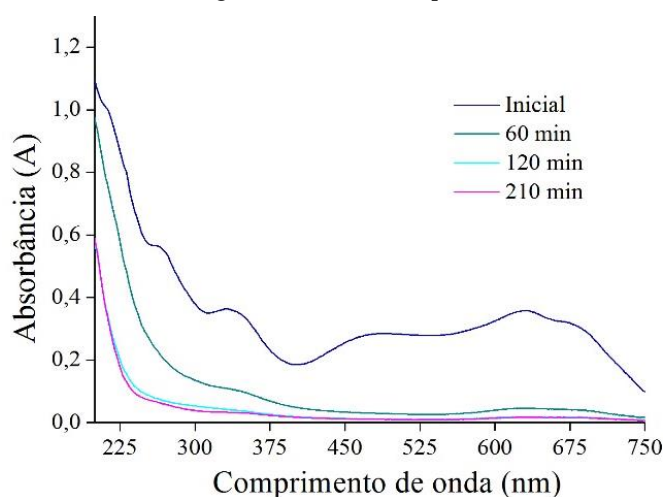
Fonte: A autora (2022).

Analisando a Figura 17, onde estão dispostos os gráficos dos resíduos deixados pelos modelos de He *et al.* e Chan e Chu, nota-se que há uma distribuição aleatória dos dados, confirmando assim o bom ajuste conforme mencionado por Barros Neto, Scarminio e Bruns

(2010). Realizando uma análise comparativa entre os dois modelos, pode-se afirmar ainda que o modelo de He et al. (2016) gerou uma menor quantidade de resíduos que o modelo de Chan e Chu (2003) no que diz respeito a cinética de degradação do grupamento cromóforo.

Ao longo da cinética reacional, acompanhou-se ainda a degradação da mistura de corantes em estudo através de varredura espectral na faixa de comprimento de onda de 200 a 750 nm. Esta análise foi feita para avaliar se durante o tratamento existiu a formação de novos picos, provenientes de intermediários. Os espectros de UV/Vis, em diferentes tempos da cinética reacional, estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Espectros de UV/Vis da solução contendo a mistura de corantes têxteis em diferentes tempos da cinética degradação. Condições: V = 200 mL de solução da mistura de corantes, pH = 3, NC de CB/Fe e $[H_2O_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 31 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$.



Fonte: A autora (2022).

Diante dos espectros apresentados na Figura 18, é possível constatar que não houve a formação de novos picos, durante os tempos analisados. Ademais, observa-se que na faixa de comprimento de onda superior a 400 nm praticamente todos os picos desaparecem nos primeiros 60 min de reação. Por fim, observa-se que a degradação dos grupamentos aromáticos é mais lenta e não se completa no período de tempo analisado.

Para finalizar o estudo cinético, ao seu término verificou-se a $[H_2O_2]$ residual, seguindo a metodologia descrita por Santana *et al.* (2021), utilizando o íon metavanadato como precursor. A concentração obtida foi de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indicando que a maior parte do reagente (99,5%) foi consumida ao longo do tratamento. Em seguida, foi investigada a toxicidade da solução de corantes antes e após emprego do processo foto-Fenton. Para tal, foram utilizados dois grupos de organismos.

4.7 ANÁLISE DA TOXICIDADE

Sabendo-se que durante o processo foto-Fenton pode haver a formação de subprodutos tóxicos, sobretudo na faixa de comprimento de onda dos grupamentos aromáticos, foi avaliada a toxicidade da solução de trabalho antes e após o tratamento frente a diferentes organismos. Primeiramente, realizou-se os testes com sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*). Nestes experimentos, foram analisados o crescimento radicular e a germinação, dos organismos citados, ao serem expostos à água destilada (controle negativo), às soluções antes (SAT) e pós-tratamento (SPT). Os resultados obtidos para os índices de germinação (IG) e de crescimento radicular (ICR) estão apresentados na Tabela 12. Vale ressaltar que para o controle positivo (ácido bórico) não houve germinação das sementes analisadas.

Tabela 12 – Índices de germinação e de crescimento radicular, dos diferentes organismos, para as amostras de controle negativo, antes (SAT) e pós (SPT) tratamento.

Amostras	Agrião (<i>Nasturtium officinale</i>)		Cenoura (<i>Daucus carota subsp. Sativus</i>)		Tomilho (<i>Thymus vulgaris</i>)	
	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle	100,00	1,00	100,00	1,00	100,00	1,00
SAT	52,63	0,60	54,22	0,58	77,78	0,78
SPT	70,55	0,82	57,23	0,59	91,63	0,83

* SAT = Solução antes do tratamento; SPT = Solução pós-tratamento.

Fonte: A autora (2022).

A partir da Tabela 12, é possível observar que os índices de germinação e de crescimento radicular apresentaram menores valores para a SAT e SPT, em relação ao controle negativo, para todas as espécies de sementes. Logo, estes resultados sugerem que a solução da mistura de corantes inicial apresenta toxicidade, assim como após seu tratamento via processo foto-Fenton. Todavia, ao se comparar os valores de IG e ICR das sementes expostas à SPT e à SAT, percebe-se que o tratamento utilizado proporcionou melhores condições de crescimento e germinação para as espécies analisadas, diminuindo o potencial tóxico da solução estudada. Além disso, segundo Young e colaboradores (2012), os valores de ICR podem ser classificados em três categorias, de acordo com os efeitos de toxicidade observados. São elas: a inibição do alongamento da raiz ($0 < \text{ICR} < 0,8$), sem efeitos significativos ($0,8 < \text{ICR} < 1,2$) e estimulação do alongamento da raiz ($\text{ICR} > 1,2$). Diante disso, observa-se que para a mistura de corantes

antes do tratamento houve a inibição do alongamento da raiz para todas as espécies analisadas, enquanto após o tratamento as sementes de agrião e tomilho não apresentaram efeitos significativos. Desse modo, pode-se afirmar que apenas a semente de cenoura foi sensível ao tratamento empregado.

