

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

FERNANDA PIELAK

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE NANOCELULOSE
BACTERIANA E TiO_2 E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO
CORANTE PRETO REATIVO 5 POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2019

FERNANDA PIELAK

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE NANOCELULOSE
BACTERIANA E TiO_2 E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO
CORANTE PRETO REATIVO 5 POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologia e processos ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Henrique Couto

Coorientadora: Prof^a. Dra. Roberta C. P. Rizzo Domingues

CURITIBA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Pielak, Fernanda

Desenvolvimento de nanocompósito de nanocelulose bacteriana e TiO₂ e sua aplicação na degradação do corante preto reativo 5 por fotocatalise heterogênea / Fernanda Pielak.-- 2019.

1 arquivo de texto : PDF ; 3,14 MB

Disponível em World Wide Web .

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais, Curitiba, 2019

Bibliografia: p. 86-97

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Dióxido de titânio. 3. Águas residuais - Purificação - Remoção da cor. 4. Nanocompósitos (Materiais). 5. Indústria têxtil. 6. Meio ambiente. I. Couto, Gustavo Henrique, orient. II. Domingues, Roberta Carolina Pelissari Rizzo, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº120

A Dissertação de Mestrado intitulada: DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE NANOCELULOSE BACTERIANA E TiO_2 E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Fernanda Pielak**, no dia 13 de março de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Gustavo Henrique Couto - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz – UTFPR

Profa. Dra. Cristine Rodrigues - UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 13 de março de 2019.

Dedico este trabalho a memória de meu avô Silvano Mendes, que me ensinou em 21 anos de convivência que o amor vem em muitas formas e que nunca é tarde para realizarmos nossos sonhos.

AGRADECIMENTOS

Á Deus por me propiciar a vida, conhecimento e saúde para que eu pudesse realizar esse trabalho.

Ao meu orientador Prof^o Dr. Gustavo Couto e coorientadora Prof^a Dra. Roberta Domingues por terem compartilhado seu conhecimento, por toda a orientação e confiança depositada durante esses dois anos de trabalho.

A UTFPR, principalmente ao Departamento de Química e Biologia, por me propiciarem uma formação sólida, me sinto honrada de fazer parte da história de uma instituição tão respeitada.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) e a coordenação, em especial ao Prof^o Dr. Marcus Vinicius de Liz por disponibilizar espaço em seu laboratório, além do conhecimento e críticas construtivas, juntamente com a Prof^a Dra. Marlene Soares, que elevaram meu projeto ao nível de uma pesquisa de dissertação.

Agradeço também aos professores que tive durante a vida, que me inspiraram e me mostraram que o conhecimento é nosso bem mais precioso e me fizeram acreditar que a educação pode transformar vidas.

Agradecimento ao Centro Multiusuários de Caracterização de Materiais (CMCM), ao Laboratório Multiusuários de Análises Químicas (LAMAQ), ao Laboratório de Limnologia, Ecologia e Cromatografia (LIECC) e laboratório do Grupo de Pesquisa em Tecnologias Avançadas de Tratamento de Águas e efluentes (GPTeC) pelas caracterizações e análises realizadas. Sem o apoio conjunto entre os técnicos e estudantes esse trabalho não seria possível.

Quero agradecer ao meu colega de laboratório e amigo Egon Peterson por toda a ajuda e companhia, que tornou essa caminhada muito menos solitária.

Agradeço meus melhores amigos Tamara, Fernando e Oswaldo por terem tornado minha vida mais leve e divertida, me ajudando a não surtar, obrigada por terem sido tão compreensíveis e amorosos comigo.

A minha mãe, Rosângela de Jezus, por todo o amor incondicional e apoio durante toda a vida, a minha avó Neusa Quentin e meu avô Silvino Mendes (*in memoriam*) por seus ensinamentos durante a vida e após ela, por possuir uma história tão inspiradora e ser meu verdadeiro herói.

Ao meu amor Leonardo Weber que sempre embarcou em todas as minhas aventuras, esteve presente nos momentos mais felizes e mais tristes também, seu apoio e amor incondicionais foram essenciais para que eu conseguisse concluir mais essa etapa. Obrigada por acreditar em mim mais do que eu mesma.

A CAPES pelo apoio financeiro que possibilitou me dedicar exclusivamente a realização deste trabalho.

“Na minha opinião, tudo o que é necessário para a fé é a crença de que, ao fazermos o melhor possível, teremos sucesso em nossos objetivos: a melhoria da humanidade.”

(Rosalind Franklin, cientista)

RESUMO

PIELAK, FERNANDA. **Desenvolvimento de nanocompósito de nanocelulose bacteriana e TiO₂ e sua aplicação na degradação do corante preto reativo 5 por fotocatalise heterogênea.** 96 p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

A indústria têxtil é uma das mais poluidoras do mundo, gerando grandes quantidades de efluentes contaminados com corantes, que quando descartados em corpos d'água sem o prévio tratamento, comprometem o meio ambiente e a saúde humana. O uso de processos fotoquímicos, como a fotocatalise heterogênea com semicondutores, permite a descoloração e mineralização de corantes mais resistentes como o preto reativo 5. Contudo, etapas adicionais de filtragem são necessárias para retirada do semicondutor do meio líquido após o tratamento, tornando o processo com maior custo. Nesse sentido, estudos com a impregnação de semicondutores, como o TiO₂ em matrizes, têm sido realizados em busca de solucionar tal problema. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o uso da nanocelulose bacteriana, produzida em laboratório por *Gluconacetobacter xylinus*, como suporte para impregnação de nanopartículas de TiO₂ (P25), aplicando o nanocompósito formado na degradação do corante preto reativo 5, um dos corantes mais utilizados pela indústria têxtil e de conhecida estabilidade, por meio da fotocatalise heterogênea. Foram avaliadas duas metodologias de impregnação do TiO₂ utilizando a adsorção física, por meio de agitação por rotação e vibração ultrassônica. Os nanocompósitos formados foram caracterizados por MEV, EDS, FTIR, DRX e ICP-EOS, no qual foi observado que a vibração ultrassônica obteve maior retenção de nanopartículas na membrana de nanocelulose. Ensaios de turbidez foram realizados para avaliar o desprendimento do TiO₂ da superfície da nanocelulose apresentando retenção de 90%. Ensaios para avaliar a influência da capacidade de adsorção da nanocelulose pura e da estabilidade do corante em exposição à luz UV (fotólise) foram conduzidos. Os ensaios fotocatalíticos utilizando o nanocompósito foram realizados com uma concentração inicial do corante de 35 mg/L, irradiados por luz UV, proveniente de lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão (125 W), por 90 minutos, do pH 4 ao 8. Foi realizada a análise de carbono orgânico total (COT) para verificar a taxa de mineralização após os ensaios. Os resultados obtidos demonstraram uma taxa de descoloração de mais de 90% em pH 4 e 5, contudo a taxa de mineralização foi relativamente baixa, sendo observado através dos espectros a possível formação de substâncias intermediárias, sendo necessário ajustes, como um maior período de irradiação para a total quebra de tais substâncias e tratamento efetivo do corante.

Palavras-chaves: Nanocelulose bacteriana; Dióxido de titânio; Descoloração; Mineralização; Nanocompósito.

ABSTRACT

PIELAK, FERNANDA. **Development of nanocomposite of bacterial nanocellulose/TiO₂ and it's application in degradation of reactive black 5 dye by heterogeneous photocatalysis.** 96 pages. Dissertation. Post-Graduation Program in Environmental Science and Technology. Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2019.

The textile industry is one of the most polluting in the world, generating large amounts of effluent contaminated with dyes, which when discarded in bodies of water, without previous treatment, compromise the environment and human health. The use of photochemical processes, such as heterogeneous photocatalysis with semiconductors, allows discoloration and mineralization of more resistant dyes such as reactive black 5. However, additional filtration steps are necessary to remove the semiconductor from the liquid medium after treatment, making the process with higher cost. In this sense, studies with the impregnation of semiconductors, like TiO₂, in matrices have been carried out in search of solving such problem. The objective of the present work was to evaluate the use of bacterial nanocellulose, a versatile and relatively low cost biopolymer, as a support for TiO₂ (P25) nanoparticles, applying the nanocomposite formed in the degradation of reactive black 5 dye, one of the most used dyes by the textile industry and known stability, through heterogeneous photocatalysis. Two methodologies of impregnation of the TiO₂ were evaluated using the physical adsorption, by means of agitation for rotation and ultrasonic vibration. The nanocomposites formed were characterized by SEM, EDS, FTIR, XRD and ICP-OES, where it was observed that the ultrasonic vibration obtained higher retention of nanoparticles on the surface of the nanocellulose. Turbidity assays were performed to evaluate the release of TiO₂ on the surface of the nanocellulose exhibiting 90% retention. Assays to evaluate the influence of adsorption capacity of pure nanocellulose and dye stability on UV light exposure (photolysis) were conducted. The photocatalytic tests using the nanocomposite were performed with an initial dye concentration of 35 mg / L irradiated by UV light from a high pressure mercury lamp (125 W) for 90 minutes from pH 4 to 8. The analysis of total organic carbon (TOC) was performed to verify the rate of mineralization after the tests. The results showed a discoloration rate of more than 90% at pH 4 and 5, however, the rate of mineralization was relatively low, being observed through the spectra, the possible formation of intermediates, adjustments are required, such a longer period of irradiation for the total breakdown of such substance and effective treatment of the dye.

Keywords: Bacterial nanocellulose; Titanium dioxide; Descoloration; Mineralization; Nanocomposite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Estrutura molecular do corante PR5.....	24
Figura 02 - Representação dos princípios da fotocatalise heterogênea.....	27
Figura 03 - Estrutura de polimorfos de TiO ₂	29
Figura 04 - Ilustração das aplicações da fotocatalise com TiO ₂	30
Figura 05 - Estrutura molecular da celulose ligada por pontes de hidrogênio.....	32
Figura 06 - Etapas de biossíntese da nanocelulose bacteriana por <i>G.xylinus</i>	34
Figura 07 - Comparação entre processos de purificação de celulose vegetal e bacteriana.....	35
Figura 08 - Fluxograma das etapas executadas durante a pesquisa.....	39
Figura 09 - Fluxograma com etapas realizadas para cultivo da nanocelulose bacteriana.....	40
Figura 10 - Síntese do nanocompósito utilizando agitação por rotação.....	42
Figura 11 - Síntese do nanocompósito por vibração ultrassônica.....	43
Figura 12 - Sistema de bancada utilizado nos ensaios fotocatalíticos.....	48
Figura 13 - Cultivo de membranas de NCB em placa de cultivo celular (a) e membranas nanocelulósicas de tamanhos diferentes após a purificação e lavagem (b).....	52
Figura 14 – Nanocompósito formado por agitação por rotação (a) e vibração ultrassônica (b).....	53
Figura 15 - Nanocelulose bacteriana pura (a) nanopartículas de TiO ₂ (P25) (b).....	55
Figura 16 - Nanocompósito NCB- TiO ₂ formado por agitação por rotação (a) e vibração ultrassônica (b).....	56
Figura 17 - Pontos coletados pelo EDS nos nanocompósitos formados por agitação por rotação (a) e vibração ultrassônica (b).....	57
Figura 18 - Comparação da nanocelulose pura com os nanocompósitos formados pelos dois métodos testados através de análise por FTIR.....	58
Figura 19 - Nanocelulose pura (a) e nanopartículas de dióxido de titânio (b) analisadas por DRX.....	59
Figura 20 - DRX de nanocompósitos formados por vibração ultrassônica e agitação por rotação.....	59
Figura 21 - Ensaio de adsorção com a nanocelulose após 90 minutos.....	64

Figura 22 - Nanocelulose após ensaios de adsorção em pH 7 (a) e 8 (b).....	66
Figura 23 - Análise de EDS da NCB pura após ensaio de adsorção em pH 7 (a) e pH 8 (b).....	67
Figura 24 - Análise de amostras de nanocelulose após ensaios de adsorção em pH 4, 5, 6, 7 e 8 por FTIR.....	68
Figura 25 - Comparação da descoloração do PR5 do pH 4 ao 8 após 90 minutos de exposição a luz U.V.....	69
Figura 26 - Ensaio fotocatalítico utilizando a NCB-TiO ₂ em pH 4 ao 8.....	71
Figura 27 – Descoloração após 90 minutos de fotocatalise (esquerda para direita) pH 4 ao 8.....	72
Figura 28 - Nanocompósitos após fotocatalise em pH 7(a) e pH 8 (b).....	74
Figura 29 - Análise de EDS do nanocompósito após fotocatalise em pH 7 (a) e pH 8 (b).....	75
Figura 30 - Análise de amostras de nanocelulose após ensaios fotocatalíticos em pH 4, 6 e 8 por FTIR.....	76

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 - Curva padrão de turbidez do TiO ₂	62
Gráfico 02 - Análise de desprendimento do TiO ₂ por turbidez ao longo de 90 minutos de agitação.....	62
Gráfico 03 - Concentração do corante durante os ensaios de adsorção.....	63
Gráfico 04 – Curva padrão do corante preto reativo 5	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 01- Índice de cristalinidade da NCB e nanocompósitos.....	60
Tabela 02 - Análise de TiO ₂ presente nos nanocompósitos por meio de ICP-EOS.....	61
Tabela 03 - Parâmetros calculados pela equação de descoloração e cinética de pseudo-segunda ordem.....	64
Tabela 04 - Taxa de descoloração do PR5 após ensaios de fotólise.....	69
Tabela 05 - Taxa de descoloração do PR5 após fotocatalise heterogênea.....	73
Tabela 06 - Estatística descritiva entre os valores de pH testados.....	79
Tabela 07 - Análise de variância (ANOVA) entre valores de pH testados.....	80
Tabela 08 - Teste Tukey entre valores de pH testados.....	80
Tabela 09 - Teste de Levene entre os valores de pH testados.....	81
Tabela 10 - Ajuste estatístico dos dados obtidos.....	81
Tabela 11 - Taxa de mineralização após ensaios fotocatalíticos.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

C₀/ C - Concentração inicial/ concentração

DRX - Difração de raios-X

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

eV - Elétron volt

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformadas de *Fourier*

ICP-OES – Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

NCB - Nanocelulose bacteriana

NCB-TiO₂ – Nanocompósito de nanocelulose bacteriana e dióxido de titânio.

PR5 - preto reativo 5

TiO₂ – Dióxido de titânio

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1	Impacto ambiental da indústria têxtil	20
3.2	Corantes	22
3.2.1	Impactos dos corantes no meio ambiente	22
3.2.2	Corante Preto reativo 5 (PR5)	23
3.3	Processos oxidativos avançados (POA's)	24
3.3.1	Fotocatálise heterogênea	25
3.4	Dióxido de Titânio (P25)	28
3.5	Nanocompósitos de TiO₂	30
3.6	Nanocelulose bacteriana	31
3.6.1	Estrutura da nanocelulose bacteriana (NCB)	32
3.6.2	Biossíntese da nanocelulose bacteriana (NCB)	33
3.6.3	Recuperação e purificação da nanocelulose bacteriana	35
3.6.4	Propriedades da nanocelulose bacteriana (NCB)	36
3.6.5	Aplicações da nanocelulose bacteriana (NCB)	37
4	METODOLOGIA	39
4.1	Fluxograma das etapas da pesquisa	39
4.2	Produção da nanocelulose bacteriana	39
4.2.1	Cepa bacteriana	39
4.2.2	Pré-inóculo e condições de cultivo	40
4.3	Análise do teor de água da nanocelulose bacteriana	41
4.4	Síntese do nanocompósito NCB-TiO₂	41
4.4.1	Método por agitação com uso por rotação.....	41
4.4.2	Método de vibração utilizando cuba de ultrassom.....	42
4.5	Caracterização do nanocompósito NCB-TiO₂	43
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	43

4.5.2 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR)	44
4.5.3 Difração em raios-X (XRD).....	44
4.5.4 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	45
4.6 Estudo do desprendimento do TiO₂ através de ensaios de turbidez.....	45
4.7 Ensaios de adsorção.....	47
4.8 Ensaios de fotólise.....	47
4.9 Ensaios fotocatalíticos	47
4.9.1 Curva padrão do corante preto reativo 5 (PR5).....	48
4.9.2 Experimentos fotocatalíticos.....	48
4.9.3 Estudo da influência do pH na fotocatalise.....	49
4.9.4 Análise estatística.....	49
4.10 Análise de teor de carbono orgânico total (COT).....	49
5 RESULTADOS.....	51
5.1 Produção da Nanocelulose bacteriana.....	51
5.1.1 Análise do teor de água da nanocelulose bacteriana.....	52
5.2 Preparo do nanocompósito NCB-TiO₂.....	53
5.3 Caracterização do nanocompósito NCB-TiO₂.....	54
5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
5.3.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	56
5.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformadas de <i>Fourier</i> (FTIR)	57
5.3.4 Difração de Raios -X (DRX).....	58
5.3.5 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-EOS).....	60
5.4 Estudo de desprendimento do TiO₂ por ensaios de turbidez.....	61
5.5 Ensaios de adsorção.....	63
5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura na NCB após ensaios de adsorção.....	65
5.5.2 Espectroscopia de energia dispersiva na NCB após ensaios de adsorção.....	66
5.5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformadas de <i>Fourier</i> (FTIR) na NCB após ensaios de adsorção.....	67
5.6 Ensaios de fotólise.....	68
5.7 Ensaios fotocatalíticos.....	70
5.7.1 Curva padrão do corante preto reativo 5	70

5.7.2 Experimentos fotocatalíticos.....	71
5.7.2.1 Microscopia eletrônica de varredura do NCB-TiO ₂ após ensaios fotocatalíticos.....	73
5.7.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do NCB-TiO ₂ após ensaios fotocatalíticos.....	76
5.7.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformadas de <i>Fourier</i> (FTIR) do NCB-TiO ₂ após ensaios fotocatalíticos.....	73
5.7.3 Influência do pH.....	77
5.7.4 Análise estatística dos ensaios fotocatalíticos.....	79
5.8 Mineralização do preto reativo 5.....	81
6 CONCLUSÕES	84
REFERÊNCIAS.....	86

1. INTRODUÇÃO

A água é componente essencial a vida, sendo um dos recursos obrigatórios a manutenção dos seres humanos, animais e vegetais. Contudo, tal componente de vital importância se enquadra como um recurso finito. A baixa disponibilidade de água para consumo se torna ainda mais proeminente ao levarmos em conta o aumento da poluição ambiental, causado principalmente por indústrias que descarregam seus efluentes contaminados em corpos d'água causando inúmeros impactos à saúde humana e ao meio ambiente (TUNDISI, 2003).

Dentre as indústrias mais poluidoras está a têxtil. Devido ao alto consumo de água, utilizada em abundância durante os processos de aplicação de químicos e corantes, onde cerca de 200 L de água são utilizados para produzir 1 kg de têxteis (KUIPA; BELAID, 2009). A composição do efluente produzido varia dependendo do tipo de processamento e químicos utilizados, mas é comum a presença de corantes que não permanecem retidos nas fibras dos tecidos, gerando cerca de 200.000 toneladas de efluentes contaminados com corantes por ano (OGUGBUE; SAWIDIS, 2011).

Grande parte desses corantes sintéticos resistem aos processos convencionais de tratamento de águas residuais devido a sua alta estabilidade a luz, temperatura, detergentes, produtos químicos, entre outros (RODRÍGUEZ COUTO, 2009). Além disso, a estrutura aromática complexa dos corantes, os torna mais recalcitrantes a biodegradação (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004). Um dos corantes mais utilizados pela indústria é o preto reativo 5 (PR5), que faz parte do grupo dos corantes sintéticos reativos, caracterizados por conter grupos específicos responsáveis por formar ligações covalentes com as fibras celulósicas dos tecidos, tornando-os, dessa forma, mais resistentes a lavagens (JAGER et al., 2018).

Nos últimos anos muitas pesquisas têm sido realizadas com a finalidade de desenvolver métodos para a descontaminação dessas águas, como os chamados processos oxidativos avançados (POA's), em especial métodos fotoquímicos como a fotocatalise heterogênea. A fotocatalise heterogênea é um processo que envolve basicamente a presença de um semicondutor com atividade fotocatalítica e luz, causando um processo de mineralização no contaminante e que gera, normalmente, subprodutos como sais minerais, CO₂ e H₂O. O principal semicondutor utilizado na

fotocatálise heterogênea é o dióxido de titânio, devido a seu baixo custo, estabilidade química, baixa toxicidade e pelas suas lacunas e elétrons serem consideradas altamente oxidantes e redutoras (LITTER, 1999).

Contudo, esta técnica encontra alguns entraves em sua aplicação, devido principalmente a necessidade de uma etapa de filtração após a reação para retirada do TiO_2 do meio líquido tratado, sendo sua liberação descontrolada um perigo ambiental. Devido ao uso de partículas em escala nanométrica, a retirada do semiconductor do meio dificulta a sua aplicação em escala industrial (AGUADO et al., 2002). Uma possível resolução de tal problema é o uso de suportes impregnados com esse semiconductor, o que torna o processo de retirada mais fácil, menos custoso e mais rápido do que incluir uma etapa de filtração.

A nanocelulose bacteriana (NCB) tem se apresentado como uma matriz viável para tal impregnação devido as suas características, como ser biodegradável, biocompatível, possuir elasticidade, resistência a tração, alta cristalinidade, insolubilidade, capacidade de adsorção, natureza hidrofílica, além da possibilidade de modificações químicas em sua superfície para aumentar a sua capacidade de ligação com a substância de interesse (BARUD et al., 2008; BARUD et al., 2011 ; LEGNANI et al., 2008).