No trabalho desenvolvido por Nascimento e colaboradores (2018), foi analisada a toxicidade do processo foto-Fenton empregado para degradação do corante cinza reativo BF-2R (corante obtido através da mistura dos corantes amarelo reativo 145, laranja reativo 122 e preto reativo 5). Os autores observaram que as amostras pós-tratamento não eram tóxicas para as espécies de sementes *Portulaca grandiflora* (onze-horas) e *Albahaca sabory* (manjerição). Já para a *Lactuca sativa* (alface) houve inibição de crescimento.

Seguindo a avaliação dos efeitos de toxicidade em diferentes organismos, foram realizados testes com as bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*, sendo estas expostas às soluções antes e pós-tratamento. Assim, analisou-se as porcentagens de crescimentos dos microrganismos inoculados, a partir da densidade óptica a 600 nm (DO600), cujos resultados estão apresentados na Tabela 13. Para esses testes foram utilizados água estéril como controle negativo.

Tabela 13 – Resultados da DO600 média e do percentual de crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*.

Amostra	<i>Escherichia coli</i>		<i>Salmonella enteritidis</i>	
	Média DO600 $\pm \sigma$	Crescimento (%)	Média DO600 $\pm \sigma$	Crescimento (%)
Controle	0,262 $\pm$ 0,011	100,00	0,238 $\pm$ 0,007	100,00
SAT	0,218 $\pm$ 0,003	83,01	0,169 $\pm$ 0,021	70,79
SPT	0,220 $\pm$ 0,004	83,96	0,1725 $\pm$ 0,012	72,47

* SAT = Solução antes do tratamento; SPT = Solução pós-tratamento.

Fonte: A autora (2022).

Diante dos resultados da Tabela 13, verifica-se que as amostras antes e após o tratamento, via processo foto-Fenton, inibiram o crescimento de ambas as bactérias, uma vez que apresentaram valores inferiores aos obtidos pelo controle negativo (água). Porém, diferentemente dos ensaios com as sementes, não foi observado uma diferença significativa entre o crescimento dos microrganismos expostos a SAT e a SPT. Constatando-se, assim, que as reações de oxidação do processo foto-Fenton não produziram subprodutos intermediários que interferissem no desenvolvimento das bactérias estudadas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta seção apresenta as conclusões dos estudos desenvolvidos no presente trabalho, bem como as sugestões para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, foi possível concluir que dentre os processos homogêneos avaliados, o sistema foto-Fenton/*sunlight*, foi o mais eficiente para promover a degradação da solução aquosa contendo a mistura dos corantes, preto direto 22 e azul reativo 21.

A análise da produtividade e do custo de produção da celulose bacteriana, mostrou que é possível utilizar um meio de cultura alternativo (meio salino) para produção de nanocompósitos reforçados com íons de ferro. Assim, observou-se que o meio alternativo de sais empregado apresentou menor custo de produção, quando comparado ao meio HS, com boa produtividade. Em seguida, foram produzidos diferentes tipos de nanocompósitos à base de celulose bacteriana e íons de Fe, pelos métodos *ex-situ* e *in-situ*, com intuito de verificar se estes possuíam características fotocatalíticas para degradar a mistura de corantes. Dessa forma, observou-se que os nanocompósitos desenvolvidos pelo método *ex-situ* apresentaram melhores eficiências catalíticas que conduziram a maiores degradações ao serem imersos 4 vezes na solução de sulfato ferroso.

De posse destes resultados, determinou-se, através da análise de espectrometria de absorção atômica de chama, a quantidade de ferro presente na estrutura da CB e do NC de CB/Fe que apresentou melhor atividade fotocatalítica. Além disso, ao serem caracterizados, observou-se que a adição de ferro na estrutura do NC aumentou a estabilidade térmica do material, em relação à CB. Percebeu-se, também, que as morfologias das superfícies eram diferentes devido ao processo de obtenção do NC.

Ao aplicar o NC de CB/Fe como catalisador no processo de degradação da mistura de corantes têxteis via processo foto-Fenton heterogêneo, verificou-se que não houve contributo de adsorção dos contaminantes na estrutura do material. Em seguida, foi determinada a melhor concentração de agente oxidante (H_2O_2) para a degradação dessa mistura, empregando o processo foto-Fenton heterogêneo.

Ao longo do estudo, verificou-se que há uma diminuição na eficiência de degradação da mistura de corantes ao reutilizar o NC de CB/Fe, sem a reposição dos íons de ferro. A partir

disso, foi verificado que é necessário reimmergir o NC no mínimo 3 vezes na solução de sulfato ferroso por 2 h, entre os ciclos de utilização, para manter sua eficiência catalítica no processo de degradação dos contaminantes em estudo.

Ademais, notou-se que os dados obtidos durante o acompanhamento cinético foram bem ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem de Chan e Chu (2003) e He *et al.* (2016). Entretanto, este último apresentou menos resíduos que o primeiro modelo. Ao final da cinética de degradação, evidenciou-se uma baixa concentração de H₂O₂ residual, indicando que este reagente não foi posto em excesso.

Ao término da cinética reacional foi observado que o tratamento da mistura de corantes, empregando o NC de CB/Fe como catalisador, diminuiu os níveis de toxicidade para as espécies de sementes agrião e tomilho. Contudo, não foram observadas diferenças significativas entre a toxicidade antes e após o tratamento para os microrganismos *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*.

Por fim, pode-se afirmar que o uso de NC de CB/Fe como catalisador do processo foto-Fenton empregando radiação *sunlight* é promissor dada a possibilidade de reutilização da estrutura do material por pelo menos 5 ciclos.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar os NC de CB/Fe no tratamento via POA em amostras de efluentes têxteis;
- Verificar o uso dos NC de CB/Fe para catalisar diferentes tipos de POA frente a outros contaminantes, como: fármacos, compostos fenólicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, hormônios, defensores agrícolas e plastificantes;
- Realizar um *scale-up* tanto para a produção do NC de CB/Fe como para o tratamento de amostras contendo os corantes em estudo;
- Produzir diferentes NC utilizando outras fontes de ferro.

REFERÊNCIAS

- AHMED, Y.; LU, J.; YUAN, Z.; BOND, P. L.; GUO, J. Efficient inactivation of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes by photo-Fenton process under visible LED light and neutral pH. **Water Research**, v.179, 115878, 2020.
- ALBUQUERQUE, R. M. B.; MEIRA, H. M.; SILVA, I. D. L.; SILVA, C. J. G.; ALMEIDA, F. C. G.; AMORIM, J. D. P.; VINHAS, G. M.; COSTA, A. F. S.; SARUBBO, L. A. Production of a bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) blend activated with clove essential oil for food packaging. **Polymers & polymer composites**, v. 1, p.259-270, 2020.
- ALHUJAILY, A.; YU, H.; ZHANG, X.; MA, F. Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using spent mushroom waste. **Applied Water Science**, v. 10, n.183, 2020.
- AMORIM, J. D. P.; COSTA, A. F. S.; GALDINO, C. J. S.; SANTOS, E. M. S.; SARUBBO, L. A. Bacterial cellulose production using fruit residues as substrate to industrial application. **Chemical Engineering Transactions**, v.74, p.1165-1170, 2019.
- ARSERIM-UÇAR, D. K.; KOREL, F.; LIU, L. S.; YAM, K. L. Characterization of bacterial cellulose nanocrystals: Effect of acid treatments and neutralization. **Food Chemistry**, v.336, 127597, 2021.
- ARSHAD, R.; BOKHARI, T. H.; JAVED, T.; BHATTI, I. A.; RASHEED, S.; IQBAL, M.; NAZIR, A.; NAZ, S.; KHAN, M. I.; KHOSA, M. K. K.; IQBAL, M.; ZIA-UR-REHMAN, M. Degradation product distribution of Reactive Red-147 dye treated by UV/H₂O₂/TiO₂ advanced oxidation process. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9., p. 3168-3178, 2020.
- ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced Oxidation Processes for In-situ production of Hydrogen peroxide/Hydroxyl radical for Textile Wastewater Treatment: A Review. **Journal of Cleaner Production**, v.87, p. 826-838, 2014.
- BAGHERZADEH, S. B.; KAZEMEINI, M.; MAHMOODI, N. M. Preparation of novel and highly active magnetic ternary structures (metal-organic framework/cobalt ferrite/graphene oxide) for effective visible-light-driven photocatalytic and photo-Fenton-like degradation of organic contaminants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.602, p. 73-94, 2021.
- BANG, W. Y.; ADEDEJI, O. E.; KANG, H. J.; KANG, M. D.; YANG, J.; LIM, Y. W.; JUNG, Y. H. Influence of cellulose nanocrystal addition on the production and characterization of bacterial nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.193, p.269-275, 2021.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- BASU, A.; VADANAN, S.V.; LIM, S. Rational design of a scalable bioprocess platform for bacterial cellulose production. **Carbohydrate Polymers**, v.207, p. 684-693, 2018.

BEEKMANN, U.; SCHMÖLZ, L.; LORKOWSKI, S.; WERZ, O.; THAMM, J.; FISCHER, D.; KRALISCH, D. Process control and scale-up of modified bacterial cellulose production for tailor-made anti-inflammatory drug delivery systems. **Carbohydrate Polymers**, v.236, 116062, 2020.

BENTES, V. L. I.; NOBRE, F. X.; BARROS, I. C. L.; COUCEIRO, P.R. C. Composite of iron phosphate-supported carbon from the açai (*Euterpe oleracea*) as a solid catalyst for photo-Fenton reactions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, 100520, 2021.

BRILLAS, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, v.250, 126198, 2020.

BULGARIU, L.; ESCUDERO, L. B.; BELLO, O. S.; IQBAL, M.; NISAR, J.; ADEGOKE, K. A.; ALAKHRAS, F.; KORNAROS, M.; ANASTOPOULOS, I. The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v.276, p.728-747, 2019.

BUSCIO, V.; LOPEZ-GRIMAU, V.; ALVAREZ, M.D.; GUTIERREZ-BOUZAN, C. Reducing the environmental impact of textile industry by reusing residual salts and water: ECUVal system. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p.161-170, 2019.

CAI, Z.; SUN, Y.; LIU, W.; PAN, F.; SUN, P.; FU, J. An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 15882-15904. 2017.

ÇALIK, Ç.; ÇİFÇİ, D. İ. Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 304, 114234, 2022.

CALLISTER, William D. Jr. Ciências e engenharia de materiais: uma introdução. 7th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p. ISBN: 978-85-216-1595-8.