Até o momento, poucos trabalhos foram desenvolvidos utilizando a impregnação de TiO_2 em membranas de nanocelulose bacteriana para uso em processos de fotocatalise heterogênea. Quanto ao uso dessa associação entre NCB e TiO_2 no tratamento de águas contendo corantes, ZHANG et al., (2011) estudaram o uso do nanocompósito de nanocelulose e TiO_2 na degradação de águas contendo o alaranjado de metila chegando a 100% de eficiência. Alguns anos depois, LI et al., (2017) avaliaram o potencial do uso de nanocompósitos formados por NCB e TiO_2 na degradação do corante vermelho reativo X-3B em associação a processos de biodegradação utilizando a enzima lacase, obtendo resultados satisfatórios.

Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi investigar o potencial de uso da nanocelulose bacteriana como suporte para nanopartículas de dióxido de titânio, aplicando o nanocompósito formado na degradação do corante preto reativo 5 através da fotocatalise heterogênea.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver nanocompósito utilizando a nanocelulose bacteriana como suporte para nanopartículas de TiO_2 e aplicação em fotocatalise heterogênea na degradação do corante preto reativo 5.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir membranas de nanocelulose bacteriana a partir de *Gluconacetobacter xylinus*;
- Avaliar dois métodos de impregnação de dióxido de titânio nas membranas nanocelulósicas por meio de agitação por rotação e vibração ultrassônica, caracterizando o nanocompósito formado por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia no infravermelho por transformadas de *Fourier* (FTIR) e Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES);
- Avaliar a eficiência do uso da nanocelulose bacteriana como suporte para impregnação de nanopartículas de TiO_2 em processos de fotocatalise heterogênea para degradação do corante preto reativo 5 em escala de bancada;
- Avaliar a influência do pH na degradação do corante preto reativo 5;
- Determinar a taxa de mineralização após fotocatalise heterogênea por análise de carbono orgânico total (COT).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Impacto ambiental da indústria têxtil

Nas últimas décadas, o mundo tem observado um crescimento exponencial da população. Com o avanço em tecnologias e na medicina, foi possível aumentar a expectativa de vida humana, gerando ao longo dos anos um aumento significativo na população mundial. Projeções da Organização das Nações Unidas publicada em 2017 estimam que até o ano de 2.050 a população alcançará a margem de 9.5 bilhões de pessoas (ONU). Esses números se tornam alarmantes ao nos depararmos com a capacidade produtiva pela demanda de insumos básicos, sendo a água componente essencial a todos eles.

Apesar de ocupar cerca de 70% da superfície terrestre, apenas 3% de todo o volume de água é oriundo de águas doces e aproximadamente 70% dessa porção estão dispostas em geleiras limitando seu acesso e gerando uma constante preocupação por ser um recurso vital, porém finito (TUNDISI, 2003). Estudos demonstrando projeções, cada vez mais alarmantes sobre a escassez de água, traz à tona a discussão sobre temáticas ambientais como a poluição causada por indústrias, em especial a têxtil.

A indústria têxtil é uma das que mais consomem água durante seu processo produtivo. Um exemplo disso é que no processamento utilizam cerca de 80 - 100 m³ de água para produzir 1 tonelada de têxteis, sendo boa parte desse volume posteriormente liberado no meio ambiente (FU; ZHANG; WANG, 2011; HAMILTON; CHIWESHE, 1998; HEBEISH et al., 2008). Além disso, o processamento requer uma demanda alta de eletricidade e combustível, contribuindo para a emissão de gases de efeito estufa. Adicionalmente, o despejo de resíduos contendo grandes concentrações de agentes poluentes, dentre estes os corantes (HASANBEIGI; PRICE, 2015) torna a indústria têxtil uma das mais poluidoras do mundo.

Os resíduos industriais produzidos por tais indústrias são compostos de sais orgânicos, álcalis, surfactantes e matéria orgânica tal como os corantes reativos, que são altamente poluidores, possuem cor intensa, alta carga salina, além de alta demanda de oxigênio (KHATRI et al., 2015).

3.2 Corantes

3.2.1 Impactos dos corantes no meio ambiente

A arte do tingimento utilizando corantes remete a antiguidade, cerca de 2.000 anos a.c. (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016), onde eram obtidos de fontes naturais, comumente plantas. Esse cenário começou a mudar em 1856, quando o químico inglês William H. Perkin, descobriu uma coloração derivada do coque, a malva. A partir desse momento a busca por corantes sintéticos aumentou substituindo quase que totalmente os de origem natural.

Os corantes são substâncias orgânicas que tem a função de conferir coloração em um substrato qualquer (como fibras, tecidos, papéis, couro, cabelos, dentre outros), devendo ser estáveis a luz e resistentes aos processos de lavagem. Os corantes de origem sintética são empregados amplamente em vários setores industriais tais como farmacêutico, cosmético e principalmente o têxtil, devido a diversidade de cores, fácil preparo e baixo custo (SARATALE et al., 2011). Devido seu amplo uso, estima-se que cerca de 900.000 toneladas são produzidas anualmente (CARMEN; DANIEL, 2012), sendo que destas aproximadamente 70% pertence ao grupo de corantes azo (BALAPURE; BHATT; MADAMWAR, 2015). Estima-se que uma quantidade considerável, entre 17-20% dos efluentes industriais, são compostos por resíduos de corantes que são despejados no meio ambiente (KANT, 2012).

O descarte de efluentes industriais em corpos d'água é problemático por conter moléculas cuja coloração diminui ou até mesmo impede a entrada de luz solar nos sistemas aquáticos, reduzindo assim o nível de oxigênio dissolvido (OD), aumentando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e alterando negativamente processos fundamentais como a fotossíntese e oxigenação do sistema aquático (AHMAD et al., 2015).

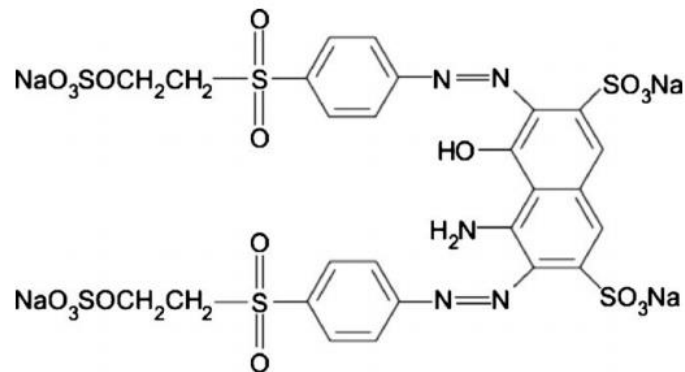
3.2.2 Corante Preto reativo 5 (PR5)

Os corantes são substâncias que fornecem cor a um substrato qualquer (como os tecidos), através de um processo que altera, ao menos de maneira temporária, a sua estrutura cristalina pela ligação ao substrato (KROSCWITZ; SEIDEL, 2004; BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2011). Os corantes podem ser sendo divididos em categorias, entre elas, a dos corantes reativos.

Os corantes reativos são amplamente utilizados pela indústria devido ao seu baixo custo e boa fixação em fibras têxteis, além de contar com cores vívidas (HASSAN; AWWAD; ABOTERIKKA, 2009). Contudo, estes corantes são conhecidos por sua natureza não biodegradável, alta alcalinidade, alta concentração de compostos e coloração intensa em comparação a outros corantes (BARKA et al., 2010). Os corantes reativos por si só, não são considerados tóxicos. Porém, os mesmos podem sofrer uma degradação parcial biológica ou ainda por outras formas de tratamento, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras moléculas, podendo formar compostos muito mais tóxicos que os originais (BELTRAME, 2006). Este comportamento tem sido observado principalmente em corantes que contém o cromóforo azo, cuja classe se encontra em sua maior parte nos corantes reativos.

Os corantes azóicos são compostos por grupos azo, caracterizados pela presença de um ou mais grupamentos $-N=N-$, ligados a grupos aromáticos (Figura 01), sendo estes considerados tóxicos e em sua maioria resistentes a biodegradação. O corante preto reativo 5 (PR5) é extensivamente utilizado por conter grupos reativos ($SO_4^- Na^+$) que se ligam covalentemente a celulose, reduzindo a cor perdida durante tingimentos dos tecidos (CHEN et al., 2011).

Figura 01: Estrutura molecular do corante PR5.



Fonte: (AHMAD; HAMEED, 2010)

Entretanto, boa parte do corante permanece nos efluentes industriais, sendo necessário seu tratamento antes do descarte. A necessidade de remoção e descoloração de águas residuais contendo corantes ganhou força a partir de pesquisas que demonstraram que a ingestão de alimentos ou mesmo água contendo o corante PR5 aumenta significativamente o risco de se desenvolver câncer intestinal, além de impedir o crescimento cerebral de fetos e causar reações alérgicas ao trato respiratório (USHUA et al., 2011; HUSAIN; HUSAIN, 2012).

Além disso, o PR5, como a maioria dos corantes, traz inúmeros malefícios para o meio ambiente, por afetar a taxa de fotossíntese em corpos d'água, suprimindo dessa forma, a concentração de oxigênio (ADNAN et al., 2015). Outro ponto a ser discutido é a dificuldade de tratamento em águas residuais contendo o PR5 devido ao mesmo possuir moléculas aromáticas e ligações bis-azo, resistindo muitas vezes a processos como a foto-oxidação e floculação (HUSSAIN et al., 2013).

3.3 Processos oxidativos avançados (POA's)

Tendo em vista os problemas ambientais e de saúde causados pelo despejo de efluentes contaminados, torna-se necessário desenvolver técnicas que garantam a descontaminação dessas águas. Existem vários métodos que já foram empregados no tratamento de efluentes como a incineração, tratamentos biológicos, absorção em

matrizes sólidas, entre outros (HASSAAN; NEMR, 2017). Contudo, esses métodos possuem desvantagens como, por exemplo, a formação de dioxinas e furanos durante a incineração pela combustão incompleta e, no caso dos tratamentos biológicos, uma demanda de um maior período para se obter resultados satisfatórios. Além disso, a maioria dos processos se baseia na transferência de contaminantes entre matrizes, sem realmente degradá-los (BABEL; KURNIAWAN, 2003). Com o objetivo de acelerar a oxidação e a destruição de contaminantes em efluentes emergiu uma nova estratégia de tratamento, os chamados processos oxidativos avançados.

Os processos oxidativos avançados (POA's) são descritos como processos realizados a temperatura ambiente e pressão normal que baseiam-se na geração de radicais, a partir da presença de um forte agente oxidativo, com radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em concentração suficiente para descontaminação, por exemplo, de corpos d'água, sendo efetivos para destruir componentes que não são degradados em processos oxidativos convencionais (AL-KDASI et al., 2004; ARSLAN; AKMEHMET BALCIOĞLU; TUHKANEN, 1999).

Existem vários tipos de processos dentro dos POA's que são promissores e já demonstraram eficiência na remoção de poluentes problemáticos encontrados em corpos d'água como os poluentes orgânicos persistentes (POP's). Os POA's são geralmente divididos em processos químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos, sendo os químicos e fotoquímicos os mais utilizados no tratamento de águas contaminadas. Dentre os métodos fotoquímicos mais conhecidos estão o uso do H_2O_2 , O_3 , foto-fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$) e a fotocatalise heterogênea (OTURAN; AARON, 2014).

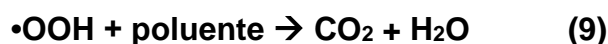
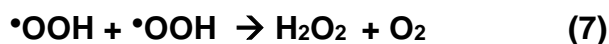
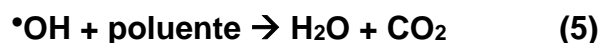
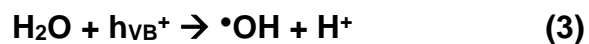
3.3.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea foi descrita em 1972 por FUJISHIMA e HONDA, ao observarem o processo de divisão fotoquímica da água em hidrogênio (H) e oxigênio (O_2) na presença de dióxido de titânio (TiO_2). Essa descoberta abriu o caminho para que pesquisas fossem desenvolvidas utilizando esse mecanismo para a degradação de outras substâncias, como poluentes orgânicos persistentes.

A fotocatalise heterogênea é um processo complexo de reações que envolve a

ativação de um semicondutor (TiO_2 , por exemplo) através da luz artificial ou solar. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre as duas bandas chamada de *bandgap* (Figura 02). Ao ser irradiado com luz, o semicondutor absorve a radiação eletromagnética em nível igual ou superior a energia da *bandgap*, passando para um nível de excitação e promovendo o elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando uma área positiva (h^+) na banda de valência (RAUF et al., 2007).

O processo fotocatalítico se inicia a partir da absorção de um fóton que excita o elétron para a banda de condução (eBC) gerando uma lacuna positiva na banda de valência (hBV) (eq. 1). Os portadores de carga podem ser capturados como locais de defeito de Ti^{3+} e O^- no TiO_2 , ou ainda esses pares de elétrons podem se recombinar com a energia e serem reemitidos como calor ou luz, ou ainda migrar para a superfície da partícula iniciando reações redox com adsorbatos (COZZOLI et al., 2003). As lacunas positivas, que são formadas pela promoção do elétron da BC para a BV, podem oxidar OH^- ou água presente no meio líquido para produzir radicais $\bullet\text{OH}$ (eq. 3).

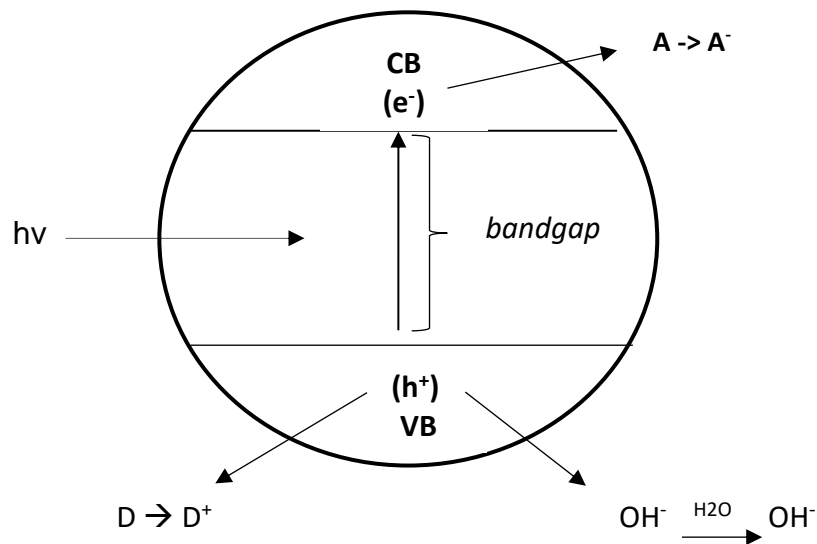


Os radicais hidroxila podem, em sequência, oxidar espécies orgânicas através de um processo de mineralização, produzindo sais minerais, CO_2 e H_2O (eq. 5)(CARRAWAY; HOFFMAN., 1994). Os elétrons que estão na banda de condução podem ser rapidamente capturados pelo oxigênio molecular adsorvido na partícula de titânio, que é reduzido para formar o ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (eq.4), que ainda pode reagir com o H^+ para gerar o radical hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$) (eq.6) e se reduzir

eletroquimicamente, produzindo H_2O_2 (eq.7). Essas espécies reativas de oxigênio também podem contribuir para as vias oxidativas como a degradação do poluente (eq.8 e eq.9) (TACHIKAWA, FUJITSUKA; MAJIMA., 2007 ; EMILIO et al., 2006).

A figura 02 demonstra um esquema da partícula do semicondutor, como o TiO_2 , durante o processo de fotocatalise. Em resumo, o processo se dá através da redução de uma espécie receptora e a oxidação de uma espécie doadora, sendo ambas guiadas através da diferença de potencial gerada pela absorção da radiação, diferença essa que está próxima da energia do semicondutor (BYRNE et al., 2015). O elétron da banda de condução pode então passar para um acceptor de elétrons que possua um potencial de redução eletroquímico mais positivo do que o potencial da banda de condução. O orifício da banda de valência, por sua vez, pode aceitar os elétrons de espécies doadoras com um potencial de redução eletroquímico menos positivo que da banda de valência.

Figura 02. Representação dos princípios da fotocatalise heterogênea.



Legenda: (A: espécies aceptoras. B: Espécies doadoras)

Fonte: KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002.

As lacunas foto geradas são fortes oxidantes e os elétrons foto gerados são suficientemente redutores para produzir superóxido de oxigênio. Através desse potencial, as lacunas foto geradas são capazes de oxidar diretamente o poluente

absorvido ou ainda oxidar os grupos hidroxilas localizados na superfície do semicondutor para formar radicais $\bullet\text{OH}$, sendo o potencial redox pouco reduzido (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). A degradação de poluentes contidos nas águas pode ocorrer diretamente na superfície do semicondutor ou de forma indireta por meio de interações com os radicais $\bullet\text{OH}$, sendo a oxidação indireta por radicais a via mais favorecida. Existe ainda, a possibilidade de se aumentar o número de radicais $\bullet\text{OH}$ inserindo-se ao reator H_2O_2 e O_3 (ZAVISKA et al., 2009).

Por essa versatilidade, a fotocatalise heterogênea tem sido empregada nos mais diversos casos, principalmente para poluentes orgânicos refratários e oxidação por outros métodos mais convencionais de POA's, além de ser capaz de ter ação esterilizante contra microrganismos patogênicos como vírus, bactérias e alguns fungos. Pesquisas utilizando a fotocatalise heterogênea já obtiveram sucesso na descontaminação de águas contendo fármacos como moxifloxacina (VAN DOORSLAER et al., 2015), pesticidas organofosforados (PETSAS; VAGI, 2016), surfactantes como o sulfonato de alquilbenzeno linear ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$) (SANCHEZ; RIVERO; ORTIZ, 2011), cloropiridina (ORTEGA-LIÉBANA et al., 2012) e corantes como o laranja de metila (BEHPOUR; MEHRZAD; HOSSEINPOUR-MASHKANI, 2015).

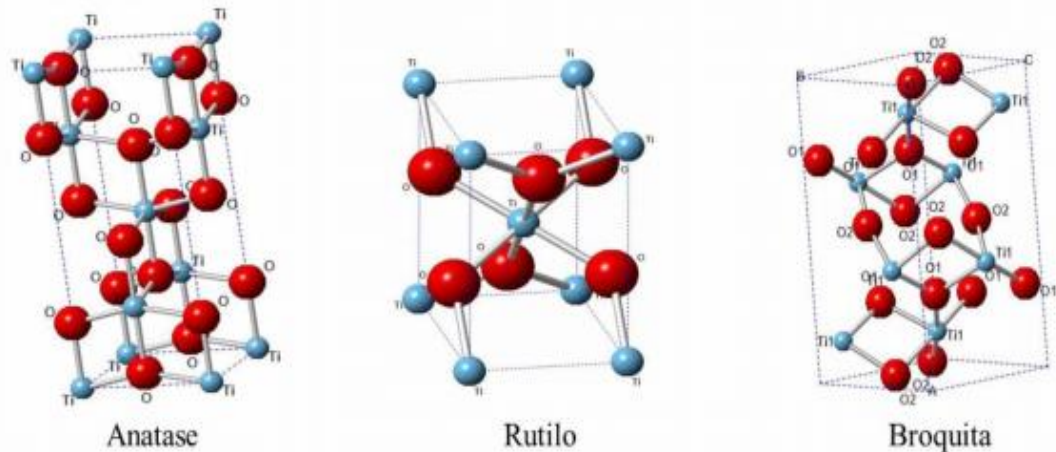
O emprego da fotocatalise heterogênea em corantes tem sido crescente, apresentando bons resultados, sendo já descritos na literatura a descontaminação de águas contendo corantes como azul de metileno (ZHOU et al., 2011; LEE et al., 2012), alaranjado de metila (LI et al., 2006), rodamina B (WANG et al., 2013), vermelho reativo 195 (GHASEMI et al., 2012), laranja ácido 7 (LIU et al., 2011), cristal violeta (AMEEN et al., 2013) e preto reativo 5 (LI et al., 2013).

3.4 Dióxido de Titânio (P25)

O dióxido de titânio (TiO_2) é encontrado na natureza sob três formas: anatase, rutilo e broquita (NOLAN; SEERY; PILLAI, 2009) (Figura 03). O TiO_2 comercializado pela Evonik (Degussa - P25) é composto geralmente por 70% sob forma de anatase e 30% de rutilo ou 80% anatase e 20% rutilo (KAMAT, 2011), sendo a anatase o polimorfo com maior atividade fotocatalítica (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004),

devido a sua baixa capacidade de recombinação do par elétron-coluna (e^-/h^+), maior mobilidade de elétrons, área superficial elevada e alta densidade ativa dos sítios de adsorção (MO; CHING, 1995; FELTRIN et al., 2013).

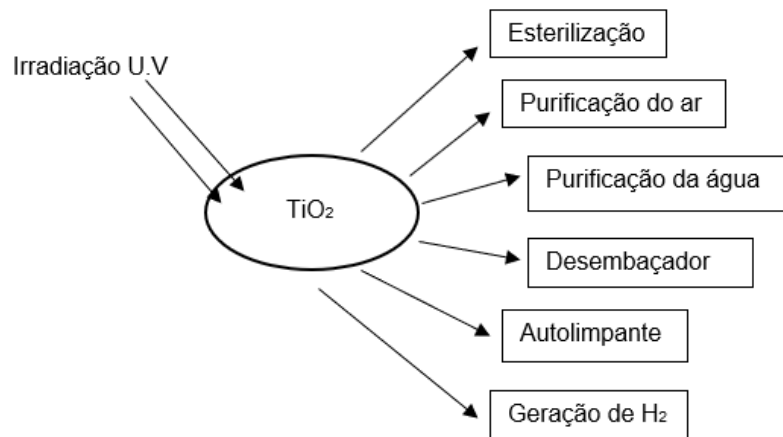
Figura 03: Estrutura de polimorfos de TiO_2



Fonte: (SANTOS, 2017)

O TiO_2 é conhecido como um excelente semicondutor devido à sua alta atividade fotocatalítica, baixo custo, baixa toxicidade e boa estabilidade química e termal (HOFFMANN et al., 1995; SU et al., 2006 ;WANG et al., 2009). Sua energia de *bandgap* é de 3,2 eV para anátase, 3,0 eV para rutilo e aproximadamente 3,2 para broquita (ASAHI et al., 2000; KOELSCH et al., 2004). Sua capacidade fotocatalítica permite que o TiO_2 possa ser empregado para as mais diversas aplicações (Figura 04). Além disso, o TiO_2 também é utilizado como conversor de energia em células solares, como agente antimicrobiano, em produtos cosméticos, protetores solares, aditivo de tintas, revestimentos, entre outros (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Figura 04: Ilustração das aplicações da fotocatalise com TiO₂



Fonte: (OCHIAI; FUJISHIMA, 2012)

Um ponto importante a se ressaltar é a possibilidade de aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂ através de modificações morfológicas como o aumento da área de superfície de contato e porosidade, ou ainda modificações químicas, através da incorporação de componentes a sua estrutura (PELAEZ et al., 2012).