CAMENAR, E. L.; BACH, M. A.; CARVALHO JR., R. M.; MARANGONI, R.; ZATTA, L. Synthesis and characterization of mixed Fe(III):Al hydroxides and oxides with potential application as pigments obtained from the mixture of goethite and boehmite gels. **Cerâmica**, v.64, p.331-340, 2018.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v.51, p.305–311, 2003.

CHANTHIWONG, M.; MONGKOLTHANARUK, W.; EICHHORN, S.; PINITSOONTORN, S. Controlling the processing of co-precipitated magnetic bacterial cellulose/iron oxide nanocomposites. **Materials & Design**, v.196, 109148, 2020.

CHARAMBA, L.V.C.; SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; CHARAMBA, B. V. C.; MOURA, M. C.; COELHO, L. C. B. B.; OLIVEIRA, J. G. C.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Application of the advanced oxidative process on the degradation of the green leaf and purple açai food dyes with kinetic monitoring and artificial neural network modelling. **Water Science & Technology**, v.78, p. 1094-1103, 2018.

CHÁVEZ-PACHECO, J. L.; MARTÍNEZ-YEE, S.; CONTRERAS-ZENTELLA, M.; ESCAMILLA-MARVÁN, E. Celulosa Bacteriana en *Gluconacetobacter xylinum*: Biosíntesis y Aplicaciones. **Revista Especializada en Ciencias QuímicoBiológicas**, v. 7, p. 18-25, 2004.

CHEN, X.; CUI, J.; XU, X.; SUN, B.; ZHANG, L.; DONG, W.; CHEN, C.; SUN, D. Bacterial cellulose/attapulgit magnetic composites as an efficient adsorbent for heavy metal ions and dye treatment. **Carbohydrate Polymers**, v.229, 115512, 2019.

CONTE, L.O.; SCHENONE, A. V.; GIMENEZ, B. N.; ALFANO, O. M. Photo-Fenton degradation of a herbicide (2,4-D) in groundwater for conditions of natural pH and presence of inorganic anions. **Journal of Hazardous Materials**, v.372, p. 113-120, 2018.

DAL'ACQUA, N.; FARIA, A. C. R.; VEBBER, M. C.; BARUD, H. S.; GIOVANELA, M.; MACHADO, G.; CRESPO, J. S. Hydrogen photocatalytic production from the self-assembled films of PAH/PAA/TiO₂ supported on bacterial cellulose membranes. **International journal of hydrogen energy**. v.43, n 33, p. 15794-15806, 2018.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOL, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p.10-40, 2016.]

DEHGHANI, M.; SHAHSAVANI, S.; JAMSHIDI, F.; SHAMSEDINI, N. Comparison the efficiency of Fenton and Photo-Fenton processes for the removal of Reactive red 198 Dye from the aqueous solution. **Iranian Journal of Health, Safety and Environment**, v.6, p.1336-1342, 2020.

DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a Solar Photo-Fenton Reaction by using Ferrioxalate Complexes for the Treatment of a Synthetic Cotton-Textile Dyeing Wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.277, p.86-96, 2015.

ELETTA, O. A. A.; AJAYI, O. A.; OGUNLEYE, O. O.; AKPAN, I. C. Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcinated eggshells: Equilibrium and optimisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, p. 1367-1375, 2016.

ESA, F.; TASIRIN, S. M.; RAHMAN, N. A. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v.2, p.133-119, 2014.

FAN, L.; XIE, J.; ZHANG, Z.; ZHENG, Y.; YAO, D.; LI, T. Magnetically recoverable Fe₃O₄@polydopamine nanocomposite as an excellent co-catalyst for Fe³⁺ reduction in advanced oxidation processes. **Journal of environmental sciences**, v. 92, p.69-78, 2020.

FAREED, A.; HUSSAIN, A.; NAWAZ, M.; IMRAN, M.; ALI, Z.; HAQ, S. U. The impact of prolonged use and oxidative degradation of Atrazine by Fenton and photo-Fenton processes. **Environmental Technology & Innovation**, v.24, 101840, 2021.

FARIA, M.; VILELA, C.; MOHAMMADKAZEMI, F.; SILVESTRE, A. J. D.; FREIRE, C. S.R.; CORDEIRO, N. Poly(glycidyl methacrylate)/bacterial cellulose nanocomposites:

Preparation, characterization and post-modification. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.127, p.618-627, 2019.

FERNANDES, I. A. A.; PEDRO, A. C.; RIBEIRO, V. R.; BORTOLINI, D. G.; OZAKI, M. S. C.; MACIEL, G. M.; HAMINIUK, C. W. I. Bacterial cellulose: From production optimization to new applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.164, p.2598-2611, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.255.

FOGLER, Scott H. **Elementos de engenharias das reações químicas**. 4th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 853p.

GANIYU, S. O.; SABLE, S.; EL-DIN, M. G. Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, 132492, 2022

GAYATHRI, G.; SRINIKETHAN, G. Bacterial cellulose production by *K. saccharivorans* BC1 strain using crude distillery effluent as cheap and cost-effective nutrient medium. **International journal of biological macromolecules**, v.138, 2019.

GARBA, Z. N.; LAWAN, I.; ZHOU, W.; ZHANG, M.; WANG, L.; YUAN, Z. Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals-A review. **Science of the Total Environment**, v.717, 135070, 2019.

GARCIA-SEGURA, S.; BELLOTINDOS, L. M.; HUANG, Y.; BRILLAS, E.; LU, M. Fluidized-bed Fenton process as alternative wastewater treatment technology—A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 67, p.211-225, 2016.

GHIME, D.; GHOSH, P. Heterogeneous Fenton degradation of oxalic acid by using silica supported iron catalysts prepared from raw rice husk. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p.156-163, 2017.