3.5 Nanocompósitos de TiO₂

O catalisador TiO₂ pode ser usado sob forma de pó em solução aquosa ou ainda fixado a uma outra matriz com um filme fino. A forma dispersa possui algumas vantagens como a maior área de superfície, é de fácil uso e ainda pode ser aerado, impedindo desta forma a recombinação de pares de elétrons-lacunas, aumentando assim a eficiência do catalisador. Contudo, o semicondutor utilizado é normalmente em forma de nanopartícula, sendo o seu tamanho diminuto uma das maiores dificuldades para sua retirada do meio após o processo de fotocatalise. Com isso, torna-se necessário uma etapa adicional de filtragem para que as nanopartículas não se tornem uma outra fonte de contaminação (CAO et al., 2015).

Em contrapartida, o uso de nanocompósitos formados por um suporte e um semicondutor, possui vantagem principalmente em relação a etapa de filtragem, que

não é mais necessária ao final do processo. Porém, para que haja eficiência neste tipo de método o catalisador deve ser fortemente ativo e estar estável na superfície do material escolhido. Outro ponto a ser analisado é que a quantidade de catalisador a ser impregnado depende da fonte de irradiação a ser utilizada, a concentração e natureza do contaminante e o foto reator.

É possível formar nanocompósitos com muitos materiais como espumas cerâmicas (OCHIAI et al., 2013) e metais porosos (OCHIAI et al., 2011), dependendo do tipo de aplicação que se pretende. Porém, um tipo que tem ganho atenção, em trabalhos recentes, é aquele formado por nanocelulose bacteriana em associação com o TiO_2 . A principal vantagem desse tipo de nanocompósito é a versatilidade, visto que a nanocelulose é um material biocompatível e biodegradável. KHAN et al., (2015) estudaram o mecanismo antibacteriano de nanocompósitos formados por nanocelulose bacteriana regenerada e TiO_2 . LLORENS et al., (2012) também sintetizaram o nanocompósito de nanocelulose bacteriana e TiO_2 , porém, visando a aplicação como biomaterial antimicrobiano em embalagens ativas de alimento, que garantem a preservação do mesmo. A capacidade condutiva do NCB- TiO_2 também foi explorada por GUTIERREZ et al., (2012), que concluíram que o nanocompósito era hábil a receber eletricidade. LI et al., (2017) utilizaram a nanocelulose bacteriana associada ao TiO_2 e a enzima lacase para degradação do corante vermelho reativo X-3B, obtendo resultados satisfatórios.

3.6 Nanocelulose bacteriana (NCB)

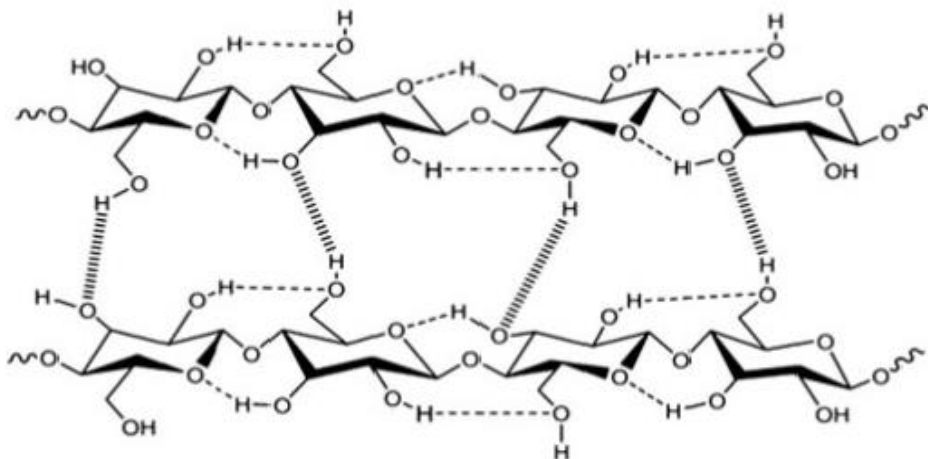
A nanocelulose bacteriana foi identificada pela primeira vez em 1886 por Brown, durante uma fermentação acética, onde se observou a formação de uma membrana gelatinosa no sobrenadante, mais tarde identificada como nanocelulose. A nanocelulose bacteriana é um produto microbiano extracelular produzido por diversas bactérias, dentre as principais pertencentes ao gênero *Gluconacetobacter*, *Azotobacter*, *Achromobacter*, *Escherichia* e *Salmonella* e é quimicamente semelhante a celulose vegetal. O possível mecanismo de produção da nanocelulose por bactérias, seria devido a uma resposta dos microrganismos a radiação ultravioleta, criando uma

proteção para o ambiente e facilitando o acesso ao oxigênio (EICHHORN et al., 2001; IGUCHI. M.; YAMANAKA. S.; BUDHIONO. A.J., 2000; KLEMM et al., 2005; PUTRA et al., 2008; RETEGI et al., 2010; SHODA, SUGANO, 2005; SOMERVILLE, 2006), enquanto que em plantas a celulose presente na parede celular tem como principal objetivo agir contra a pressão osmótica.

3.6.1 Estrutura da nanocelulose bacteriana (NCB)

A NBC é um homopolímero constituído por unidades de glucose unidas por ligações glicosídicas em uma conformação β -(1 \rightarrow 4), de modo que as unidades de glucose, posicionam-se a 180 graus entre si, alternativamente. Em termos de estrutura química, a NCB é muito semelhante á celulose vegetal, as unidades de glucose se ligam para formar um longa cadeia de polímeros reta, não ramificada e com a capacidade de formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular (Figura 05).

Figura 05: Estrutura molecular da celulose ligada por ligações de hidrogênio.



Fonte: (HUANG et al., 2014)

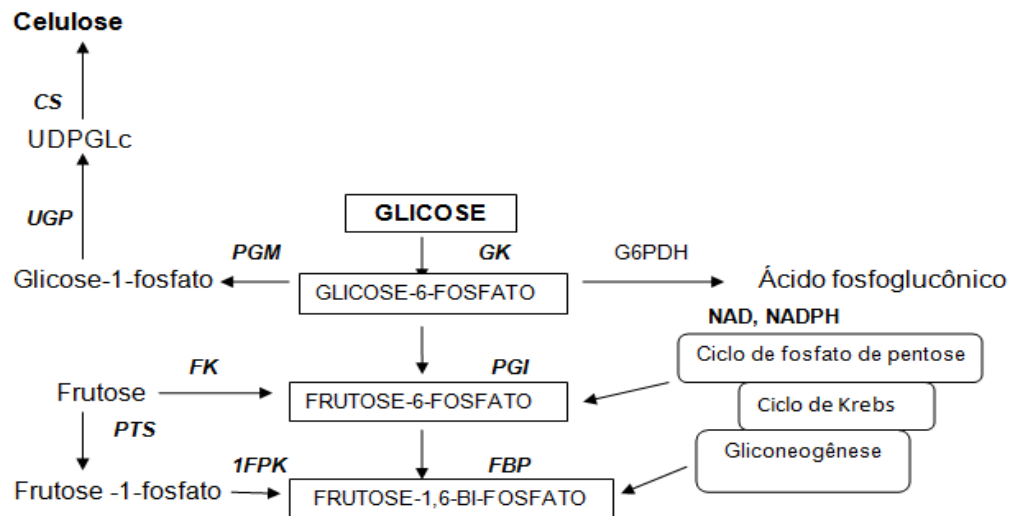
A morfologia da NCB depende de vários fatores como o tipo de microrganismo produtor, o meio de cultura utilizado e as condições de cultivo empregadas durante

sua produção. Em culturas estáticas a NCB forma uma membrana que interage tanto com o meio de cultura quanto com o ar, gerando uma interface líquido-ar. Durante a fermentação as subfibrilas de nanocelulose são continuamente expulsas formando poros ordenados na superfície, cristalizados em microfibrilas. Já na cultura agitada, a nanocelulose é produzida na forma de grânulos irregulares ou ainda filamentos fibrosos que se interconectam para formar uma rede padrão, dando origem a uma NCB com menor índice de cristalinidade se comparada a produzida por cultura estática (WATANABE et al., 1998). As aloformas de nanocelulose são classificadas em tipo I e II, sendo a I constituída de microfibrilas que se ordenam de forma paralela e a II em que as microfibrilas se orientam em forma antiparalela e dentre os dois tipos, os do tipo II apresentam maior estabilidade térmica e são normalmente observados em maior quantidade na NCB produzida em cultura agitada (DONINI et al., 2010).

3.6.2 Biossíntese da nanocelulose bacteriana (NCB)

Apesar das rotas de biossíntese não estarem totalmente elucidadas, o processo de formação da NCB por *Gluconacetobacter xylinus* já foi relatado na literatura. A biossíntese da nanocelulose bacteriana é um processo complexo dividido em etapas, regulado por um número grande de enzimas individuais e proteínas catalíticas (Figura 06). O processo envolve a formação de um precursor da celulose chamado glucose-uridina difosfato (UDPGlc), seguida pela polimerização da glucose β -1 \rightarrow 4 e uma cadeia nascente que forma uma estrutura em fita com várias cadeias individuais de glucose, que são expulsas da célula de modo a formarem as fibrilas (BIELECKI et al., 2005).

Figura 06. Etapas de biossíntese da nanocelulose bacteriana por *G. xylinus*.



Legenda: CS (celulose sintase), GK (Glucoquinase), FBP (frutose-1,6-bi-fosfato fosfatase), FK (frutoquinase), 1FPK (frutose-1-fosfato quinase), PGI (fosfoglucoisomerase), PGM (fosfoglucomutase), PTS (Sistema de fosfotransferase), UGP (fosforilase uridina difosfoglucose), UDPGlc (uridina difosfoglucose), G6PDH (glucose-6-fosfato desidrogenase), NAD (nicotinamida adeninad nucleotídeo), NADP (nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfatase).

Fonte: (CHAWLA et al., 2009).

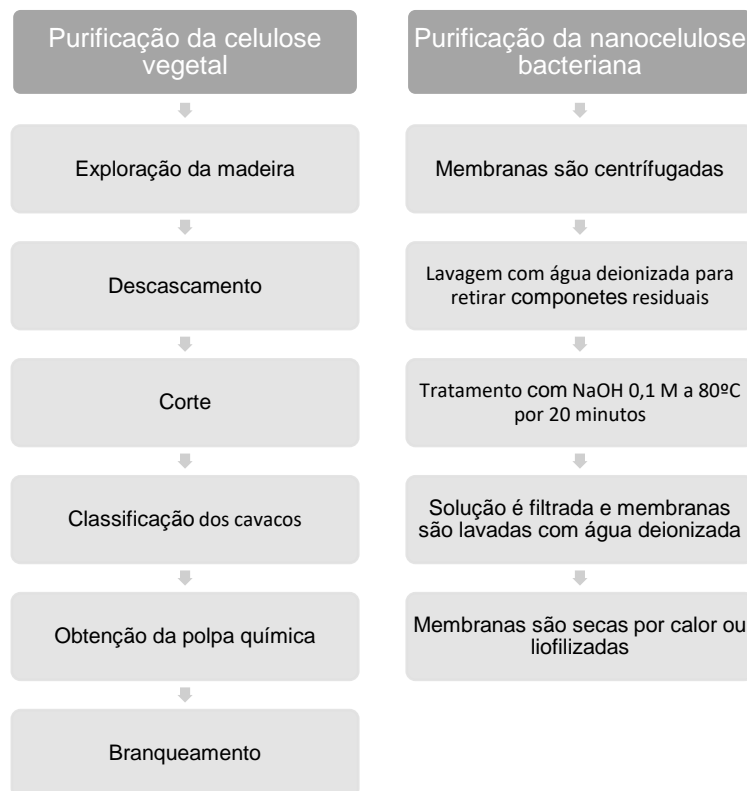
Já é reconhecida na literatura a capacidade que a *G. xylinus* tem de produzir nanocelulose através de processos catabólicos de oxidação, consumindo cerca de 10% da energia oriunda dos mesmos (CHAWLA et al., 2009), seguindo o ciclo de fosfato de pentose ou ciclo de *Krebs* que está associado a gliconeogênese, sem alterar outros processos anabólicos, como a síntese proteica (ROSS; MAYER; BENZIMAN, 1991; TONOUCI et al., 1996). A capacidade de converter vários compostos de carbono como hexoses, glicerol, piruvato, ácidos carboxílicos entre outros em celulose com eficiência, em torno de 50%, faz da *G. xylinus* uma das melhores candidatas na produção de nanocelulose.

A síntese de nanocelulose bacteriana pela *G. xylinus* ou outro produtor segue geralmente as seguintes etapas: formação da cadeia β -1-4 glucano catalisada pela celulose sintase (CS) com polimerização de unidades de glucose, montagem e cristalização da cadeia de celulose formando poros regulares. Outro ponto a ser considerado é a interação da membrana com uma aeração mais forte ou ainda presença de certas substâncias, que não conseguem penetrar a célula, porém podem competir com as cadeias β -1-4 glucano formando ligações de hidrogênio, podendo alterar a organização supramolecular das cadeias de nanocelulose.

3.6.3 Recuperação e purificação da nanocelulose bacteriana

Após o processo fermentativo, a nanocelulose bacteriana produzida possui algumas impurezas como células e os próprios componentes do meio, sendo necessário que passe por um processo de purificação. O método mais utilizado para purificação é baseado em soluções alcalinas (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio), alguns ácidos orgânicos como o ácido acético ou ainda lavagens seguidas com água quente ou de osmose reversa, os três métodos podem ser usados de maneira isolada ou ainda combinada (BIELECKI et al., 2005). A figura 07 apresenta um esquema simplificado comparando os dois métodos mais utilizados, para purificação de celulose vegetal e para a bacteriana, onde é possível perceber que para se obter a NCB pura não é necessário adicionar agentes químicos numa alta concentração, como os empregados para obtenção da polpa química celulósica ou ainda utilizadas no processo de branqueamento.

Figura 07. Comparação entre processos de purificação de celulose vegetal e bacteriana.



Fonte: Adaptado (CHAWLA et al., 2009)

Os processos de recuperação e purificação da NCB são importantes, principalmente quando a mesma é aplicada na área médica, sendo essencial que seja realizada uma purificação especial para remoção tanto células de bacterianas como toxinas que podem causar reações pirogênicas.

3.6.4 Propriedades da nanocelulose bacteriana (NCB)

Uma das maiores vantagens da NCB em comparação a celulose convencional é quanto ao seu grau de pureza, já que é formada basicamente por celobiose (duas moléculas de glucose ligadas), porém, diferente da celulose vegetal é livre de moléculas interferentes como hemicelulose e lignina. Nas fontes vegetais convencionais, esses interferentes correspondem a uma porcentagem significativa do material celulósico, sendo a concentração de celulose no algodão de 90% e na madeira cerca de 50%, devido á alguns polímeros estarem ligados a polissacarídeos neutros e ácidos, glicoproteínas e substâncias aromáticas cerosas (CONNER, 1995).

Outra vantagem é quanto a sua purificação, enquanto a celulose vegetal necessita de processos químicos intensos, a NCB pode ser purificada facilmente com uma solução diluída de NaOH, mantendo assim sua pureza sem a necessidade de adição de outros processos químicos e por consequência gerando menor quantidade de resíduos (SANI; DAHMAN, 2009). Quanto ao grau de polimerização (DP) varia entre 3.000 a 10.000, dependendo das condições de cultivo, possíveis aditivos e as estirpes bacterianas utilizadas (VITTA ; THIRUVENGADAM , 2012) enquanto a celulose de fonte vegetal apresenta de 1.000 a 15.000.

O método escolhido depende da finalidade onde será empregada, pois cada um dará origem a uma nanocelulose bacteriana diferente tanto morfológica quanto fisicamente. Ambos tipos de cultura possuem vantagens e desvantagens, mas geralmente é observado que NCB produzida de forma estática possui maior resistência mecânica e menor risco de mutações da bactéria, fator que pode afetar negativamente a produção, em relação a cultura agitada, porém requer uma maior disponibilidade de espaço e tempo de fermentação para sua formação (CHAWLA et al., 2009; KESHK, 2014; ÇAKAR et al., 2014; LEE et al., 2014; JEON et al.,

2014;TYAGI; SURESH, 2016).

3.6.5 Aplicações da nanocelulose bacteriana (NCB)

Devido a sua grande gama de propriedades, a NCB pode ser empregada em muitas áreas. Historicamente, é consumida como alimento na região das Filipinas onde recebe o nome de “Nata”, devido a sua grande quantidade de fibras. A nanocelulose também pode melhorar a reologia de alimentos graças as suas propriedades e estrutura, mesmo em baixas concentrações, tem a capacidade de aumentar a estabilidade dos alimentos em uma grande faixa de pH e temperatura, além de impedir a interação do sabor (SHI et al., 2014). Também pode ser utilizada como espessante e estabilizante, além de incorporada em embalagens impedindo a deterioração de alimentos.

Devido a NCB ser biocompatível, elástica, adaptável, transparente, além de ser capaz de absorver exsudatos durante o processo inflamatório, é amplamente empregada na área médica. Foi reportado na literatura a eficiência no uso da NCB como substituto temporário da pele no tratamento de queimaduras, feridas e outras agressões (FONTANA et al., 1990), devido sua boa capacidade de retenção, liberação de água e porosidade favorável para que haja boa transferência de ar entre a pele e meio ambiente (UL-ISLAM; KHAN; PARK, 2012), reduzindo a dor da ferida (SUN et al., 2010). Pacientes vítimas de queimaduras, por exemplo, podem ter o aspecto de sua pele melhorada através de auto enxerto com NCB (PETERSEN; GATENHOLM, 2011;LIN et al., 2011).

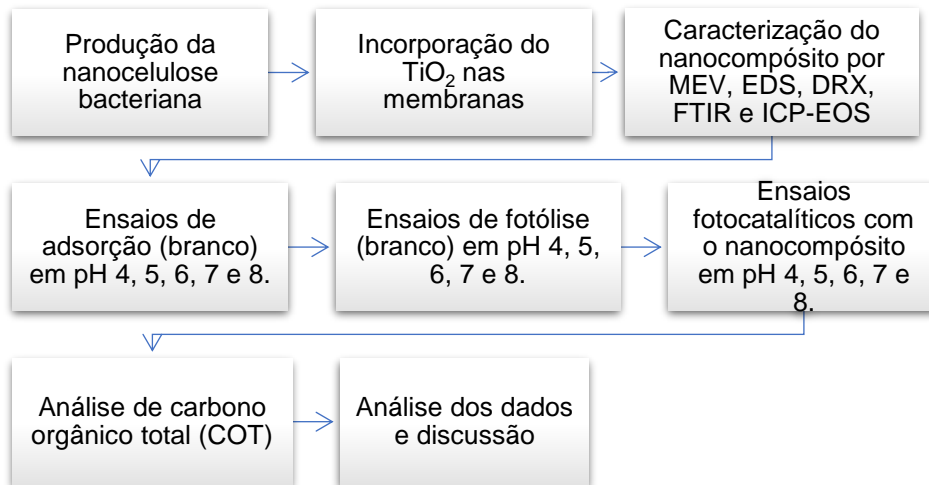
Graças a sua alta resistência mecânica, estabilidade química, rede de fibras ultrafinas e alta área de superfície, a NCB pode ser empregada como material adsorvente para tratamento de poluentes (MLADENOVA; DAKOVA; KARADJOVA, 2011). Estudos utilizando a nanocelulose bacteriana fosforilada (NCBF), como permutador de íons, já demonstraram a sua eficiência como material adsorvente, sendo a sua capacidade de adsorção para macromoléculas como proteínas, superior a celulose vegetal fosforilada (CVF) devido a sua maior área de superfície (OSHIMA et al., 2011). A nanocelulose bacteriana também tem sido utilizada como membrana

na fabricação de sensores, como sensor de umidade (HU et al., 2011a) e sensor de formaldeído (HU et al., 2011b), obtendo sucesso em ambos, apresentando alta sensibilidade, boa linearidade e reversibilidade, diminuindo seu custo.

4 METODOLOGIA

4.1 Fluxograma das etapas da pesquisa

Figura 8: Fluxograma das etapas executadas durante a pesquisa.



4.2 Produção da nanocelulose bacteriana

4.2.1 Cepa bacteriana

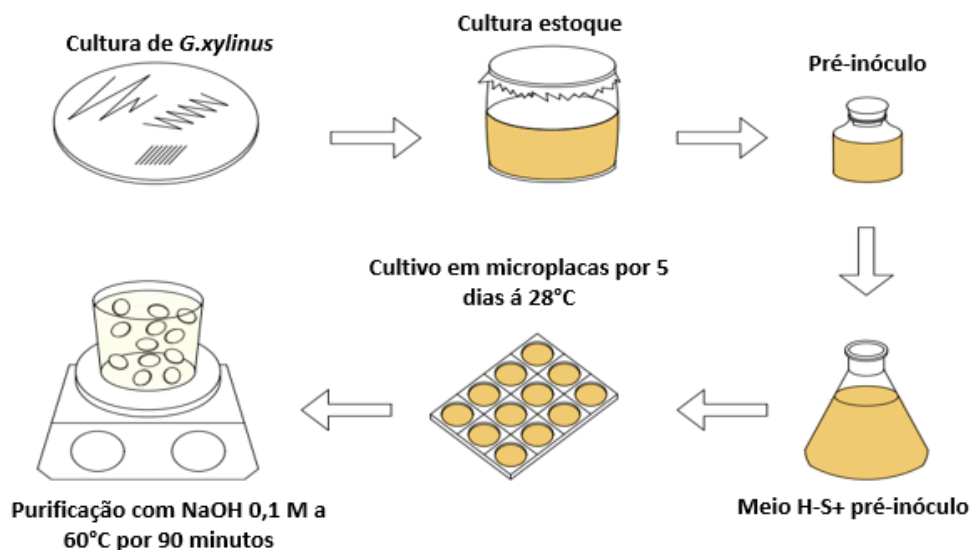
O microrganismo utilizado para a produção de NCB foi o *Gluconacetobacter xylinus* ATCC 23769. Para sua ativação e cultivo foi utilizado um meio de cultura padrão usual na produção de NCBs, o Hestrin e Schramm (H-S) (SCHRAMM; GROMET; HESTRIN, 1957), no qual houve substituição da glucose por glicerol como principal fonte de carbono, sendo denominado meio H-S modificado, que teve a seguinte composição : 2% de glicerol, 0,5 % de peptona, 0,5% de extrato de levedura, 0,27% de fosfato dissódico e 0,115% de ácido cítrico com pH ajustado em 4,5 - 5,0 utilizando ácido acético (0,1 M). No cultivo em meio sólido para manutenção (a 4°C) das cepas e repiques, quando necessário, foi adicionado 15 g/L de ágar bacteriológico ao meio H-S.

4.2.2 Pré-inóculo e condições de cultivo

A figura 9 mostra todas as etapas realizadas para a produção da nanocelulose bacteriana esquematizadas. Para o preparo do inóculo e meio de cultura foi utilizada metodologia de MIKKELSEN et al., (2009) no qual 100 uL da cultura bacteriana (*Gluconacetobacter xylinus* cultivado previamente em frasco de vidro com meio H-S modificado, sob condições estáticas e durante o intervalo de tempo de 15- 45 dias em estufa a 28°C) foram adicionados em 10 mL de meio H-S modificado seguido por incubação a 28°C durante 48 horas. A inoculação foi realizada transferindo-se o inóculo para Erlenmeyer contendo 90 mL de meio H-S modificado estéril, seguido por agitação e distribuição com o auxílio de uma pipeta em microplacas de cultivo de 12 poços.

O volume aplicado foi de 5 mL para cada poço e as microplacas permaneceram estáticas em estufa a 28°C por 5 dias. Após esse tempo as membranas de NCB formadas foram retiradas das placas de cultivo e mergulhadas em solução de NaOH 0,1 M, mantidas a uma temperatura de 60 °C durante 90 minutos para a remoção completa de bactérias presas a membrana. Por fim, as membranas foram lavadas com água deionizada para retirada do NaOH e armazenadas em frascos fechados sob refrigeração a 4°C para posterior uso.

Figura 9: Fluxograma com etapas realizadas para produção da nanocelulose bacteriana.



4.3 Análise do teor de água da nanocelulose bacteriana

Para determinar o teor de água da NCB, foi realizado um estudo utilizando membranas hidratadas após a lavagem e purificação. As membranas hidratadas de NCB foram pesadas e em seguida secas em liofilizador (marca Liotop, a -48°C e 0,1 mbar, por 24 h). Após secagem foram pesadas novamente e o teor de umidade foi determinado através da equação 1:

$$\% \text{ água} = \frac{\text{Peso da membrana hidratada} - \text{Peso da membrana seca}}{\text{Peso da membrana seca}} \times 100 \quad (1)$$

4.4 Síntese do nanocompósito (NCB-TiO₂)

Para a síntese do nanocompósito foram testadas duas metodologias de impregnação do TiO₂ na matriz nanocelulósica: por agitação por rotação e pelo método de vibração utilizando uma cuba de ultrassom.

4.4.1 Método por agitação por rotação

No método de impregnação das nanopartículas de agitação por rotação foi utilizado a parte mecânica de um rotaevaporador (marca Fisatom, modelo 801) para manter a rotação. Para isso, foi colocado em um balão de fundo redondo 10 g de nanocelulose hidratada para cada 100 mL de solução de TiO₂ (2,5 g/L). O sistema permaneceu sob rotação (~120 rpm) durante 3 horas (Figura 10). As membranas foram então lavadas abundantemente com água deionizada e liofilizadas (liofilizador marca Liotop, a -48°C e 0,1 mbar, por 24 h) para posterior caracterização.

Figura 10: Síntese do nanocompósito utilizando agitação por rotação



Fonte: O autor

4.4.2 Método de vibração utilizando cuba de ultrassom

O segundo método testado foi utilizando uma cuba de ultrassom (marca Cristófoli), para impregnação das nanopartículas através da vibração ultrassônica. Para isso, membranas foram pesadas e depositadas em solução de TiO_2 na mesma proporção mencionada no método de agitação por rotação, permanecendo por 60 minutos sob vibração ultrassônica com frequência de 52 kHz (Figura 11). As membranas foram lavadas abundantemente com água deionizada e armazenadas em água deionizada a 4°C para posterior liofilização e caracterização.

Figura 11: Síntese do nanocompósito por vibração ultrassônica.



Fonte: O autor.

4.5 Caracterização do nanocompósito NCB-TiO₂

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Amostras da NCB, dos nanocompósitos produzidos e do TiO₂ (P25) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV Carl Zeiss- EVO MA15) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada, no Centro Multiusuários de Caracterização de Materiais (CMCM), localizado na UTFPR sede Curitiba. Após liofilizadas, as amostras secas passaram previamente por um processo de metalização com ouro, para aumentar a condutividade do material. As micrografias extraídas da análise por MEV foram utilizadas para caracterização da morfologia da superfície das amostras, assim como avaliar a dispersão do TiO₂ nos nanocompósitos, enquanto as análises por EDS disponibilizaram informações sobre elementos presentes semi-quantitativamente.

4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de *Fourier* (FTIR)

Para observar as características conformacionais da NCB com o TiO₂ agregado, amostras foram analisadas em espectrofotômetro (Varian 640-IR) com ATR acoplado, localizado na UTFPR Curitiba no laboratório do FTIR- LAMAQ. A análise foi conduzida em transmitância com comprimento de onda variando entre 4000- 650 cm⁻¹ com resolução de medida de 4 cm⁻¹, sendo realizado 64 scans ao todo. A análise de FTIR forneceu dados sobre as estruturas químicas (grupos funcionais) e características físicas do nanocompósito produzido, caracterizando a impregnação do TiO₂ pelos processos de ultrassom e agitação por rotação na NCB e a presença do corante PR5 adsorvido na matriz celulósica após ensaios de adsorção e fotocatalise.

4.5.3 Difração em raios-X (DRX)

Com o intuito de verificar planos característicos e o índice de cristalinidade dos nanocompósitos em comparação a nanocelulose pura foram realizadas análises em difratômetro de raios-X (Shimadzu XDR-7000) utilizando radiação CuK α , tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 30^o velocidade de varredura de 2^o/min., nos corpos de prova de tração. As análises foram realizadas no Centro Multiusuários de Caracterização de Materiais (CMCM), localizado na UTFPR Curitiba e a equação 2 utilizada para determinar o índice de cristalinidade (%) é descrita por:

$$\% \text{Cristalinidade} = \frac{\text{Área dos picos cristalinos}}{\text{Área total (região cristalina+região amorfa)}} \times 100 \quad (2)$$

4.5.4 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Visando quantificar o TiO_2 presente na matriz celulósica pelos dois métodos testados, foi realizada análise de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Para tanto, foram utilizadas amostras da NCB- TiO_2 formadas através da agitação por rotação e da vibração ultrassônica. As amostras foram primeiramente digeridas para a abertura do TiO_2 utilizando-se HNO_3 20% em volume completando-se os 50 mL com água de osmose reversa, adicionando-se 200 mg de cada nanocompósito liofilizado, sendo aquecido por 4 horas a 120 °C mantendo agitação constante. Após completa digestão das amostras, as mesmas foram analisadas em espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (Perkin Elmer, modelo Optima Serie 8300) localizado no LAMAQ- UTFPR, com potência de 1300 W, operado com plano axial e radial para quantificação do TiO_2 presente nos nanocompósitos.

4.6 Estudo do desprendimento do TiO_2 através de ensaios de turbidez.

Como controle para a verificação do possível desprendimento das nanopartículas da matriz celulósica, foram realizados estudos utilizando o nanocompósito (NCB- TiO_2) nas mesmas condições de temperatura, tempo de exposição, concentração do corante e volume utilizados nos ensaios fotocatalíticos. Foi elaborado uma curva padrão utilizando o TiO_2 nas concentrações de 50, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 e 1 mg/L, lidos em turbidímetro (Lovibond TB 200 IR) com luz dispersa em 90°. Após alguns testes realizados com as membranas, foi determinado o uso de aproximadamente 9 g do nanocompósito hidratado (8 a 9 membranas aproximadamente), quantidade essa que possibilitou a rotação livre dos mesmos no reator previamente escolhido para ser utilizado nos ensaios fotocatalíticos. A concentração do corante foi de 35 mg/L e o volume utilizado foi de 370 mL, com tempo de exposição total de 90 minutos, sendo retiradas alíquotas do sobrenadante a cada 15 minutos para a análise do desprendimento do dióxido de titânio.

4.7 Ensaios de adsorção

A nanocelulose pura possui certa capacidade de adsorção, portanto, para verificar se essa característica exerce influência no resultado dos ensaios de fotocatalise heterogênea, foram realizados ensaios de adsorção nas mesmas condições de temperatura, concentração inicial do corante (35 mg/L), tempo de exposição (90 minutos), pH (4, 5, 6, 7 e 8) e razão nanocompósito/volume (9 g de nanocelulose pura para 370 mL de solução com corante), realizados em duplicata. Foram retiradas alíquotas do sobrenadantes lidos em espectrofotômetro UV-Vis, adotando-se a faixa do cromóforo como referência da concentração do corante ($\lambda=598$ nm). Para determinar a capacidade de adsorção de corante por grama de nanocelulose foi utilizada a equação 1, onde há a relação entre a concentração inicial do corante (C_o), a concentração final obtida após o ensaio (C_e) a massa em gramas do adsorvente utilizado e o volume total da amostra em litros (ARENAS et al., 2017).

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot v}{m} \quad (1)$$

A porcentagem de remoção, por sua vez, foi calculada através da equação 2:

$$y \% = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (2)$$

Para verificar a velocidade na qual o adsorvato acumulou-se na superfície do adsorvente, foram realizados estudos cinéticos de adsorção utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem (HO; WASE; FORSTER, 1996) para verificar como os dados se ajustam. O modelo de pseudo-segunda ordem pela equação 3:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Em que segundo Anirudhan e Radhakrishnan (2008), q_e corresponde a quantidade adsorvida do corante assim que o equilíbrio é estabelecido (mg/g), k_2 é a constante de velocidade (g/(mg.min)) e o tempo t (min) e q_e é a quantidade de corante adsorvida (mg.g⁻¹).

4.8 Ensaios de fotólise

Apesar do corante preto reativo 5 ser conhecido por sua alta estabilidade a luz e por ser resistente a processos de fotólise, para confirmar alguma influência específica a luz UV no resultado da fotocatalise foram realizados ensaios, em duplicata, utilizando-se as mesmas condições de temperatura, tempo de exposição (90 minutos), concentração inicial do corante (35 mg/L), volume (370 mL) e pH (4, 5, 6, 7 e 8). Foram retiradas alíquotas a cada 15 minutos, adotando-se a faixa de 598 nm para determinar a concentração do corante e acompanhar a taxa de remoção de cor, analisadas em espectrofotômetro UV-Vis. Para verificar a descoloração da solução com corante foi utilizada a equação 4:

$$D(g) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

Em que $D(g)$ é a % de descoloração da amostra por um determinado tempo, C_0 é a concentração inicial do corante na amostra, C_t é a concentração da amostra no tempo t (minutos).

4.9 Ensaios fotocatalíticos

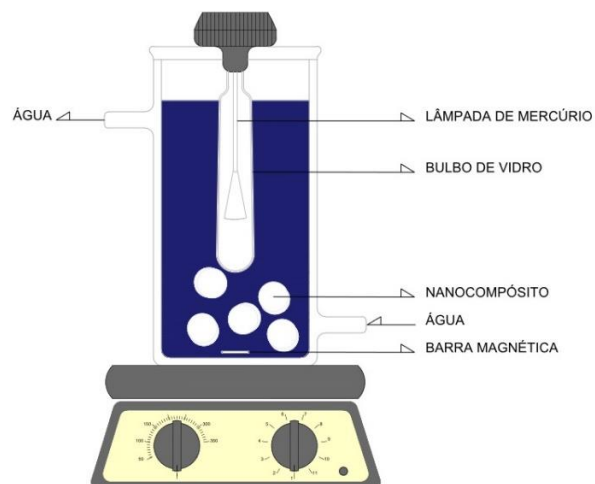
4.9.1 Curva padrão do corante preto reativo 5 (PR5)

Inicialmente foi construída uma curva padrão do corante PR5, utilizando soluções nas concentrações de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 mg/L, analisadas em espectrofotômetro UV-VIS (modelo Carry 50Conc- marca: Varian) disponível no laboratório multiusuários de análises químicas (LAMAQ). A análise foi conduzida da faixa de 200-800 nm para análise de comprimento de onda máximo.

4.9.2 Experimentos fotocatalíticos

Os experimentos foram conduzidos no laboratório GPTec (Grupo de pesquisa em tecnologias avançadas de tratamento de águas e efluentes) localizado na UTFPR Curitiba. Os ensaios foram realizados em caixa fotoquímica, utilizando um reator de bancada com capacidade de 370 mL, com um sistema de recirculação de água para garantir a estabilidade da temperatura durante o experimento. Foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (125 W), desprovida de seu bulbo protetor. Para o volume total foram utilizados aproximadamente 9 g do nanocompósito (NCB-TiO₂) hidratado, utilizando uma barra magnética para manter a agitação durante a reação (Figura 12). O tempo total de reação foi de 90 minutos sendo retiradas alíquotas do sobrenadante a cada 15 minutos, lidas em espectrofotômetro UV-VIS (modelo Cary 50Conc- Marca: Varian) para acompanhar a eficiência do processo.

Figura 12: Sistema de bancada utilizado nos ensaios fotocatalíticos.



Fonte: O autor.

4.9.3 Estudo da influência do pH na fotocatalise

Com a finalidade de estudar a influência do pH na fotocatalise heterogênea para degradação do corante preto reativo 5, foram conduzidos ensaios em pH 4, 5, 6, 7 e 8, em triplicata e os ensaios foram realizados conforme descritos no item 4.8.2.

4.9.4 Análise estatística

Com o objetivo de verificar se houve diferença estatística entre os tratamentos fotocatalíticos utilizando diferentes valores de pH na solução (4, 5, 6, 7 E 8), foi realizado a análise variância (ANOVA) seguido pelo teste Tukey e teste de Levene adotando-se o valor de significância de 5%. O ajuste estatístico também foi realizado para confirmar a confiabilidade das análises.

4.10 Análise de teor de carbono orgânico total (COT)

Para verificar a taxa (%) de mineralização ocorrida após os 90 minutos de tratamento, foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT), com as amostras no instante 0 e 90 minutos, em analisador (*Thermo Electron Corporation Modelo: Hipertoc*). As amostras foram centrifugadas para remoção de qualquer material sólido, sendo em seguida diluídas para o nível máximo de detecção do equipamento. Para determinar a porcentagem de mineralização ocorrida foi utilizada a equação 5:

$$m \% = \left[1 - \left(\frac{COT_t}{COT_o} \right) \right] \times 100 \quad (5)$$

Em que m (%) é a porcentagem da mineralização, COT_t é a quantidade de carbono orgânico total no tempo (t) e COT_0 é a quantidade de carbono orgânico total presente no líquido a ser tratado antes da fotocatalise.

5 RESULTADOS

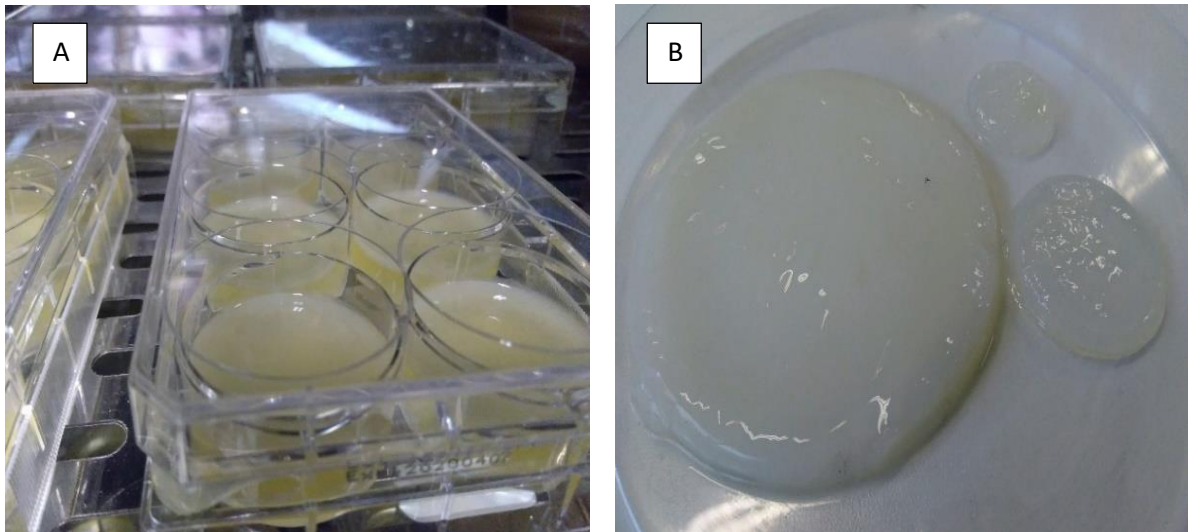
5.1 Produção da nanocelulose bacteriana

A bactéria utilizada, *Gluconacetobacter xylinus*, é estritamente aeróbia, ou seja, necessita de oxigênio para sobreviver. Na etapa inicial do estudo foi possível observar que o crescimento em placas de cultivo celular enfrentou alguns entraves, não proporcionando uma membrana de NCB consistente ao final de 5 dias na estufa, como era esperado. Esse fato ocorreu pela redução da interface entre meio de cultura e ar e, portanto, reduzida aeração, sendo necessário então fazer uma adaptação para que a tampa da placa ficasse levemente levantada (Figura 13 A) durante o cultivo permitindo maior entrada de ar para que a bactéria conseguisse produzir assim a membrana.

A substituição da glucose pelo glicerol como fonte alternativa de carbono foi eficiente, sendo possível produzir membranas de tamanhos variados (Figura 13 B) moldadas e com o tamanho de acordo com o formato do poço utilizado. A utilização do glicerol nesse processo contribui para a diminuição do custo de produção da NCB, pelo fato de ser um subproduto residual produzido em grande quantidade durante a fabricação do biodiesel. O uso de resíduos como o glicerol para a produção de NCB já foi relatado como uma boa alternativa para diminuir o seu custo de produção além de agregar valor ambiental pelo reaproveitamento do resíduo industrial (MIKKELSEN et al., 2009).

Após testes preliminares a produção das membranas a partir da *G. xylinus* foi estabelecida e padronizada em placas de cultivo de 12 poços, que produziram membranas com cerca de 2 centímetros de diâmetro e aproximadamente $1 \text{ g} \pm 0,2$ de peso quando hidratadas.

Figura 13: Cultivo de membranas de NCB em placa de cultivo celular (a) e membranas nanocelulósicas de tamanhos diferentes após a purificação e lavagem (b).



Como já mencionado anteriormente, no item 3.6.3, o processo de purificação e lavagem é bastante simples, utilizando apenas uma solução de NaOH 0,1 M, o que é considerado muito vantajoso pois não produz resíduos nocivos, diferente da celulose vegetal que necessita de uma série de etapas e vários processos químicos para seu tratamento.