GHOZALI, M.; MELIANA, Y.; CHALID, M. Synthesis and characterization of bacterial cellulose by *Acetobacter xylinum* using liquid tapioca waste. **Materials today proceedings**, v. 44, p.2131-2134, 2021.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A. Optimization of solar-driven photo-electro-Fenton process for the treatment of textile industrial wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v.24, p.49-55, 2018.

GOMES, F. P.; SILVA, N. H. C. S.; TROVATTI, E.; SERAFIM, L. S.; DUARTE, M. F.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P.; FREIRE, C. S. R. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter sacchari* using dry olive mill residue. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p.205–211, 2013.

GOROZABEL-MENDONZA, M. L.; FILHO, O. A. E.; ZAMBRANO-INTRIAGO, L. A.; BAQUERIZO-CRESPO, R. J.; GILER-MOLINA, J. M.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M. Degradation of Blue 1 and Yellow 6 Dyes in Binary Mixture Using Photo-Fenton/Sunlight System: Optimization by Factorial Designs. **Water Air Soil Pollution**, v.232, n.500, 2021.

GOU, Y.; PENG, L.; XU, H.; LI, S.; LIU, C.; WU, X.; SONG, S.; YANG, C.; SONG, K.; XU, Y. Insights into the degradation mechanisms and pathways of cephalixin during homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 285, 131417, 2021.

GRASSI, P.; DRUMM, F. C.; GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; FOLETTO, E.L.; DOTTO, G. L.; JAHN, S. L. Water treatment plant sludge as iron source to catalyze a heterogeneous photo-Fenton reaction. **Environmental Technology & Innovation**, v.17, 100544, 2019.

GÜRSSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞ, K.; GÜRSSES, M. S. Dyes and Pigments. Sharma, S.K. (ed). **SpringerBriefs in Molecular Science**. 2016. ISBN 978-3-319-33892-7

HAN, C. H.; PARK, H. D.; KIM, S. B.; YARGEAU, V.; CHOI, J. W.; LEE, S. H.; PARK, J. A. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v.172, 115514, 2020.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v.39, p. 97-109, 2016.

HESTRIN, S.; SCHARAM, M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. 2. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose, **Biochemical Journal**, v.58, n. 2, pp. 345-352, 1957.

HITAM, C. N. C.; JALIL, A. A. A review on exploration of Fe_2O_3 photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. **Journal of Environmental Management**, v.258, 110050, 2020.

HU, Y.; CHEN, C.; YANG, L.; CUI, J.; HAO, Q.; SUN, D. Handy purifier based on bacterial cellulose and Ca-montmorillonite composites for efficient removal of dyes and antibiotics. **Carbohydrate Polymers**, v.222, 115017, 2019.

INNOCENZI, V.; PRISCIANDARO, M.; CENTOFANTI, M.; VEGLIÒ, F. Comparison of performances of hydrodynamic cavitation in combined treatments based on hybrid induced advanced Fenton process for degradation of azo-dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, 103171, 2019.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos. Rev. 04, 2011. 20 p.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; DADA, O. A.; OLUYORI, A. P.; OLATUNJI, G. A.; FANAWOPO, O. F.; OREOFE, T. A.; ABODUNRIN, T. O. Novel acid treated biomass: Applications in Cu^{2+} , scavenging, Rhodamine B/ Cu^{2+} , binary solution and real textile effluent treatment. **Environmental Technology & Innovation**, 2018.

JAVANBAKHT, V.; MOHAMMADIAN, M. Photo-assisted advanced oxidation processes for efficient removal of anionic and cationic dyes using Bentonite/ TiO_2 nano-photocatalyst immobilized with silver nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1239, 130496, 2021.

KALE, R. D.; POTDAR, T.; GORADE, V. Treatment of C.I. Reactive Blue-21 effluent by microcrystalline cellulose grafted with APTES: kinetics, isotherm and thermodynamic study. **Sustainable Environment Research**, v.29, n.7, 2019.

KHATTAK, S.; QIN, X.; HUANG, L.; XIE, Y.; JIA, S.; ZHONG, C. Preparation and characterization of antibacterial bacterial cellulose/chitosan hydrogels impregnated with silver sulfadiazine. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.89, p.483-493, 2021.

KLAUCK, C. R.; GIACOBBO, A.; OLIVEIRA, E. D. L.; SILVA, L. B.; RODRIGUES, M. A. S. Evaluation of acute toxicity, cytotoxicity and genotoxicity of landfill leachate treated by biological lagoon and advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, p. 6188-6193, 2017.

LIU, H.; HU, Y.; ZHU, Y.; WU, X.; ZHOU, X.; PAN, H.; CHEN, S.; TIAN, P. A simultaneous grafting/vinyl polymerization process generates a polycationic surface for enhanced antibacterial activity of bacterial cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.143, p. 224-234, 2019.

LIU, K.; CATCHMARK, J. M. Bacterial cellulose/hyaluronic acid nanocomposites production through coculturing *Gluconacetobacter hansenii* and *Lactococcus lactis* in a two-vessel circulating system. **Bioresource Technology**, v.290, 121715, 2019.

LIU, L.; YANG, X.; YE, L.; XUE, D.; LIU, M.; JIA, S.; HOU, Y.; CHU, L.; ZHONG, C. Preparation and characterization of a photocatalytic antibacterial material: graphene oxide/TiO₂/bacterial cellulose nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v.174, p. 1078-1086, 2017(a).

LOTFY, V. F.; BASTA, A. H.; ABDEL-MONEM, M. O.; ABDEL-HAMED, G. Z. Utilization of bacteria in rotten Guava for production of bacterial cellulose from isolated and protein waste. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v.2, 100076, 2021.