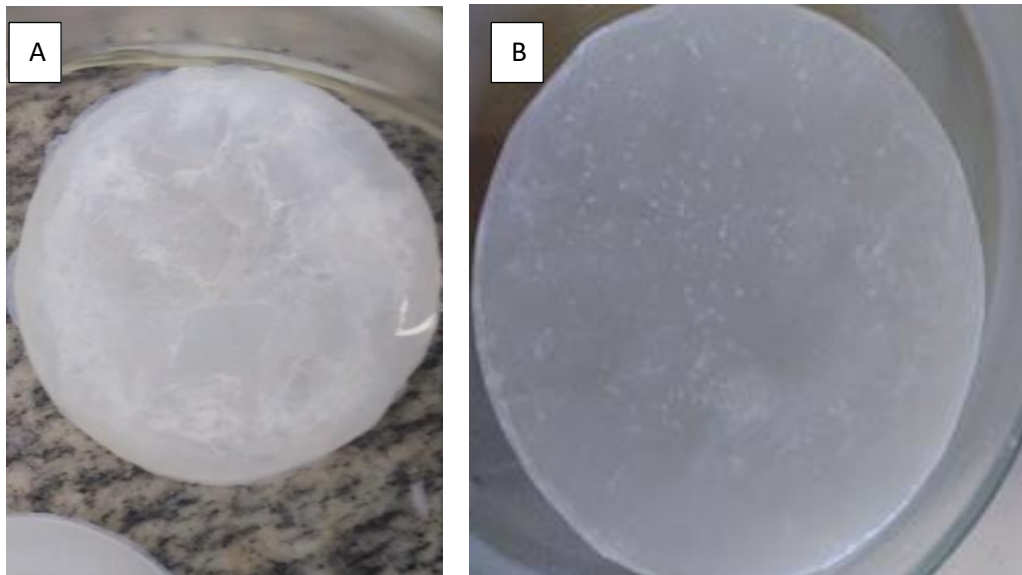
5.1.1 Análise do teor de água da nanocelulose bacteriana

Foi realizado um estudo para determinar o teor de água contido na massa da membrana, chegando-se a 98,8% de umidade. Esse resultado corrobora com a literatura que descreve a capacidade de retenção de água da nanocelulose por volta de 99% (R. REBELO et al., 2018). Tal retenção se dá pela presença de ligações de hidrogênio e grupos hidroxila que interagem entre si, formando ligações extra e inter - moleculares (ESA et al., 2014; NAVARRA et al., 2015).

5.2 Preparo do nanocompósito NCB-TiO₂

Como descrito anteriormente no item 4.4, foram testados dois métodos para impregnação das nanopartículas de dióxido de titânio na membrana nanocelulósica, um de agitação por rotação e outro por vibração ultrassônica. Uma imagem típica dos produtos obtidos pode ser observada na figura 14.

Figura 14: Nanocompósito formado por agitação por rotação (a) e vibração ultrassônica (b).



Os dois métodos testados obtiveram bons resultados, contudo o método utilizando a agitação por rotação apresentou alguns problemas durante sua implementação, sendo observado uma perda de TiO₂ por uma parte significativa do mesmo permanecer impregnado na parede do balão, além da restrição, neste caso em particular, do tamanho das membranas que sofriam uma deformação para passar pela entrada do balão. Outro fator negativo foi que a agitação por rotação tornou as membranas suscetíveis a desgastes mecânicos entre elas e com a parede do balão. Esse fator foi verificado em análise visual ao final da agitação, pois algumas membranas apresentavam deformação na sua superfície, principalmente em suas bordas.

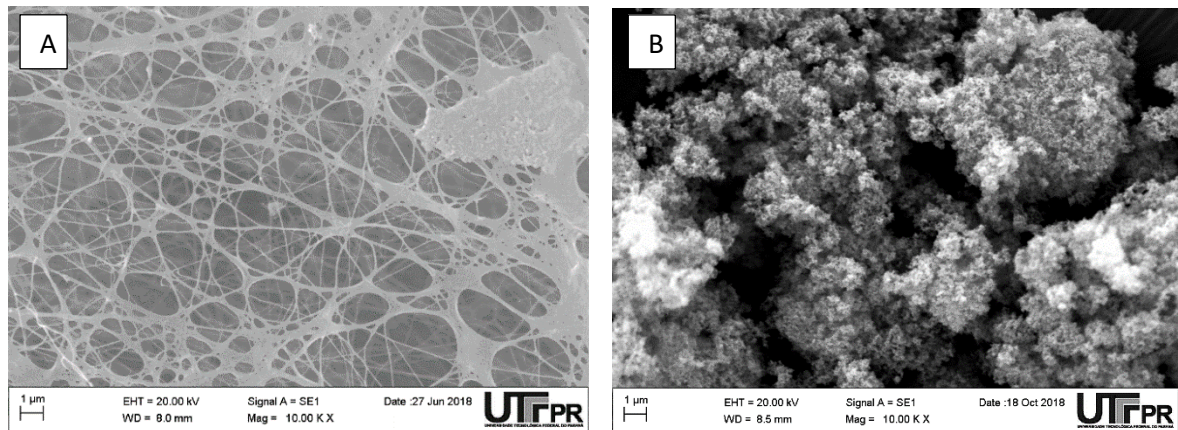
Por outro lado, o método utilizando vibração ultrassônica obteve maior eficiência, pois a vibração exercida pela cuba não interferiu na movimentação das membranas, apenas no dióxido de titânio contido na solução, que permaneceu em constante movimentação durante os 60 minutos. O TiO_2 é conhecido pela capacidade de formação de agregados pelo empacotamento das nanopartículas, fator esse que influencia de maneira negativa na eficiência do seu uso em processos de fotocatalise heterogênea (PETTIBONE et al., 2008). O movimento vibratório pode ter contribuído para uma maior dispersão e desconstrução desses agregados, além da possibilidade da impregnação de TiO_2 nas camadas mais profundas da membrana da NCB e não somente na superfície.

5.3 Caracterização do nanocompósito NCB- TiO_2

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

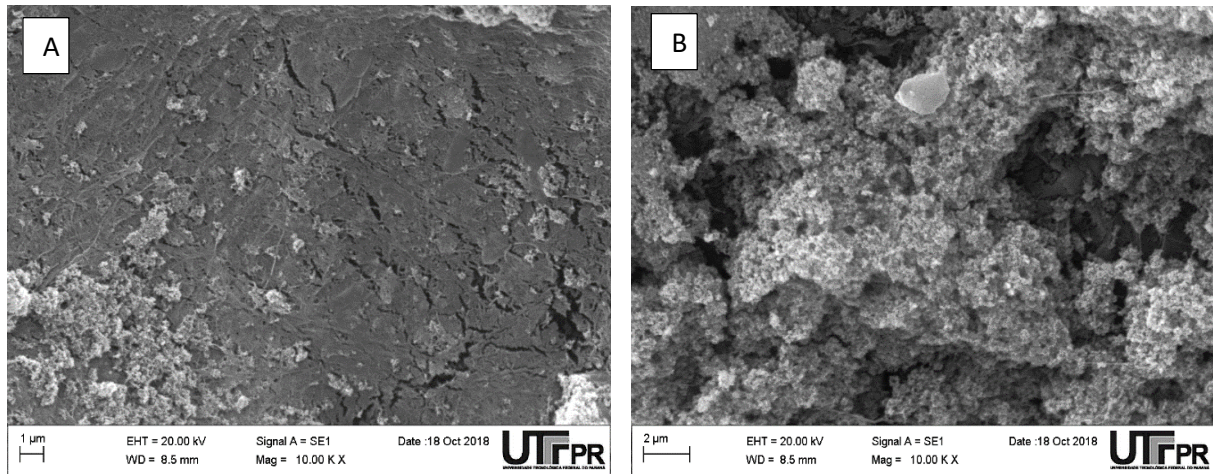
A micrografia obtida na análise da NCB pura liofilizada (Figura 15 A), demonstra a formação de uma densa rede de fibras nanocelulósicas longas, normalmente formadas pela junção de aproximadamente 50 microfibrilas em paralelo com dimensões de 3 a 20 nm (KLEMM et al., 2005b), sem apresentar direção preferencial em sua formação e áreas de aglomerações entre as mesmas. A figura 15 B ilustra a micrografia da nanopartícula de TiO_2 (P25), onde é possível verificar a sua natureza esférica. Contudo, tal material é conhecido por sua tendência de formar aglomerados, podendo dificultar a dispersão em outros materiais.

Figura 15: Nanocelulose bacteriana pura (a) nanopartículas de TiO₂ (P25) (b)



A figura 16 ilustra um comparativo entre o NCB-TiO₂ formado através da agitação por rotação (Figura 16 A) e vibração ultrassônica (Figura 16 B), ambos no aumento de 10.000x. Foi possível verificar que ambas as micrografias apresentaram em sua superfície estruturas granulares arredondadas muito semelhantes as observadas na figura 15 B, indicando que houve impregnação do TiO₂ nos dois métodos. Entretanto, em várias regiões analisadas foi observado uma diferença significativa na quantidade e na dispersão do TiO₂ entre os métodos, sendo que o nanocompósito formado através da vibração ultrassônica apresentou maior aglomeração de nanopartículas, portanto um indício de que foi o método mais eficiente. Enquanto que no método utilizando agitação por rotação foi verificado a presença de áreas de menor dispersão, sendo possível observar a rede de nanofibras da NCB em vários pontos (Figura 16 B).

Figura 16: Nanocompósito NCB- TiO₂ formado em agitação por rotação (a) vibração ultrassônica(b).



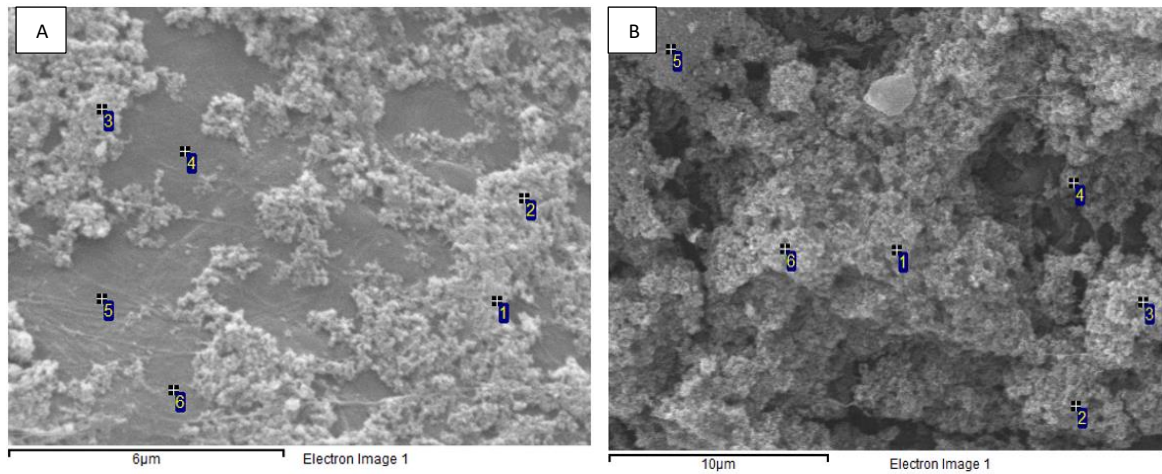
5.3.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras observadas por MEV também foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com o intuito de verificar de maneira qualitativa e semi-quantitativa, possíveis elementos químicos presentes.

Foi verificado que o nanocompósito formado por meio de agitação por rotação (Figura 17 A) indicou a presença do TiO₂ dos pontos 1 a 6, sendo que os espectros de maior porcentagem estavam posicionados das bordas da amostra (espectro 1, 2 e 3 com 5,74, 7,02 e 7,04 % respectivamente) enquanto que a parte mais central apresentou vários espaços entre os aglomerados de nanopartículas com pouco titânio em relação aos demais pontos (espectro 4 e 5 com 1,22 e 1,24 % respectivamente), sendo possível verificar a presença de 4,14 % de titânio, em média, do peso da amostra.

Em comparação, o nanocompósito formado através da vibração ultrassônica (Figura 17 B) apresentou maior dispersão de TiO₂, com a média entre os seis pontos analisados em cerca de 21,5 % de titânio (Ti) do peso da amostra, sobretudo os pontos mais centralizados da mesma apresentaram maior porcentagem (espectro 1 e 6) com 33,24 e 28,37 % respectivamente, enquanto os espectros 2, 3, 4 e 5 indicaram a presença de 19,8, 18,7, 12 e 18 % respectivamente.

Figura 17: Pontos coletados pelo EDS nos nanocompósitos formados por agitação por rotação (a) e vibração ultrassônica (b) .

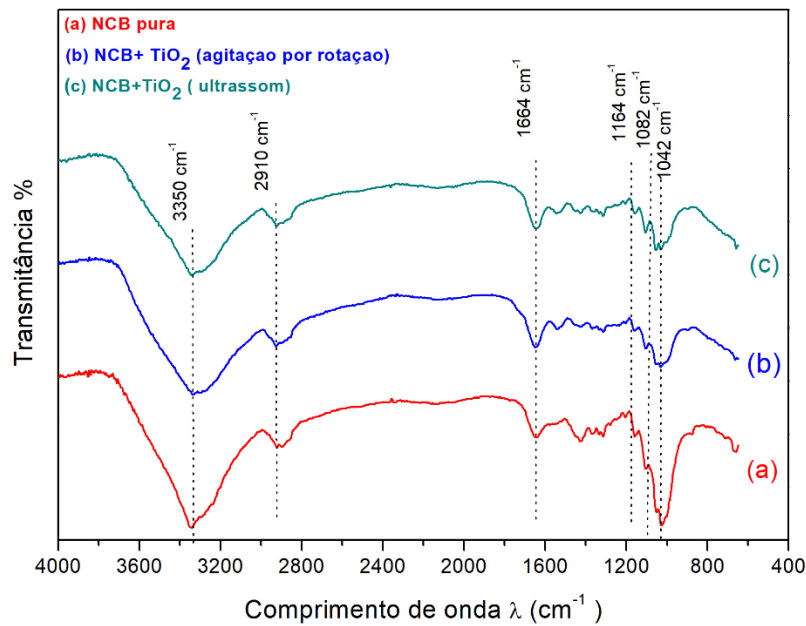


Os valores obtidos através da análise por EDS foram um forte indício de que o método utilizando vibração ultrassônica apresentou maior eficiência, tanto pela quantidade de nanopartículas retidas na superfície da nanocelulose quanto por uma dispersão mais homogênea.

5.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformadas de *Fourier* (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformadas de *Fourier* (FTIR) permitiu a identificação e determinação de características estruturais das amostras, principalmente no que se refere a grupos funcionais e ligações presentes na mesma. Em uma comparação entre os nanocompósitos formados por meio da agitação por rotação e vibração ultrassônica com a nanocelulose pura (Figura 18), a banda de 3350 cm^{-1} é atribuída a alongamentos de OH, já a banda de 2.910 cm^{-1} e 1664 cm^{-1} indicaram a presença de ligações do tipo C-H, característica da NCB (KHALID et al., 2017). As bandas entre 1000-1300 apresentaram, em ambas as amostras, vibrações características de C-OH (1042 cm^{-1}) e C-O-C (1164 cm^{-1}), embora menos intensas em relação a NCB, devido as nanopartículas depositadas na sua superfície (QIAN; ANTONIETTI; YU, 2007). Já a banda de 1082 cm^{-1} observada em ambos nanocompósitos indica a possível presença de Ti-O-Si (FARAG et al., 2017).

Figura 18: Comparação da nanocelulose pura com os nanocompósitos formados pelos dois métodos testados através de análise por FTIR.

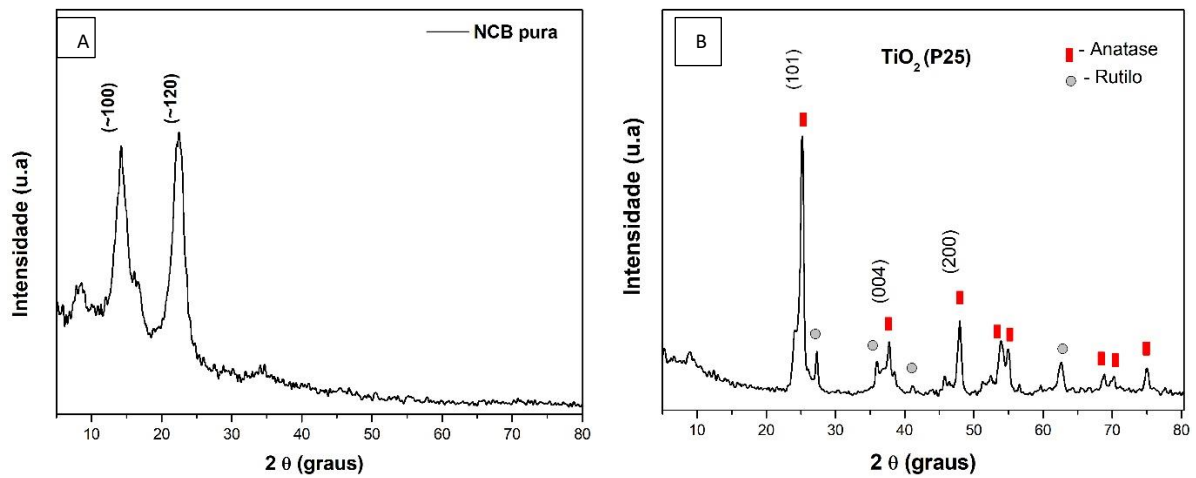


5.3.4 Difração de Raios -X (DRX)

Por meio da análise de DRX foi possível verificar as propriedades cristalinas da NCB pura, assim como alterações microestruturais que possam ocorrer ao se impregnar nanopartículas de TiO_2 em sua superfície. A nanocelulose bacteriana é conhecida por sua natureza semicristalina, contando com um amplo espectro de picos, sendo dois picos maiores identificados em torno de $\sim 14^\circ$, $\sim 22^\circ$ e 23° com planos cristalográficos de (~ 100), (~ 110) e (~ 120) respectivamente (Figura 19 A)(CASTRO et al., 2011).

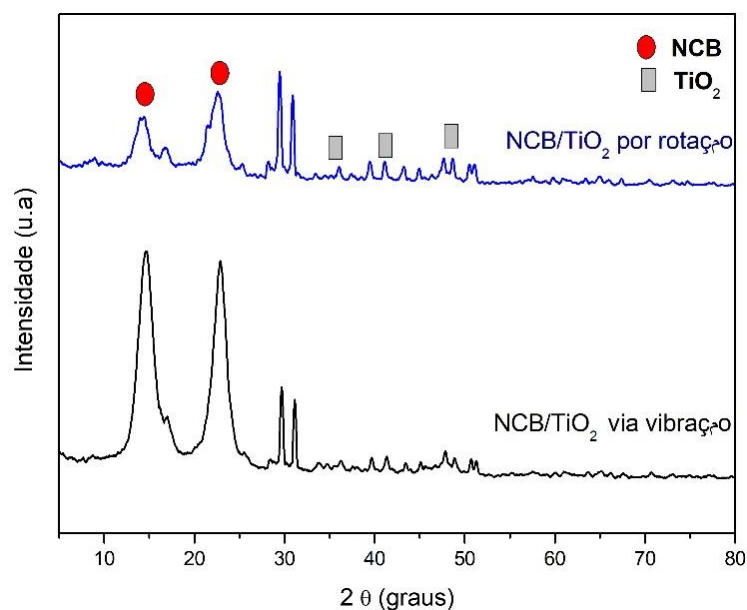
As nanopartículas de TiO_2 (P25) por sua vez, costumam apresentar duas formas de dióxido de titânio, a anatase e rutilo, normalmente em porcentagens de 80% de anatase e 20% de rutilo ou ainda 70% de anatase e 30% de rutilo, fato evidenciado na figura 19 B por seus amplos espectros, sendo os principais reportados $2\theta \sim 25^\circ$, $\sim 36^\circ$ e $\sim 47^\circ$ com planos cristalográficos de 101, 004 e 200 respectivamente.

Figura 19: Nanocelulose pura (a) e nanopartículas de dióxido de titânio (b) analisadas por DRX.



Para confirmar a impregnação das nanopartículas de TiO₂ na NCB é necessário que no difratograma haja a presença de picos característicos tanto da NCB pura quanto do TiO₂, fato observado na figura 20, que mostra um comparativo entre os dois métodos de impregnação. Foi identificado a presença de dois picos maiores entre aproximadamente 14 e 22-23°, devido a semi-cristalinidade da NCB e 3 picos entre 36, 41 e 48° identificados como pertencentes ao TiO₂, comprovando a formação do nanocompósito em ambos os métodos.

Figura 20: DRX de nanocompósitos formados por agitação por rotação e vibração ultrassônica.



Através da análise do difratograma foi possível determinar o índice de cristalinidade da nanocelulose pura e dos nanocompósitos formados, descritos na tabela 1.

Tabela 1: Índice de cristalinidade da NCB e nanocompósitos.

Amostra	% cristalinidade
Nanocelulose pura	67,4
Nanocompósito via agitação por rotação	46,5
Nanocompósito via vibração ultrassônica	59,1

A cristalinidade da nanocelulose pura foi de cerca de 67% enquanto que os nanocompósitos tiveram uma leve diminuição (46 e 59% no nanocompósito formado por meio de agitação por rotação e vibração ultrassônica, respectivamente), resultados que corroboram com a literatura que relata a média de cristalinidade da NCB em média de 60% (GRANDE et al., 2009). A diminuição na intensidade dos espectros referentes a nanocelulose livre observada nos nanocompósitos, é um indicativo da diminuição de cristalinidade do mesmo, uma característica comum já relatada em outros trabalhos que utilizaram aditivos em biopolímeros, (UL-ISLAM et al., 2011; KHALID et al., 2017), indicando, portanto a impregnação do TiO₂ e consequente formação do nanocompósito.

5.3.5 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

As análises realizadas nas amostras do nanocompósito por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) demonstraram que o método utilizando a vibração ultrassônica obteve maior eficiência na impregnação de TiO₂ na matriz nanocelulósica (Tabela 2), endossando resultados obtidos por MEV, EDS e FTIR anteriormente descritos. Tais resultados demonstram que o uso de

vibração ultrassônica pode ser uma boa alternativa para a impregnação de nanopartículas na nanocelulose por métodos físicos, pois contribui para uma maior dispersão, além de diminuir as chances de aglomeração do TiO_2 ao longo da superfície nanocelulósica.

Tabela 2: Análise de TiO_2 presente nos nanocompósitos por meio de ICP-EOS

Concentração de TiO_2 na solução para síntese do nanocompósito (g/L)	TiO_2 presente no NCB via vibração ultrassônica (mg)	TiO_2 presente na NCB via agitação por rotação (mg)
2,5	65,4±0,0023	37,5 ±0,0389

Tendo em mente tais resultados, foi possível mensurar a quantidade de TiO_2 presente ao todo nos 9 g de nanocompósito utilizados nos ensaios fotocatalíticos. Sabendo que a nanocelulose é composta por 98,8 % de água, o peso seco utilizado nos ensaios foi de 108 mg, dos quais 35 mg eram provenientes das nanopartículas. Portanto, para o tratamento de 370 mL de solução com corante na concentração de 35 mg/L estavam disponíveis cerca de 35 mg de TiO_2 impregnado nas membranas celulósicas.

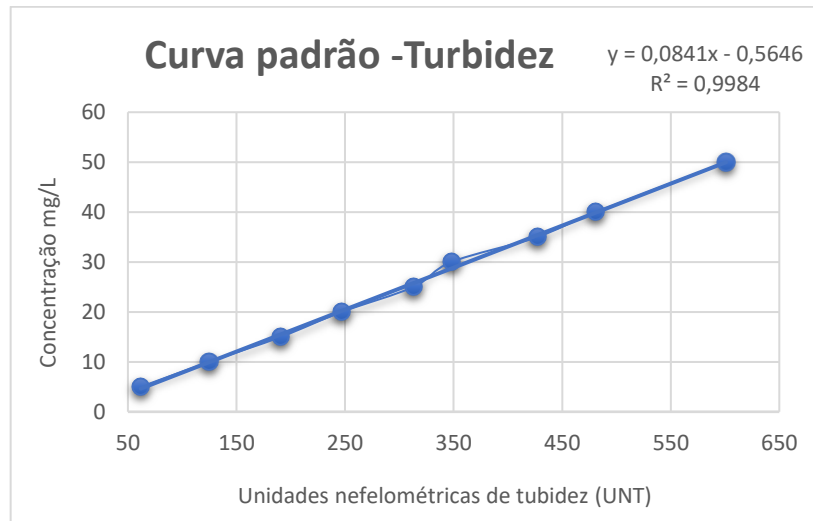
5.4 Estudo de desprendimento do TiO_2 por ensaios de turbidez.

Um dos principais fatores para obter-se eficiência na impregnação de nanopartículas em matrizes, reside na capacidade que a mesma possui de manter as nanopartículas adsorvidas em sua superfície, evitando dessa forma o seu desprendimento e conseqüente dispersão no meio líquido a ser tratado.

Os métodos utilizados neste estudo para impregnação de nanopartículas foram por meio de impregnação física, ou seja, sem o uso de nenhum ligante químico. Portanto, para determinar a eficiência de tal método é imprescindível avaliar um possível desprendimento das nanopartículas retidas na NCB. Para isso foram conduzidos ensaios de turbidez, realizados em duplicata. Inicialmente foi construída

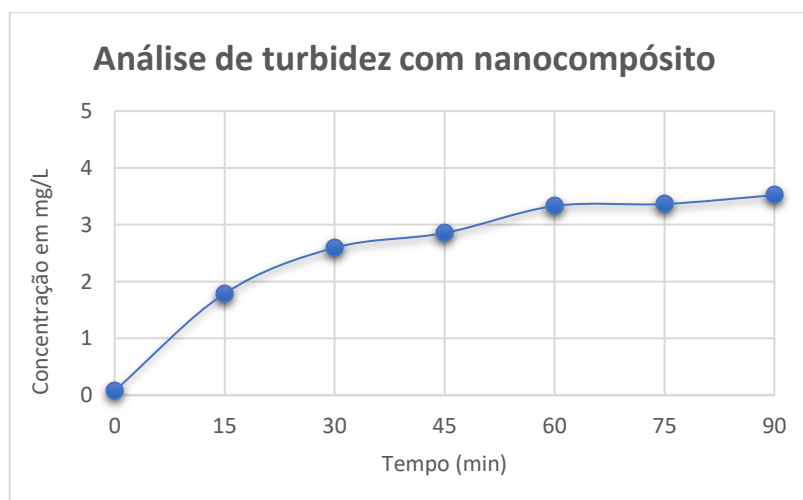
uma curva padrão com o TiO_2 (Gráfico 01), que obteve valor do $R^2 = 0,9984$, sendo considerado adequado.

Gráfico 01: Curva padrão de turbidez do TiO_2 .



A partir da curva foi possível estimar a quantidade de TiO_2 desprendido durante os 90 minutos de fotocatalise. Ao final dos ensaios foi observado a presença de cerca de 3,5 mg/L de dióxido de titânio (Gráfico 02) livre no meio líquido, representando um desprendimento de 10% da quantidade presente nas membranas, verificado anteriormente pelo ICP-OES.

Gráfico 02: Análise de desprendimento do TiO_2 por turbidez ao longo de 90 minutos de agitação.

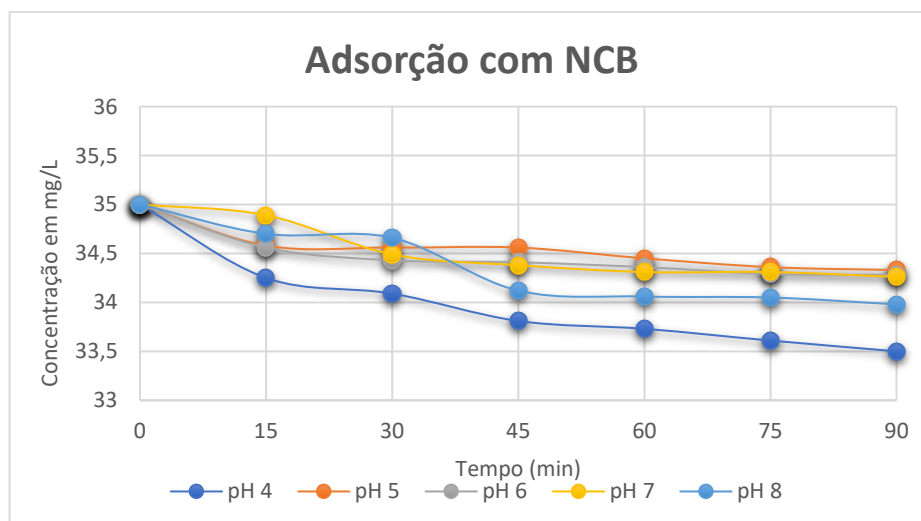


5.5 Ensaio de adsorção

Como mencionado no item 3.6.4, a nanocelulose possui muitas características desejáveis, sendo que é altamente hidrofílica e possui boa capacidade de adsorção. Alguns estudos já foram realizados com o uso da nanocelulose como bioissorvente para tratamento de contaminantes como metais pesados (ZHU et al., 2011), mercúrio (REZAZEE et al., 2005) e até mesmo corantes (ALI et al., 2012).

Devido a sua reconhecida atividade como bioissorvente, ensaios foram conduzidos utilizando a NCB pura para determinar a capacidade de adsorção do PR5, com o intuito de verificar se o mesmo exerceu influência significativa durante os ensaios fotocatalíticos. O gráfico 03 traz a cinética de adsorção a cada 15 minutos, adotando-se a faixa do cromóforo como referência ($\lambda_{\text{máxima}} = 598 \text{ nm}$), enquanto a figura 21 ilustra a descoloração que ocorreu após os 90 minutos de exposição a solução com o corante.

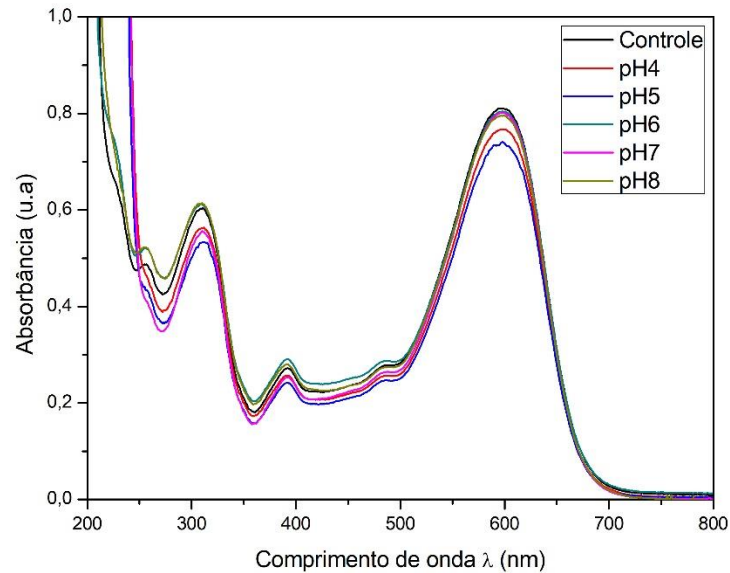
Gráfico 03: Concentração do corante PR5 durante os ensaios de adsorção.



Ao final dos 90 minutos de exposição da nanocelulose a solução com corante, foi verificada uma taxa de adsorção relativamente baixa de corante pela NCB, sendo que o pH 4 apresentou a maior eficiência, em torno de 3,7 %, enquanto o pH 5 foi de

2,21%, o pH 6 de 0,58 %, o pH 7 de 1,3 % e o pH 8 de 1,88% de remoção da concentração inicial do corante (35 mg/L) (Tabela 3).

Figura 21: Ensaio de adsorção com a nanocelulose pura após 90 minutos.



Através da equação 3 foi possível calcular a constante K_2 , obtida através do declive da reta (regressão linear) e o valor do q_e (quantidade adsorvida do corante em equilíbrio).

Tabela 3: Parâmetros calculados pela equação de descoloração e cinética de pseudo-segunda ordem.

pH	$q_{\text{máx}}$ (mg/L)	% Remoção	q_e (mg)	K_2	R^2
4	$0,515 \pm 0,013$	3,7	1,51	0,0006	0,986
5	$0,254 \pm 0,010$	2,21	0,96	0,0002	0,966
6	$0,013 \pm 0,002$	0,58	0,57	0,006	0,951
7	$0,030 \pm 0,005$	1,3	0,66	0,0001	0,943
8	$0,025 \pm 0,003$	1,88	0,78	0,0002	0,928

Existem alguns fatores que estão diretamente relacionados a capacidade de adsorção de um material, tais como a interação entre o adsorvente e o adsorvato, o tamanho da partícula ou área de superfície de contato do adsorvente, temperatura, pH, tempo de contato e concentração inicial do adsorvato (DĄBROWSKI, 2001). É importante salientar que os experimentos utilizando a nanocelulose como biossorvente normalmente são conduzidos com a membrana seca, visto que a nanocelulose hidratada possui cerca de 98,8% de água na sua composição, sendo, portanto, necessário a retirada da água da sua matriz para que a mesma tenha sua capacidade como adsorvente de maneira integral.

Porém, como o objetivo de tais ensaios era determinar se a nanocelulose por si só influenciaria na concentração final do corante, adsorvendo parte significativa do mesmo, era necessário utilizá-la nas mesmas condições em que os ensaios fotocatalíticos seriam conduzidos, ou seja, com o nanocompósito hidratado. Mesmo estando hidratada a nanocelulose ainda conseguiu adsorver parte do corante presente na solução, embora a maior atividade não tenha alcançado 4% de descoloração da solução. Isso demonstra que a capacidade adsorvente da NCB, neste caso, não influenciou de maneira significativa os resultados de descoloração obtidos pela fotocatalise heterogênea.

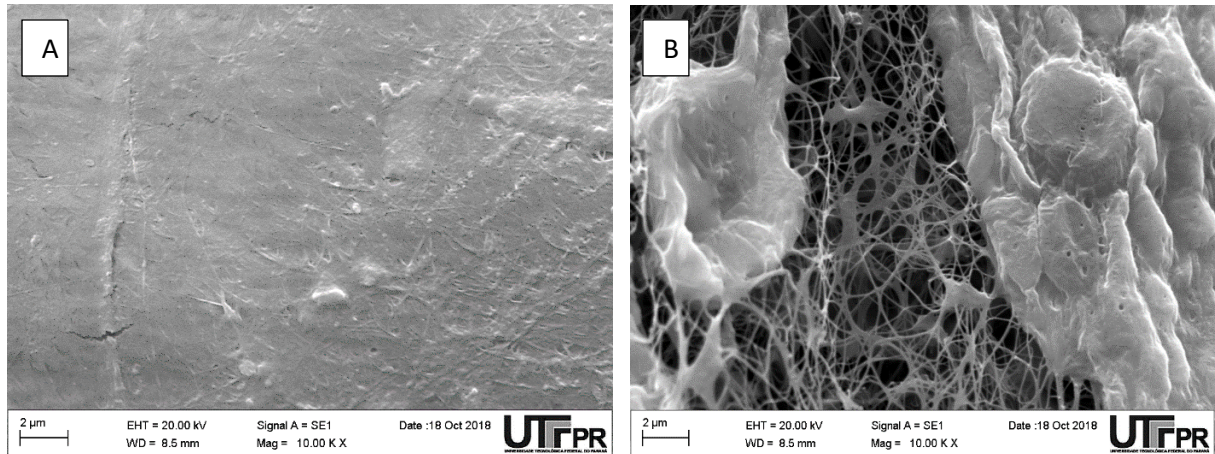
5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura na NCB após ensaios de adsorção

Amostras da nanocelulose após os ensaios de adsorção também foram analisadas pela MEV para verificar se houve modificação na superfície da NCB. Contudo, devido à natureza delicada da nanocelulose, foi possível apenas observar a NCB em parte dos valores de pH testados nos ensaios de adsorção.

A figura 23 apresenta a micrografia da NCB após ensaio de adsorção em pH 7 (Figura 22 A) e pH 8 (Figura 22 B), sendo possível verificar diferenças significativas entre as duas. Em pH 7 há um indício de uma maior adsorção de PR5, sendo observado pelas fibras nanocelulósicas estarem praticamente escondidas, possivelmente devido a uma grande quantidade de solução com corante presente em sua matriz, que aglomerou, de certa forma, as nanofibras da NCB. No pH 8 foram observadas algumas áreas de maior adsorção com a formação de estruturas maiores,

possivelmente formadas pelas nanofibras inchadas com a solução do corante, e outras áreas em que a rede de fibrilas está totalmente aparente (Figura 22 B).

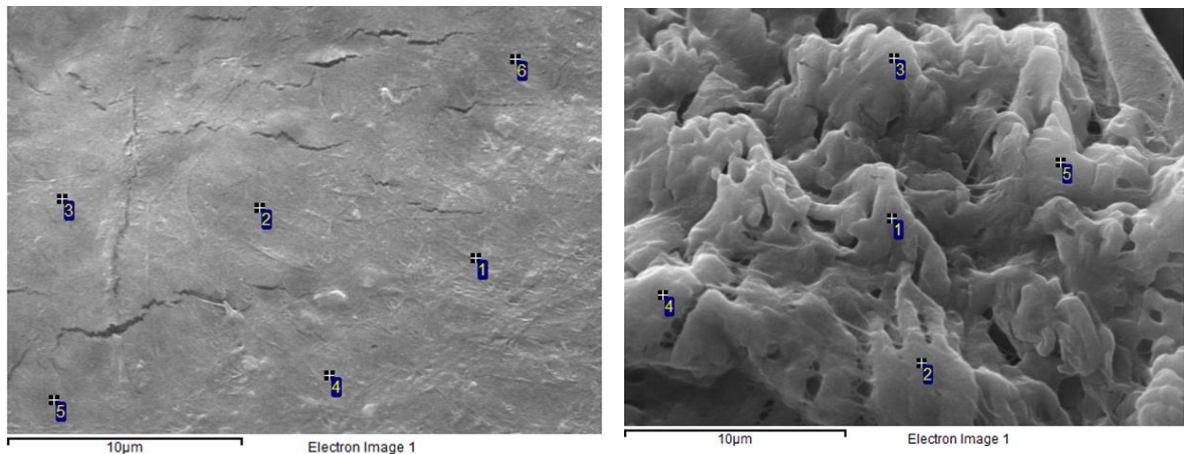
Figura 22: Nanocelulose após ensaios de adsorção em pH 7 (a) e 8 (b).



5.5.2 Espectroscopia de energia dispersiva na NCB após ensaios de adsorção

Amostras da nanocelulose após os ensaios de adsorção em pH 7 (Figura 23 A) e pH 8 (Figura 23 B) foram analisadas pelo EDS. Em ambas as amostras foram observados uma quantidade considerável de sódio (Na) e fósforo (P). Em pH 7 os pontos coletados de 1 a 6 apresentaram um média de 12,5% de sódio e 16,3% de fósforo, enquanto que em pH 8 nos 5 pontos coletados foi observada a presença de cerca de 21% de sódio e 16% de fósforo em média. Tais elementos fazem parte da composição dos fosfatos utilizados para o ajuste de ambos os valores de pH, portanto, a presença dos mesmos é um indício de certa adsorção de fosfatos durante o período de exposição. Contudo, a estrutura do corante PR5 também conta com o sódio, sendo também possível haver certa contribuição da adsorção do corante na matriz, para a quantidade expressiva desse elemento.

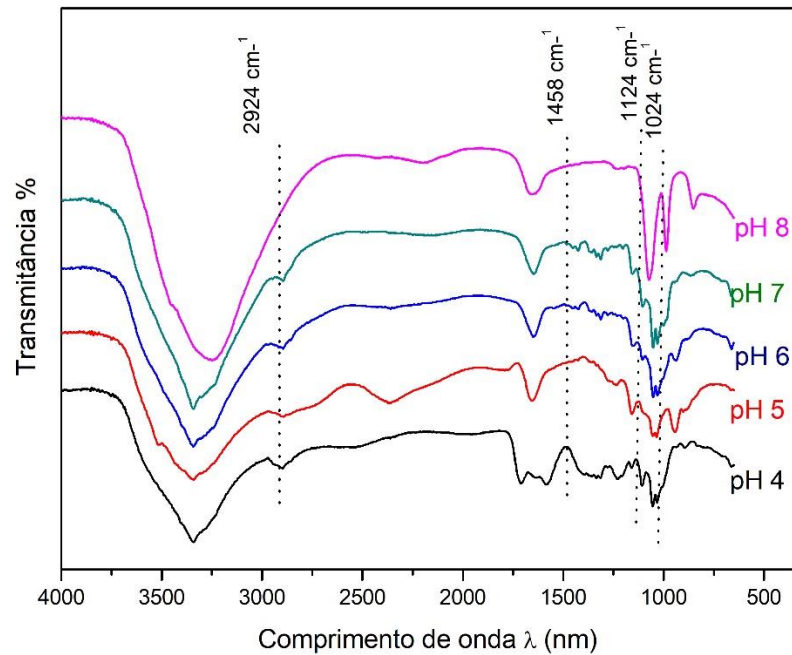
Figura 23: Análise de EDS da nanocelulose pura após ensaio de adsorção em pH 7(a) e pH 8 (b).



5.5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR) na NCB após ensaios de adsorção

Nas análises realizadas com a nanocelulose após os ensaios de adsorção conduzidos do pH 4 ao 8 (Figura 24) foi verificado a presença da banda 2924 cm^{-1} em todos os valores de pH (com exceção do pH 8) que é característico do grupamento químico CH_3 . Na banda 1458 cm^{-1} foi observado no pH 4 a presença de ligações do tipo -N-N-azo pertencentes a estruturas aromáticas (NEOH et al., 2015), além de vibrações -S=O- (1122 cm^{-1}) e grupos sulfônicos (1024 cm^{-1}) que estão presentes no corante PR5 (BILAL et al., 2017), demonstrando que houve adsorção de parte do corante na membrana nanocelulósica, confirmando o resultado observado nas análises de MEV e EDS.

Figura 24: Análise de amostras de nanocelulose após ensaios de adsorção em pH 4, 5, 6, 7 e 8 por FTIR.

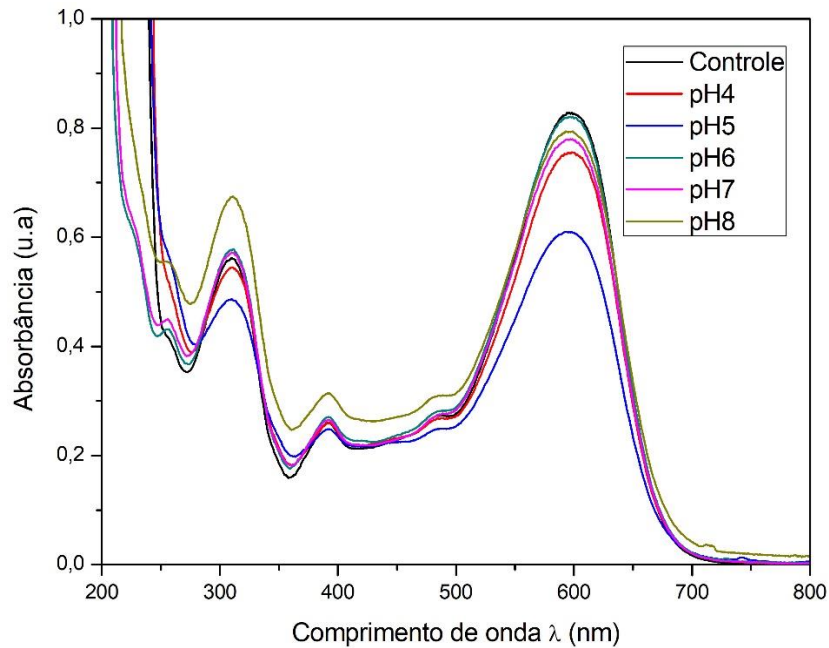


5.6 Ensaios de fotólise

O Preto reativo 5 é descrito na literatura como um corante de alta estabilidade, sendo considerado resistente a processos de fotólise, por exemplo. Contudo, torna-se necessário avaliar a influência que somente a exposição a luz UV teria nos resultados dos ensaios de fotocatalise utilizando o nanocompósito. Foram conduzidos ensaios de fotólise, como um branco, realizados em duplicata, nas mesmas condições de temperatura, tempo e concentração do corante utilizadas nos demais ensaios. Após 90 minutos de exposição a luz UV foi observada degradação parcial em todos os valores de pH testados (Figura 25).