LUMBAQUE, E. C.; ARAÚJO, D. S.; KLEIN, T. M.; TIBURTIUS, E. R. L.; ARGÜELLO, J.; SIRTORI, C. Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe(III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. **Catalysis Today**, v.328, p.259-266, 2019.

MALMIR, S.; KARBALAEI, A.; POURMADADI, M.; HAMED, J.; YAZDIAN, F.; NAVAEI, M. Antibacterial properties of a bacterial cellulose CQD-TiO₂ nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v.234, 115835, 2020.

MARIMUTHU, S.; ANTONISAMY, A. J.; MALAYANDI, S.; RAJENDRAN, K.; TSAI, P.; PUGAZHENDHI, A.; PONNUSAMY, V. K. Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity. **Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology**, v.205, 111823, 2020.

MARUTHUPANDY, M.; RIQUELME, D.; RAJIVGANDHI, G.; MUNESWARAN, T.; CHO, W.; ANAND, M.; MANOHARAN, N.; QUERO, F. Dual-role of graphene/bacterial cellulose/magnetite nanocomposites as highly effective antibacterial agent and visible-light-driven photocatalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 106014, 2021.

MOHAMED, M. A.; MUTALIB, M. A.; HIR, Z. A. M.; ZAIND, M. F. M.; MOHAMAD, A. B.; MINGGU, L. J.; AWANG, N. A.; SALLEH, W. N. W. An overview on cellulose-based material in tailoring bio-hybrid nanostructured photocatalysts for water treatment and renewable energy applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.103, p.1232-1256. 2017.

MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 301-316. 2017.

MONTEIRO, R. T.; SANTANA, R. M. R.; SILVA, A. M. R. B.; LUCENA, A. L. A.; ZAIDAN, L. E. M. C.; SILVA, V. L.; NAPOLEÃO, D. C. Degradation of the pharmaceuticals nimesulide and ibuprofen using photo-Fenton process: toxicity studies, kinetic modeling and use of artificial neural networks. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 22, p.01-21, 2018.

MORAIS, V. S.; BARRADA, R.V.; MOURA, M. N.; ALMEIDA, J. R.; MOREIRA, T. F. M.; GONÇALVES, G.R.; FERREIRA, S.A.D.; LELIS, M.F.F.; FREITAS, M.B.J.G. Synthesis of manganese ferrite from spent Zn–MnO₂ batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.8, 103716, 2020.

MOUSAVI, S. A.; VASSEGHIAN, Y.; BAHADORI, A. Evaluate the Performance of Fenton Process for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Experimental, Neural Network Modeling and Optimization. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.39, 13126, 2018.

MUHAMAD, I. I.; MUHAMAD, S. N. H.; SALEHUDIN, M. H.; ZAHAN, K. A.; TONG, W. Y.; PA'E, N. Effect of pandan extract concentration to chromium (IV) removal using bacterial cellulose-pandan composites prepared by in-situ modification technique. **Materials Today: Proceedings**, v.31, p. 89-95, 2020.

NASCIMENTO, G.E.; NAPOLEÃO, D. C.; SILVA, P. K. A.; SANTANA, R. M. R.; BASTOS, A. M. R.; ZAIDAN, L. E. M. C.; MOURA, M. C.; COELHO, L. C. B. B.; DUARTE, M. M. M. B. Photo-Assisted Degradation, Toxicological Assessment, and Modeling Using Artificial Neural Networks of Reactive Gray BF-2R Dye. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n 379, 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1th ed, Fortaleza:UFC, 2014. 255p.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v.197, p.210-227, 2018.

OMRI, A.; HAMZA, W.; BENZINA, M. Photo-Fenton oxidation and mineralization of methyl orange using Fe-sand as effective heterogeneous catalyst. **Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry**, v. 393, 112444, 2020.

OON, Y. L.; ONG, S.; HO, L.; WONG, Y.; DAHALAN, F. A.; OON, Y.; TEOH, T.; LEHL, H. K.; THUNG, W. Constructed wetland–microbial fuel cell for azo dyes degradation and

energy recovery: Influence of molecular structure, kinetics, mechanisms and degradation pathways. **Science of the Total Environment**, v.720, 137370, 2018.

OYEWO, O. A.; ELEMIKE, E. E.; ONWUDIWE, D. C.; ONYANGO, M. S. Metal oxide-cellulose nanocomposites for the removal of toxic metals and dyes from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.164, p.2477-2496, 2020.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for 4 recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.21, p. 53-69, 2014.

PRATO-GARCIA, D.; BUITRÓN, G. Degradation of azo dye mixtures through sequential hybrid systems: Evaluation of three advanced oxidation processes for the pre-treatment stage. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.223, p.103-110, 2011.

PUNZI, M.; ANBALAGAN, A.; BÖRNER, R. A.; SVENSSON, B.; JONSTRUP, M.; MATTIASSON, B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photoFenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, v.270, p. 290-299, 2015.

RAHMAN, K. U.; FERREIRA-NETO, E. P.; RAHMAN, G. U.; PARVEEN, R.; MONTEIRO, A. S.; RAHMAN, G.; LE, Q. V.; DOMENEGUETTI, R. R.; RIBEIRO, S. J. L.; ULLAH, S. Flexible bacterial cellulose-based BC-SiO₂-TiO₂-Ag membranes with self-cleaning, photocatalytic, antibacterial and UV-shielding properties as a potential multifunctional material for combating infections and environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, 104708, 2021.