Os resultados da taxa de descoloração com desvio padrão estão dispostos na tabela 4, onde foi observado que com exceção do pH 5 que obteve quase 35% de descoloração, os demais valores de pH testados não apresentaram taxa de descoloração significativa. Uma das hipóteses para explicar tal degradação no pH 5 seria referente ao uso de solução tampão utilizada para o ajuste do mesmo, composta de ácido cítrico e citrato de sódio (0,1 M)

Figura 25: Comparação da descoloração do PR5 do pH 4 ao 8 após 90 minutos de exposição a luz UV.



Contudo, é preciso levar em consideração que o pH 4 também foi ajustado com o uso das duas soluções, porém o pH 5 continha uma quantidade maior de citrato de sódio em sua composição e o uso de sais pode ter influenciado no processo de fotólise.

Tabela 4: Taxa de descoloração do PR5 após ensaios de fotólise.

pH	% descoloração	Desvio padrão
4	4,2	0,091
5	34,7	0,939
6	1,9	0,539
7	4,1	0,018
8	3,3	1,895

LUCAS e PERES (2006) publicaram estudos realizados com o PR5 em que a exposição a luz UV, oriunda de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (25 W),

causou um decaimento de aproximadamente 40% da concentração inicial após 90 minutos. LOW et al.,(2012) também publicou um estudo com ensaios de fotólise obtendo após 3 horas, uma taxa de descoloração de 87% do corante preto reativo 5. Essa descoloração pode ser explicada pela presença de grupos azo e vinilsulfona que são susceptíveis a processos de fotólise (PANSWAD; LUANGDILOK, 2000).

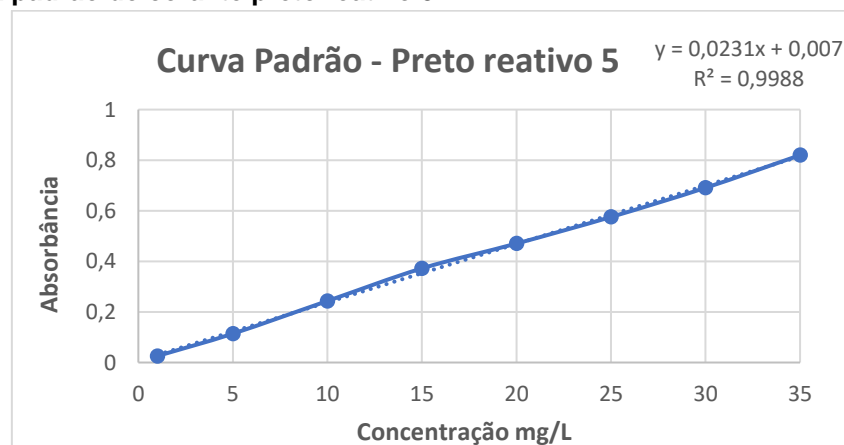
Outro ponto a ser analisado é que na faixa de 310 e 254 nm, atribuída a presença de produtos intermediários e benzeno, quase todos os valores de pH apresentaram leve decaimento, com exceção do pH 8 que apresentou um aumento significativo da absorbância, embora tenha removido apenas cerca de 3,3% da cor da solução, a sua atividade na degradação parcial e conseqüente formação de subprodutos foi acentuada. Como já mencionado anteriormente, a degradação parcial pode ser bastante perigosa por possibilitar a ligação destes compostos intermediários com outras substâncias, gerando subprodutos potencialmente tóxicos, além da própria toxicidade desses compostos, como o benzeno, por si só.

5.7 Ensaios fotocatalíticos

5.7.1 Curva padrão do corante preto reativo 5

A curva padrão do corante foi construída (Gráfico 04), identificando o comprimento de onda máximo de 598 nm. O valor de $R^2 = 0,9988$ sendo considerado adequado.

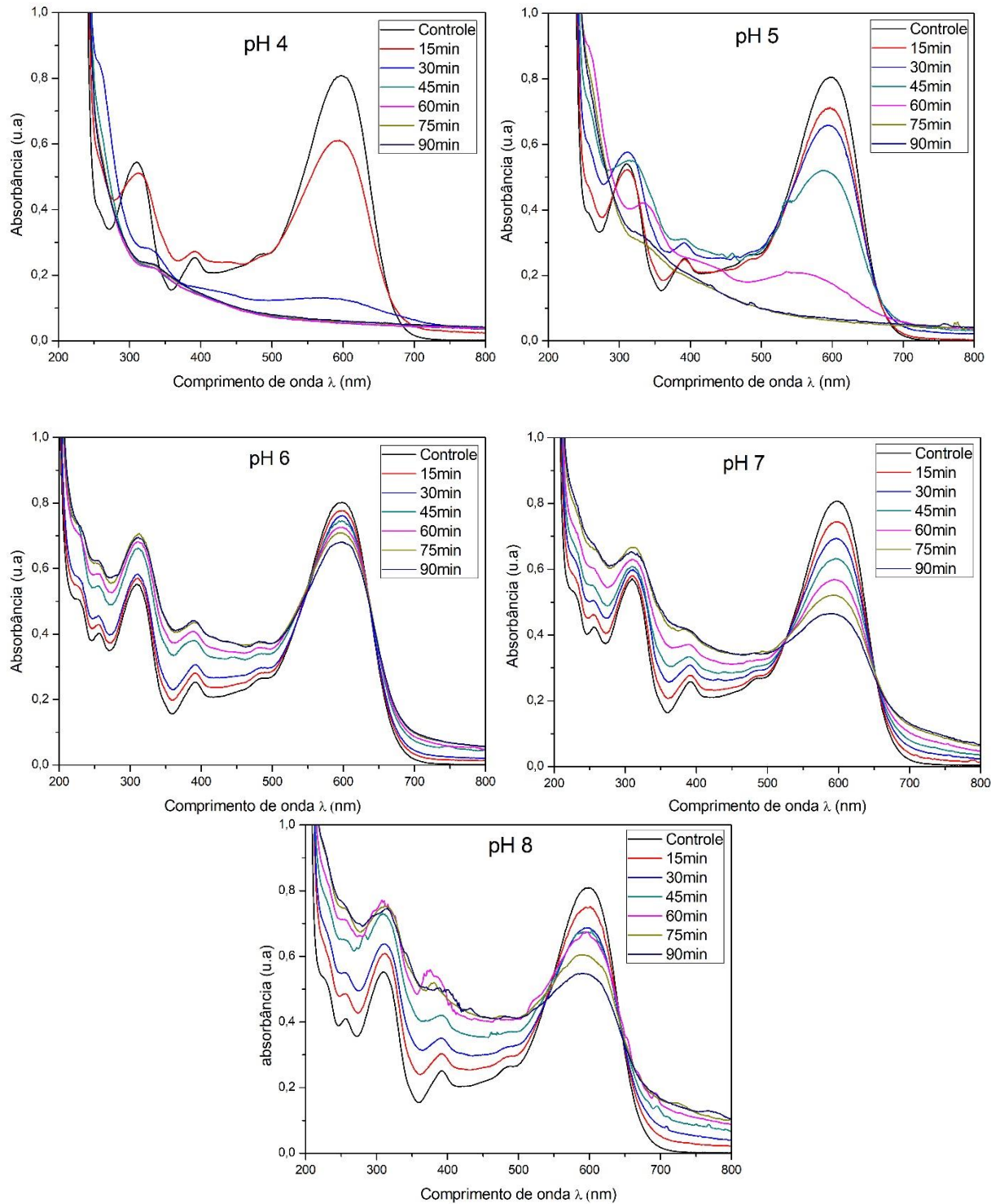
Gráfico 04: Curva padrão do corante preto reativo 5.



5.7.2 Experimentos fotocatalíticos

A figura 26 traz os espectros dos ensaios fotocatalíticos do pH 4 ao 8, com leitura a cada 15 minutos para verificar a taxa de degradação.

Figura 26: Ensaios fotocatalíticos utilizando a NCB-TiO₂ em pH 4 ao 8.



Ao final dos 90 minutos de reação, foi determinado a média da taxa de descoloração (%) para cada um dos valores de pH testados, utilizando o comprimento de onda 598 nm (Tabela 05).

É importante destacar que a remoção da cor é apenas um dos mecanismos que ocorrem durante a fotocatalise heterogênea. Durante o processo de fotocatalise com TiO_2 e utilizando luz UV são gerados radicais hidroxila, que são os principais responsáveis por atacar o poluente orgânico por meio de uma série de reações químicas, decompondo a estrutura complexa do corante em compostos intermediários menores (HOFFMANN et al., 1995b). Os locais próximos as ligações azo (C-N=N-) sofrem degradação durante a fotocatalise mediada por TiO_2 , levando a remoção da cor no meio tratado por meio da quebra de ligações C-N e N=N (ZHAN; CHEN; TIAN, 1998b).

A maior atividade na remoção da cor foi observada em valores de pH mais ácidos, 4 e 5, que obtiveram valores da taxa de descoloração (%) bastante próximos e acima de 90 %, sendo que em pH 4 aos 60 minutos a solução já havia chegado a sua descoloração máxima. O pH 6 obteve a menor porcentagem de descoloração, cerca de 12% enquanto no pH 7 e 8, mais básicos, apresentaram cerca de 35% de remoção de cor após 90 minutos de reação. A descoloração obtida após ensaios pode ser observada através da figura 27

Figura 27: Descoloração após 90 minutos de fotocatalise (esquerda para direita) pH 4 ao 8.



Ao se observar os espectros na figura 26, foram identificados três bandas maiores que sofreram modificação na absorbância durante os ensaios, na faixa de 598, 310 e 254 nm. Na banda de 598 nm, atribuída a presença do cromóforo, foi observado a diminuição ao longo dos 90 minutos em todos os valores de pH testados. Por outro lado na faixa de 310 nm diminuiu ligeiramente no pH 4 e 5 e aumentou sua

absorbância em pH 6, 7 e 8, sendo que esta banda geralmente está relacionado a clivagem do anel de naftaleno presente na estrutura do PR5, podendo resultar então na formação de compostos intermediários de benzeno (DAMODAR; YOU, 2010). A banda de 254 nm é geralmente atribuída a presença de benzeno e em todos os ensaios fotocatalíticos, houve ao final dos 90 minutos de reação, um aumento da absorbância nesta faixa, indicando a possível presença de benzeno no meio após a fotocatalise. Esses resultados demonstram que as ligações azo foram as primeiras a sofrerem degradação, removendo a cor da solução, através da sua quebra, gerando nesse processo, componentes intermediários como o benzeno.

Tabela 5: Taxa de descoloração do PR5 após fotocatalise heterogênea.

pH	% Remoção da cor
4	91,84±0,17
5	91,14±0,01
6	12,65±0,03
7	35,6±0,01
8	33,47±0,05

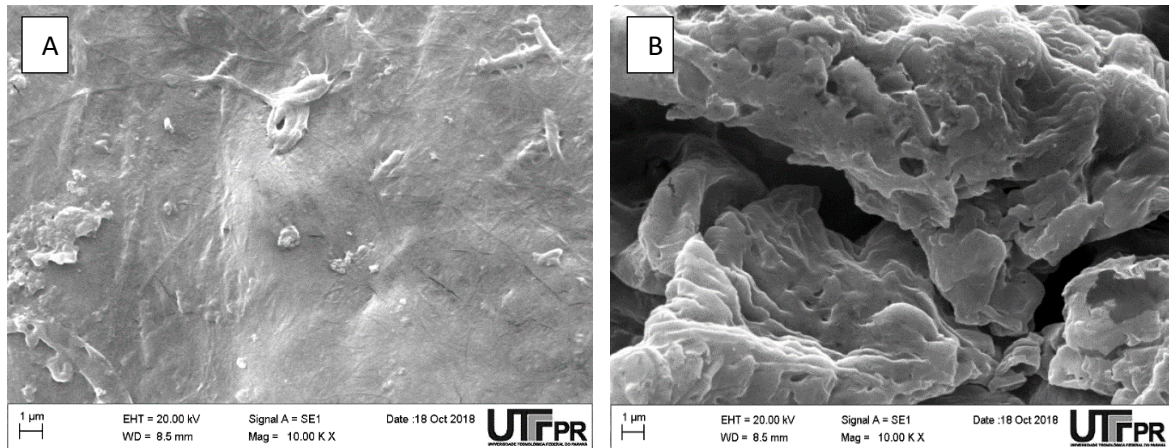
5.7.2.1 Microscopia eletrônica de varredura no nanocompósitos após ensaios fotocatalíticos

Amostras do nanocompósito utilizado nos ensaios fotocatalíticos em pH 7 (Figura 28 A) e pH 8 (Figura 28 B) também foram analisados para avaliar possíveis mudanças na superfície do nanocompósito e identificar a presença do TiO₂.

Em ambas micrografias foi observado a formação de estruturas intumescidas das fibras nanocelulósicas, porém no pH 6 foi detectado a formação de uma “película” sobreposta as nanofibras, sendo que a presença do TiO₂ foi ocultada em ambas as amostras, possivelmente devido ao processo de adsorção que ocorre concomitantemente ao de fotocatalise, que pode ter unido a rede de fibras da NCB, impedindo a exposição do TiO₂ na superfície do nanocompósito. Outra possível

hipótese para tal modificação seria o desgaste da membrana durante a fotocatalise, causando um rearranjo nas nanofibras.

Figura 28: Nanocompósitos após fotocatalise em pH 7(a) e pH 8 (b).

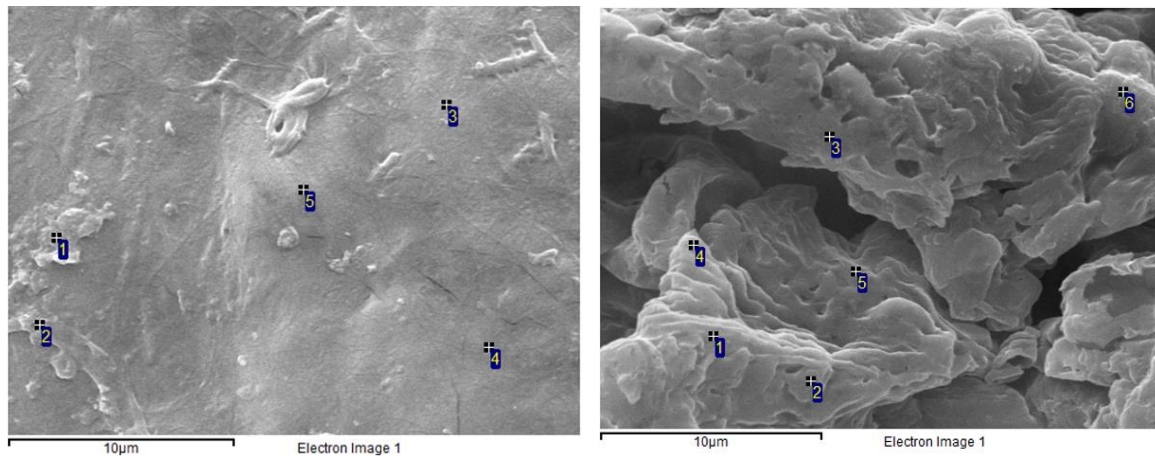


5.7.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no nanocompósitos NCB-TiO₂ após ensaios fotocatalíticos

Nas análises realizadas com as amostras dos nanocompósitos após seu uso no processo de fotocatalise, tanto o realizado em pH 7 (Figura 29 A) quanto o conduzido em pH 8 (Figura 29 B) apresentaram quantidade significativa de sódio (Na) e fósforo (P), cerca de 12 e 15% de sódio e 15% de fósforo em ambas as amostras em média.

A presença de ambos os elementos como já mencionado anteriormente nas análises da nanocelulose após os ensaios de adsorção (item 5.5.2) está possivelmente relacionada ao uso de solução tampão para o ajuste do pH da solução com o corante, que contava com fosfato monossódico (NaH₂PO₄) e fosfato dissódico (Na₂HPO₄), porém a presença de sódio pode também estar relacionada a adsorção do corante PR5 que pode ter ocorrido durante a fotocatalise, já que esse elemento também está presente na estrutura química do corante (conforme mostrado na Figura 1 no item 3.2.2).

Figura 29: Análise de EDS do nanocompósito após fotocatalise em pH 7 (a) e pH 8 (b).



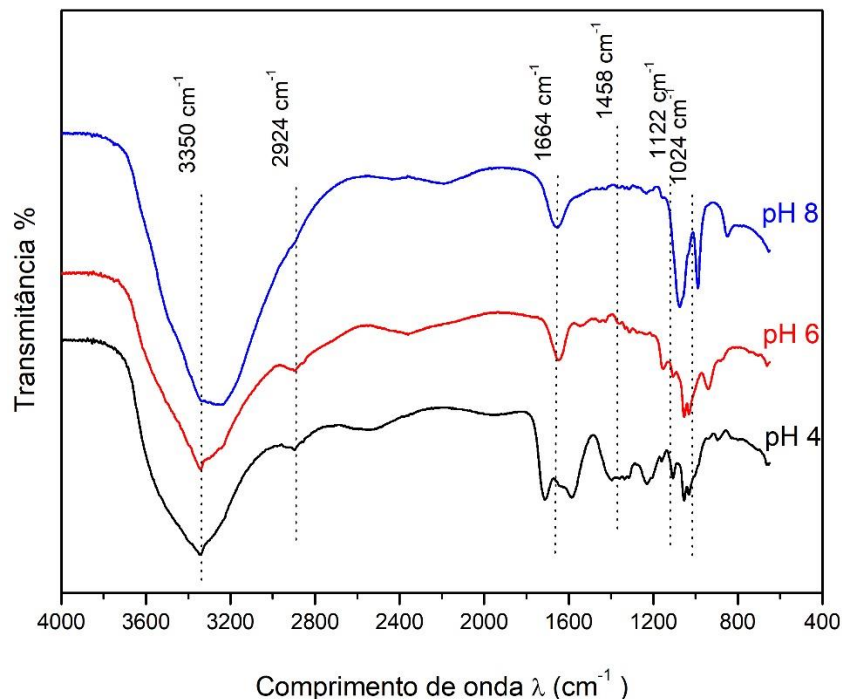
Outro fato observado foi a ausência de dióxido de titânio, com exceção do espectro 3 (Figura 29 B) que apresentou uma pequena quantidade, cerca de 0,26% de titânio, após a fotocatalise. Essa ausência pode estar relacionada a um desprendimento das nanopartículas durante a reação, contudo é importante salientar que as amostras quando em contato com o corante formavam uma “película” sobre superfície das nanofibras, um indício da adsorção do corante no nanocompósito, fato observado anteriormente na figura 28.

Dessa forma, as regiões contendo o dióxido de titânio possivelmente estavam recobertas por essa película, ou haviam sofrido o rearranjo das nanofibras, dificultando, portanto, uma análise completa dos elementos presentes na amostra, sendo que para tal seria necessário a abertura da amostra e sua análise nas camadas mais internas. Deve-se ressaltar que pela fina espessura do nanocompósito, o mesmo não resistiu a incidência de elétrons tanto pela MEV quanto pela EDS para que fosse confirmada tal hipótese.

5.7.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformadas de *Fourier* (FTIR) no NCB-TiO₂ após ensaios fotocatalíticos

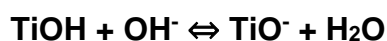
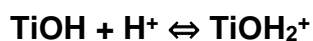
Foram analisadas amostras dos nanocompósitos de NCB-TiO₂ após o processo de fotocatalise heterogênea conduzidas em pH 4, 6 e 8 (Figura 30). Comparando com as análises realizadas com os nanocompósitos (Figura 18) e com a NCB após ensaios de adsorção (Figura 24) foi identificado a presença de várias bandas já anteriormente observadas. Em 3350, 2924 e 1637 cm⁻¹ atribuídos a ligações do tipo O-H, na banda de 1.458 cm⁻¹, característico de ligações do tipo -N-N-azo, que são elos de ligação com grupos aromáticos (NEOH et al., 2015), a presença de -S-O- evidenciado em 1.122 cm⁻¹, evidenciado apenas no pH 4, além de no pH 8 a banda de 1.024 cm⁻¹ foi observada, sendo atribuída à natureza sulfônica do corante (BILAL et al., 2018). Esses resultados indicam que durante o processo de fotocatalise, apesar do nanocompósito estar hidratado, parte do corante presente na solução foi adsorvido pela membrana nanocelulósica.

Figura 30: Análise de amostras de nanocelulose após ensaios fotocatalíticos em pH 4, 6 e 8 por FTIR.



5.7.3 Influência do pH

O pH do meio líquido a ser tratado possui intensa relação com a eficiência do processo fotocatalítico, interferindo na cinética da reação, além do fato do valor do pH ótimo de cada corante ser diferente (ZHAN; CHEN; TIAN, 1998a). Analisando o uso de nanopartículas de TiO₂ na fotocatalise, na foto-oxidação da reação normalmente há a liberação de prótons e a sua eficiência pode mudar devido a protonação reversível da superfície do TiO₂ (HOFFMANN et al., 1995c). Apesar disso, entender exatamente o papel do pH na reação de fotodegradação é complexo, pois pode estar relacionado há vários fatores como o estado de ionização da superfície do TiO₂, mediado pelas seguintes reações:



Assim como os corantes, reagentes e produtos ácidos, as alterações do pH podem influenciar a adsorção de moléculas do corante na superfície do TiO₂, algo importante para que ocorra a oxidação fotocatalítica (FOX; DULAY, 1993). No caso do TiO₂ (P25) o ponto de carga superficial zero (PCZ) é entre 4.5- 7.0, assim quando o pH da solução é menor que PCZ do TiO₂ a superfície das partículas de TiO₂ ficará carregada positivamente (CHONG et al., 2010), exercendo então uma força eletrostática para o PR5 que é aniônico. Esse mecanismo pode melhorar o processo de adsorção do corante resultando em uma maior taxa de degradação (CHONG et al., 2015).