RAMOS, J. M. P.; PEREIRA-QUEIROZ, N. M.; SANTOSA, D. H. S.; NASCIMENTO, J. R.; CARVALHO, C. M.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Printing ink effluent remediation: A comparison between electrochemical and Fenton treatments. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, 100803, 2019.

REVIN, V.; LIYASKIN, E.; NAZARKINA, M.; BOGATYREVA, A.; SHCHANKIN, M. Cost-effective production of bacterial cellulose using acidic food industry by-products. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 49, p. 151-159, 2018.

RUBEENA, K. K.; REDDY, P. H. P.; LAIJU, A.R.; NIDHEESH, P.V. Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye. **Journal of Environmental Management**, v.226, p.320-328, 2018.

SALEH, M.; BILICI, Z.; KAYA, M.; YALVAC, M.; ARSLAN, H.; YATMAZ, H. C.; DIZGE, N. The use of basalt powder as a natural heterogeneous catalyst in the Fenton and Photo-Fenton oxidation of cationic dyes. **Advanced Powder Technology**, v.32, p.1264-1275, 2021.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Ultraviolet-light-assisted heterogeneous Fenton reaction of Ag-Fe₃O₄/ graphene composites for the degradation of organic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 102895, 2019.

SAMAKCHI, S.; CHAIBAKHSH, N.; MORADI-SHOEILI, Z. Synthesis of MoS₂/MnFe₂O₄ nanocomposite with highly efficient catalytic performance in visible light

photo-Fenton-like process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p.420-428, 2018.

SANTANA, R. M. R.; CHARAMBA, L. C. V.; NASCIMENTO, G. E.; OLIVEIRA, J. G. C.; SALES, D. C. S.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Degradation of Textile Dyes Employing Advanced Oxidative Processes: Kinetic, Equilibrium Modeling, and Toxicity Study of Seeds and Bacteria. **Water, Air and Soil Pollution**, v.230, n 136, 2019.

SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; SANTOS, S. G.; GOMES, R. K. M.; MORAES, N. F. S.; ZAIDAN, L. E. M. C.; ELIHIMAS, D. R. M.; NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. M. B. Photo-Fenton process under sunlight irradiation for textile wastewater degradation: monitoring of residual hydrogen peroxide by spectrophotometric method and modeling artificial neural network models to predict treatment. **Chemical Paper**, v. 75, p. 2305-2316, 2021.

SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; SILVA, P. K. A.; LUCENA, A. L. A.; PROCÓPIO, T. F.; NAPOLEÃO, T. H.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Kinetic and ecotoxicological evaluation of the direct orange 26 dye degradation by Fenton and solar photo-Fenton processes. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.22, p. 01-20, 2018.

SANTANA, Rayany Magali da Rocha. **Tratamento de corantes têxteis através de processos fenton: desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e ensaios ecotoxicológicos**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2020.

SANTOS, M. M. M.; DUARTE, M. M. M. B.; NASCIMENTO, G. E.; SOUZA, N. B. G. D.; ROCHA, O. R. S. D. Use of TiO₂ photocatalyst supported on residues of polystyrene packaging and its applicability on the removal of food dyes. **Environmental technology**, v. 40, n.12, p. 1494-1507, 2019.

SANTOS, M. M. M.; SILVA, T. D.; LUCENA, A. L. A.; NAPOLEÃO, D. C. ; DUARTE, M. M. M. B. Degradation of Ketoprofen, Tenoxicam, and Meloxicam Drugs by Photo-Assisted Peroxidation and Photo-Fenton Processes: Identification of Intermediates and Toxicity Study. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 35, 2020.

SATHISHKUMARA, K.; ALSALHI, M. S.; SANGANYADO, E.; DEVANESAN, S.; ARULPRAKASH, A.; RAJASEKAR, A. Sequential electrochemical oxidation and bio-treatment of the azo dye congo red and textile effluent. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v.200,111655, 2019.

SAYYEDA, A. J.; PINJARI, D. V.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; SHEIKH, J.; SILLANPÄÄ, M. Cellulose-based nanomaterials for water and wastewater treatments: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, 106626, 2021.

SHAH, N.; UL-ISLAM, M.; KHATTAK, W. A.; PARK, J. K. Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material. **Carbohydrate Polymers**, v.98, p.1585-1598, 2013.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174, p. 277-292, 2015.

SHI, X.; TIAN, A.; YOU, J.; YANG, H.; WANG, Y.; XUE, X. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent - Fe₂GeS₄ nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials**, v.353, p. 182-189, 2018.

SHOKRI, A. Application of Sono-photo-Fenton process for degradation of phenol derivatives in petrochemical wastewater using full factorial design of experimente. **International Journal of Industrial Chemistry**, v.9, p.295-303, 2018.

SINGHSA, P.; NARAIN, R.; MANUSPIYA, H. Physical structure variations of bacterial cellulose produced by different Komagataeibacter xylinus strains and carbon sources in static and agitated conditions. **Cellulose**, v. 25, p. 1571-1581, 2018.

SOUZA, K. C.; VINHAS, G. M.; CAMPELO, J. M.; LIMA, I. S. M. **Meio de cultura à base de sais e fonte de carbono simples para produção de celulose bacteriana e usos**. Depositante: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO. BR 10 2020 012400 5. Depósito: 18 jun. 2020.

SOUZA, R. P.; FREITAS, T. K. F. S.; DOMINGUES, F. S.; PEZOTI, O.; AMBROSIO, E.; FERRARI-LIMA, A. M.; GARCIA, J. C. Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p 9-17, 2016.

SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo foto Fenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v.4, n.7, p.59-67, 2010.

SRIPLAI, N.; PINITSOONTORN, S. Bacterial Cellulose-based Magnetic Nanocomposites: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v.254, 117228, 2020.

STUMPF, T. R.; YANG, X.; ZHANG, J.; CAO, X. In situ and ex situ modifications of bacterial cellulose for applications in tissue engineering. **Materials Science & Engineering C**, v.82, p. 372-383, 2016.

SUN, B.; ZHANG, L.; WEI, F.; AL-AMMARI, A.; XU, X.; LI, W.; CHEN, C.; LIN, J.; ZHANG, H.; SUN, D. In situ structural modification of bacterial cellulose by sodium fluoride. **Carbohydrate Polymers**, v.23, 115765, 2019.

TARKWA, J. B.; OTURAN, N.; ACAYANKA, E.; LAMINSI, S.; OTURAN, M. A. Photo-Fenton oxidation of Orange G azo dye: process optimization and mineralization mechanism. **Environmental Chemistry Letters**, v.17, p.473–479, 2019.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v.717, 137222, 2020.

TORRES, N. H.; SOUZA, B. S.; FERREIRA, L. F. R.; LIMA, A. S.; SANTOS, G. N.; CAVALCANTI, E. B. Real textile effluents treatment using coagulation/flocculation followed

by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment. **Chemosphere**, v.236, 124309, 2019.

TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; SOUZA, P. S. C.; PAULI, A. R.; SOUZA, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. Statistical optimization of the photo-Fenton operational parameters with in situ ferrioxalate induction in the treatment of textile effluent. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v.385, 112095, 2019.

UDOETOK, I. A.; WILSON, L. D.; HEADLEY, J. V. Ultra-sonication assisted cross-linking of cellulose polymers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.42, p.567-576, 2018.

UZYOL, H.K.; SAÇAN, M. T. Bacterial cellulose production by *Komagataeibacter hansenii* using algae-based glucose. **Environ Sci Pollut Res**, v. 24, p.11154–11162, 2017.

VASCONCELLOS, V.; FARINAS, C. The effect of the drying process on the properties of bacterial cellulose films from *Gluconacetobacter hansenii*. **Chemical Engineering Transactions**, v.64, p.145-150, 2018.

WAHID, F.; DUAN, Y.; HU, X.; CHU, L.; JIA, S.; CUI, J.; ZHONG, C. A facile construction of bacterial cellulose/ZnO nanocomposite films and their photocatalytic and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 692-700, 2019.

WANG, J.; TAVAKOLI, J.; TANG, Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 63-76, 2019.

WU, D.; LI, X.; SHEN, C.; LU, J.; CHEN, J.; XIE, G. Decreased ethyl carbamate generation during Chinese rice wine fermentation by disruption of CAR1 in an industrial yeast strain. **International Journal of Food Microbiology**, v.180, p.19–23, 2014.

XU, S.; XU, S.; GE, X.; TAN, L.; LIU, T. Low-cost and highly efficient production of bacterial cellulose from sweet potato residues: Optimization, characterization, and application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.196, p.172-179, 2022.

XUE, F.; TANG, B.; BIN, L.; YE, J.; HUANG, S.; FU, F.; LI, P.; CUI, J. Residual micro organic pollutants and their biotoxicity of the effluent from the typical textile wastewater treatment plants at Pearl River Delta. **Science of the Total Environment**, v.657, p.697-703, 2019.

YANG, H. J.; LEE, T.; KIM, J. R.; CHOI, Y.; PARK, C. Improved production of bacterial cellulose from waste glycerol through investigation of inhibitory effects of crude glycerol-derived compounds by *Gluconacetobacter xylinus*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p.158-163, 2019.

YANG, L.; CHEN, C.; HU, Y.; WEI, F.; CUI, J.; ZHAO, Y.; XU, X.; CHEN, X.; SUN, D. 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.

YE, J.; GUO, L.; ZHENG, S.; FENG, Y.; ZHANG, T.; YANG, Z.; YUAN, Q.; SHEN, G.; ZHANG, Z. Synthesis of bacterial cellulose based SnO₂-PPy nanocomposites as potential flexible, highly conductive material. **Materials Letters**, v.253, p.372-376, 2019.

YI, X.; WANG, F.; WU Y.; HE, J.; HUANG, Y. Aramid nanofibers/Bacterial cellulose nanocomposite aerogels for high-efficient cationic dye removal. **Materials Chemistry and Physics**, v.272, 124985, 2021.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 2, p. 182-186, 2012.

YUE, L.; XIE, Y.; ZHENG, Y.; HE, W.; GUO, S.; SUN, Y.; ZHANG, T.; LIU, S. Sulfonated bacterial cellulose/polyaniline composite membrane for use as gel polymer electrolyte. **Composites Science and Technology**, v. 145, p. 122-131, 2017.

ZHANG, G.; ZHANG, S. Quantitative structure-activity relationship in the photodegradation of azo dyes. **Journal of environmental sciences**, v.90, p.41-50, 2020.

ZHANG, Y.; REN, T.; HE, J.; TIAN, H.; JIN, B. Acute heavy metal toxicity test based on bacteria-hydrogel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.563, p. 318-323, 2018.

ZHAO, Y.; WANG, Y.; XIAO, G.; SU, H. Fabrication of biomaterial/TiO₂ composite photocatalysts for the selective removal of trace environmental pollutants. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v 27, p.1416-1428, 2019.

ZHU, H.; JIA, S.; WAN, T.; JIA, Y.; YANG, H.; LI, J.; YAN, L.; ZHONG, C. Biosynthesis of spherical Fe₃O₄/bacterial cellulose nanocomposites as adsorbents for heavy metal ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p.1558-1564, 2011.