Outro fator a se considerar é a presença de radicais hidroxila formados pela reação entre íons de hidrogênio em lacunas positivas. Essas lacunas são tidas como as principais espécies de oxidação em pH mais ácido, enquanto os radicais hidroxila são espécies predominantes em níveis neutros ou em pH mais alcalino (TUNESI; ANDERSON, 1991; LUCARELLI; NADTOCHENKO; KIWI, 1999), podendo impedir, dessa forma, a formação de OH⁻, diminuindo a foto oxidação. Em pH mais ácido, a redução por elétrons de condução da banda pode ter um papel importante na degradação de corantes devido a clivagem redutiva das ligações azo, fato verificado nos ensaios fotocatalíticos conduzidos em pH 4 e 5 (Figura 28).

Um último fator a ser considerado quanto ao uso das nanopartículas de TiO_2 em fotocatalise é a sua tendência a se aglomerar, especialmente em condições ácidas podendo diminuir a sua área de superfície e reduzir a adsorção de corantes e de fótons (FOX; DULAY, 1993). Diante disso, é impossível dissociar a influência que o pH possui no processo fotocatalítico e nas características dos efluentes têxteis, bem como nos mecanismos de reação que podem facilitar a degradação como o ataque ao radical da hidroxila, oxidação direta pela lacuna positiva e redução direta pelo elétron na banda de condução.

Por outro lado, é necessário analisar a influência que o uso da nanocelulose como suporte para as nanopartículas possui. A nanocelulose é formada por uma rede de fibras ultrafinas e nanométricas, características desejáveis para a impregnação de nanopartículas pois ocorre o aumento da superfície de contato, podendo reter uma maior quantidade de nanopartículas. Como já mencionado anteriormente a nanocelulose possui alta capacidade de adsorção, portanto o uso do nanocompósito liofilizado poderia contribuir para a retenção de uma maior porcentagem do corante em sua matriz, agindo como biossorvente concomitantemente ao seu uso como suporte para semicondutores em processos fotocatalíticos.

Nos experimentos realizados com o PR5 foi verificado uma grande porcentagem de remoção da cor em pH 4, que é mais ácido. Essa alta descoloração foi verificada com alguns corantes do tipo azo (BANDARA; MIELCZARSKI; KIWI, 1999; SAKTHIVEL et al., 2003), sendo que a maior taxa de degradação em pH ácido foi observado em experimentos utilizando o TiO_2 , devido a um processo de transferência de elétrons eficiente, pela formação de ligações complexas na superfície e efeito menos pronunciado em pH neutro e básico (BANDARA; MIELCZARSKI; KIWI, 1999). Além do pH da solução, outro fator crucial é o valor do pKa do composto, sendo que o pKa do PR5 tem um valor baixo devido a presença de um grupo sulfônico em sua estrutura química, e com isso a taxa de remoção de cor tem a tendência a aumentar quando o pH diminui (CHONG et al., 2015), fato verificado nos experimentos realizados (Figura 28).

A literatura descreve que em $\text{pH} < 6$, geralmente é observado uma forte adsorção do corante nas partículas de TiO_2 , devido a atração eletrostática do TiO_2 carregado positivamente. Pesquisas descrevem o efeito inibitório mais proeminente em pH alcalino, causado possivelmente pelos radicais hidroxila serem rapidamente eliminados, sem conseguir reagir com o corante (DAVIS; HUANG, 1991), o que

corroborar os resultados obtidos no pH 6, 7 e 8. Outro possível motivo pode estar associado às mudanças na especificação do corante, ou seja, protonação ou desprotonação do mesmo, que pode modificar suas características de adsorção e atividade redox (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004a).

Diante de tais resultados fica claro que o pH do efluente possui forte influência na atividade fotocatalítica, que no caso do corante utilizado neste trabalho, possui maior remoção da cor em valores de pH mais ácidos. Contudo, outros fatores também devem ser considerados para determinar a eficiência do tratamento do contaminante como a remoção de componentes secundários.

5.7.4 Análise estatística dos ensaios fotocatalíticos

Inicialmente foram calculadas as médias (concentração do corante em mL/L após a fotocatalise) nos ensaios conduzidos do pH 4 ao 8 (Tabela 6). Foi realizada a análise de variância (ANOVA) (Tabela 7) para verificar se houve diferenças estatísticas entre os diferentes valores de pH testados, adotando-se significância de $p = 0,05$ (5%).

Tabela 6: Estatística descritiva entre os valores de pH testados

pH	Tamanho amostral	Média (mg/L)
4	3	2,82±0,41
5	3	2,75±0,14
6	3	27,27±1,9
7	3	21,78±1,52
8	3	23,51±1,05

Através da ANOVA foi verificado que os tratamentos realizados do pH 4 ao 8 eram estatisticamente diferentes. Para a análise entre dois valores de pH testados foi

realizado o teste de Tukey, onde o SIG = 0 representava que não havia diferenças estatísticas entre tratamentos e SIG=1 representava diferença estatística entre os valores de pH testados (Tabela 8). Dos dados relatados apenas entre o pH 4 e 5 e 7 e 8 não apresentaram diferença estatística entre os tratamentos, estando com valores bastante próximos.

Tabela 7: Análise de variância (ANOVA) entre valores de pH testados.

	DF	Soma dos quadrados	Quadrados médios	Valor F	Prob>F
Modelo	4	1696,01493	424,0073	291,48322	2,64942E-10
Erro	10	14,54462	1,425464		
Total	14	1710,56135			

*No nível de 0,05 as médias entre tratamentos são estatisticamente diferentes.

Tabela 8: Teste Tukey entre valores de pH testados.

Tratamentos	Diferença entre médias	Valor- q	Prob	SIG
pH 5 pH 4	-0,06	0,095	0,99999	0
pH 6 pH 4	24,45	35,114	0	1
pH 6 pH 5	24,51	35,210	0	1
pH 7 pH 4	18,96	27,228	0	1
pH 7 pH 5	19,02	27,324	0	1
pH 7 pH 6	-5,49	7,885	0,0017	1
pH 8 pH 4	20,68	29,711	0	1
pH 8 pH 5	20,75	29,807	0	1
pH 8 pH 6	-3,76	5,402	0,02201	1
pH 8 pH 7	1,72	2,483	0,44612	0

*Sig igual a 0 indica que não há diferença estatística significativa ao nível 0,05.

*Sig igual a 1 indica que há diferença estatística significativa ao nível 0,05

Adicionalmente foi aplicado o teste de Levene, que mede a homogeneidade, ou seja, a igualdade das amostras através da variância obtida (Tabela 9), demonstrando que a variância entre as amostras foi significativamente diferente. As

análises estatísticas apresentaram coeficiente $R^2 = 0,9915$ (Tabela 10), valor considerado confiável.

Tabela 9: Teste de Levene entre os valores de pH testados.

	DF	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor F	Prob>F
Modelo	4	3,81228	0,95307	4,62909	0,02252
Erro	10	2,05887	0,20589		

*No nível de 0,05 a variação entre as amostras é significativamente diferente

Tabela 10: Ajuste estatístico dos dados obtidos

Coeficiente R^2	Coeficiente de variância	Raiz quadrada do erro-médio	Média de dados
0,9915	0,07715	1,20609	15,63216

5.8 Mineralização do preto reativo 5

Além da remoção da cor, para ser considerado eficiente no tratamento de contaminantes, a fotocatalise precisa remover também as substâncias intermediárias, geradas a partir da fragmentação de seus grupamentos químicos. Para isso, é vital monitorar a presença dessas substâncias secundárias e um dos métodos utilizados é a análise do teor de carbono orgânico total (COT).

Através da equação 6 (item 4.9), foi determinada a taxa de mineralização ocorrida durante os 90 minutos de reação. Conforme disposto na tabela 11, a maior taxa de mineralização foi observada nos ensaios ocorridos em pH 6, seguido do pH 7 e 8. Sendo o pH 4 e 5 obtiveram taxas de mineralização de menos de 50%. Esses resultados endossam que os primeiros grupos a sofrerem degradação são das ligações azo, responsáveis pela coloração intensa do corante, pois em pH ácido ocorreu alta taxa de descoloração, enquanto que o pH 6 apresentou pouca diminuição na faixa de 598 nm. Contudo, a descoloração completa não determina uma

mineralização também completa, sendo comum observar que mesmo após o meio líquido tratado ficar translúcido, a mineralização não atingiu a mesma porcentagem da descoloração.

O corante PR5 possui dois heteroátomos, enxofre (S) e nitrogênio (N) que se modificam durante os processos fotocatalíticos, sendo que o enxofre geralmente é transformado em sulfato (SO_4^{-2}), enquanto o N costuma formar amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) e o gás azoto (N_2) (GUILLARD et al., 2003; KONSTANTINO; ALBANIS, 2004b). Normalmente para o monitoramento da formação dessas substâncias são empregados outros métodos de medição, além da análise de COT, contudo, a taxa de mineralização é um bom indicativo da necessidade de ajustes no processo fotocatalítico.

Tabela 11: Taxa de mineralização após ensaios fotocatalíticos.

pH	% Mineralização após 90 min
4	41,06 %
5	48,64%
6	75, 16%
7	70,18%
8	68,27%

A redução lenta do COT pode ocorrer pela formação de compostos secundários como ácido acético, fenóis e aldeídos que costumam contribuir para a quantidade de COT presente. Entretanto, tais componentes poderiam possivelmente serem totalmente degradados se permanecessem mais tempo expostos a fotocatalise. Alguns trabalhos já publicados, observaram que a remoção e degradação total de tais componentes costuma ocorrer em períodos maiores de exposição do que os 90 minutos empregados nos ensaios conduzidos neste trabalho. LIU et al., (2005) obtiveram apenas 8% de remoção de COT do PR5 nos primeiros 60 minutos de fotocatalise, chegando aos 120 minutos a uma redução em 60%. Alguns anos mais tarde, DAMODAR e YOU (2010) observaram a degradação de componentes

secundários do PR5 após 210 minutos de reação utilizando o TiO_2 como semicondutor em fotocatalise, chegando a uma redução de COT próxima a 82%. Portanto, ajustes como um maior tempo de exposição poderiam contribuir para uma maior taxa de mineralização.

Contudo, para que o efluente seja considerado seguro é necessário, mais do que alcançar uma alta taxa de mineralização, monitorar, não somente através da análise do COT, mas de análises complementares, a presença de possíveis substâncias tóxicas geradas. Nesse sentido, ensaios de ecotoxicidade são um bom indicativo da presença de substâncias tóxicas ao meio ambiente e devem acompanhar estudos mais aprofundados de tratamento de contaminantes por fotocatalise heterogênea.

6. CONCLUSÕES

O uso da nanocelulose bacteriana como suporte sólido para nanopartículas de TiO_2 e sua aplicação na degradação do corante preto reativo 5 por fotocatalise heterogênea foi estudado. Foram testados dois métodos de impregnação de TiO_2 na matriz nanocelulósica: por agitação por rotação e por vibração ultrassônica. Através das caracterizações realizadas com os nanocompósitos formados pelos dois métodos, através do MEV, EDS, FTIR, DRX e ICP-OES foi verificado que os nanocompósitos formados por vibração apresentaram maior eficiência, tanto na quantidade retida na membrana (analisada por meio do ICP-OES), quanto pela dispersão homogênea evidenciado nas análises realizadas pelo MEV.

Ensaio para determinar a influência do uso do nanocompósito nos ensaios fotocatalíticos pela atividade como biossorvente (capacidade de adsorção da nanocelulose pura) e da resistência do corante a processos de fotólise (exposição somente a luz UV) foram realizados. A adsorção demonstrou pouca influência devido ao uso do nanocompósito hidratado e os ensaios de fotólise demonstraram baixa descoloração em quase todos os valores de pH, com exceção do 5 que obteve cerca de 35% de descoloração após 90 minutos de exposição a luz UV.

Foi avaliado o uso do nanocompósito em ensaios fotocatalíticos na degradação do corante azóico, preto reativo 5, apresentando em pH mais ácido, alta remoção da cor (acima de 90% em pH 4 e 5), embora o tempo de exposição, de 90 minutos, tenha sido insuficiente para a degradação e mineralização total de componentes secundários. Para confirmar as taxas de mineralização obtidas, ensaios utilizando somente a NCB nos valores de pH testados (4 ao 8), para verificar a influência que a NCB por si só possui no valor de COT devem ser realizados. Também há a necessidade de monitoramento de substâncias tóxicas geradas após a fotocatalise utilizando ensaios de ecotoxicidade para assegurar que tal efluente não apresenta riscos ao ser despejado no meio ambiente.

Em suma, o presente trabalho demonstrou que a nanocelulose bacteriana é um bom suporte para semicondutores, podendo ser utilizada em processos fotocatalíticos para remoção de contaminantes. O uso da vibração ultrassônica demonstrou boa eficiência na retenção do TiO_2 , além de ser um processo simples e rápido de se formar nanocompósitos NCB- TiO_2 . Estudos mais aprofundados devem ser realizados para

ajuste de tempo de reação para remoção de possíveis componentes tóxicos e completa mineralização do líquido a ser tratado, além de estudos de recuperação e reuso do nanocompósito que podem diminuir seu custo, para uma possível implementação em maior escala.

REFERÊNCIAS

- ADNAN, L. SATHISHKUMAR, P.; MOHD YUSOFF, A. Metabolites characterisation of laccase mediated Reactive Black 5 biodegradation by fast growing ascomycete fungus *Trichoderma atroviride* F03. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 104, p. 274–282, out. 2015.
- AGUADO, J.; VAN GRIEKEN, R.; LÓPEZ-MUNOZ, M. Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 75, n. 1–4, p. 95–102, jul. 2002.
- AHMAD, A. MOHD-SETAPAR, S; CHUONG, C. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. **RSC Advances**, v. 5, n. 39, p. 30801–30818, 2015.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 298–303, 2010.
- AL-KDASI, A; IDRIS, A.; SAED, K. **TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATER BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES-A REVIEW** *Global Nest: the Int. J.* [s.l.: s.n.].
- ALI, A.; MOHAMMAD, E., ABOSAEED, R. Biosorption thermodynamic and kinetic of direct dye from aqueous solutions on bacterial cellulose. **African Journal of Microbiology Research**, v. 6, n. 6, p. 1270–1278, 16 fev. 2012.
- AMEEN, S.; SHAHEER AKHTAR, M.; SEO, H. Advanced ZnO–graphene oxide nanohybrid and its photocatalytic Applications. **Materials Letters**, v. 100, p. 261–265, 1 jun. 2013.
- ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 4, p. 702–709, 1 abr. 2008.
- ARENAS, C. N.; VASCO, A.; BETANCUR, M.; MARTÍNEZ, J.D. Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA). **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 224–238, fev. 2017.
- ARSLAN, İ.; AKMEHMET BALCIOĞLU, İ.; TUHKANEN, T. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by uv and near-UV light assisted Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2767–2783, 1 dez. 1999.
- ASAHI, R.; TAGA, Y.; MANNSTADT, W. Electronic and optical properties of anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 61, n. 11, p. 7459–7465, 15 mar. 2000.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1–3, p. 219–43, 28 fev. 2003.
- BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future.

Environmental Reviews, v. 19, n. NA, p. 350–371, dez. 2011.

BALAPURE, K.; BHATT, N.; MADAMWAR, D. Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 1–7, 1 jan. 2015.

BARKA, N.; QOURZAL, S.; ASSABBANE, A.; NOUNAH, A.; AIT-ICHOU, Y. Photocatalytic degradation of an azo reactive dye, Reactive Yellow 84, in water using an industrial titanium dioxide coated media. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 279–283, 1 out. 2010.

BARUD, H. S.; BARRIOS, C.; REGIANI, T. Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes. **Materials Science and Engineering: C**, v. 28, n. 4, p. 515–518, 1 maio 2008.

BARUD, H. S.; SOUZA, J.; SANTOS, D. Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) composite membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 3, p. 1279–1284, 30 jan. 2011.

BEHPOUR, M.; MEHRZAD, M.; HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. M. TiO₂ Thin Film: Preparation, Characterization, and its Photocatalytic Degradation of Basic Yellow 28 Dye. **Journal of Nanostructures**, v. 5, n. 2, p. 183–187, 1 abr. 2015.

BILAL, M.; RASHEED, T.; IQBAL, H. Toxicological Assessment and UV/TiO₂-Based Induced Degradation Profile of Reactive Black 5 Dye. **Environmental Management**, v. 61, n. 1, p. 171–180, 25 jan. 2018.

BYRNE, J.; DUNLOP, P.; HAMILTON, J. A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5574–5615, 30 mar. 2015.

ÇAKAR, F.; ÖZER, I.; AYTEKINI, A.; ŞAHİN, F. Improvement production of bacterial cellulose by semi-continuous process in molasses medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 106, p. 7–13, 2014.

CAO, M.; WANG, P.; AO, Y.; WANG, C.; HOU, J.; QIAN, J. Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by a magnetically separable graphene–TiO₂ composite photocatalyst: Mechanism and intermediates analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 113–124, mar. 2015.

EMILIO, C.A.; LITTER, M.I.; KUNST, M.; BOUCHARD, M.; COLBEAU-JUSTIN, C. Phenol Photodegradation on Platinized-TiO₂ Photocatalysts Related to Charge-Carrier Dynamics. 2006.

CARMEN, Z.; DANIEL, S. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. In: **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**. [s.l.] InTech, 2012.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 1 jan. 2004.

CARRAWAY, E. R.; HOFFMAN, A. J.; HOFFMANN, M. R. Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. **Environmental**

Science & Technology, v. 28, n. 5, p. 786–793, maio 1994.

CASTRO, C.; ZULUAGA, R.; PUTAUX, J.; CARO, G.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Structural characterization of bacterial cellulose produced by *Gluconacetobacter swingsii* sp. from Colombian agroindustrial wastes. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 96–102, 2011.

CHAWLA, P.; BAJAJ, I.; SURVASE, S.; SINGHAL, R.S. Food technology and biotechnology. **Food Technology and Biotechnology**, v. 47, n. 2, p. 107–124, 2009.

CHEN, G.; HUANG, M.; CHEN, L.; CHEN, D. A batch decolorization and kinetic study of Reactive Black 5 by a bacterial strain *Enterobacter* sp. GY-1. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 6, p. 790–796, 1 set. 2011.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 1 maio 2010.

CHONG, M. N.; CHO, Y.; POH, P.E.; JIN, B. Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 89, p. 196–202, fev. 2015.

CONNER, A. H. Size Exclusion Chromatography of Cellulose and Cellulose Derivatives. **Chromatographic Science Series**, v. 69, p. 331–352, 1995.

COZZOLI, P.; COMPARELLI, R.; FANIZZA, E.; CURRI, M.L.; AGOSTIANO, A. Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals in homogeneous organic solutions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 23, n. 6–8, p. 707–713, 15 dez. 2003.

DAŹBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 8 out. 2001.

DAMODAR, R. A.; YOU, S.-J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 44–49, 2010.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. The photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds using cadmium sulfide and the effect on CdS photocorrosion. **Water Research**, v. 25, n. 10, p. 1273–1278, 1 out. 1991.

DONINI, Í. A. N.; SALVI, D.T.B.; FUKUMOTO, F.K.; LUSTRI, W.R.; BARUD, H.S.; MARCHETTO, R.; MASSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Biossntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 165–178, 2010.

EICHHORN, S.J.; BAILLIE, C.A.; ZAFEIROPOULOS.; WILD, P. M. Current international research into cellulosic fibres and composites. **Jornal of Materials Science**, v. 36, p. 2107–2131, 2001.

ESA, F.; TASURIN S.M.; RAHMAN, N. A. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 113–119,

1 jan. 2014.

FARAG, S. et al. **INFLUENCE OF BACTERIAL CELLULOSE FOR SYNTHESIS AND APPLICATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES COMPARED WITH SOL-GEL METHOD.** [s.l: s.n.].

FELTRIN, J.; SARTOR, M.N.; NONI JR, A.DE.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 620–632, dez. 2013.

FONTANA, J. D.; DE SOUZA, A.; FONTANA, C. K.; TORRIANI, I.L.; MORESCHI, J.C.; GALLOTI, B.G.; DE SOUZA, C.J.; NARCISCO, G.P.; BICHARA, J.E.; FARAH, L.F.X. Acetobacter cellulose pellicle as a temporary skin substitute. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 24–25, n. 1, p. 253–264, mar. 1990.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 1 set. 2004.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341–357, jan. 1993.

FU, Z.; ZHANG, Y.; WANG, X. Textiles wastewater treatment using anoxic filter bed and biological wriggle bed-ozone biological aerated filter. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3748–3753, fev. 2011.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1–21, 29 jun. 2000.

GHASEMI, S.; SETAYESH, S.; HABIBI-YANGJEN, A.; HORMOZI-NEZHAD, M.R.; GHOLAMI, M.R. Assembly of CeO₂–TiO₂ nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 170–178, 15 jan. 2012.

GRANDE, C. J.; TORRES, F.; GOMEZ, C.; TRONCOSO, O.P.; CANET-FERRER, J.; MARTÍNEZ-PASTOR, J. Development of self-assembled bacterial cellulose–starch nanocomposites. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 4, p. 1098–1104, maio 2009.

GUILLARD, C.; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALLOUI, E.; HERMANN, J.M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 158, n. 1, p. 27–36, 30 maio 2003.

GUTIERREZ, J.; TERKJAC, A.; ALGAR, I.; RETEGI, A.; MONDRAGON, I. Conductive properties of TiO₂/bacterial cellulose hybrid fibres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 377, n. 1, p. 88–93, jul. 2012.

HAMILTON, L. E.; CHIWESHE, A. Textile Pigment Printing Binders Prepared by Modifying Wheat Gluten with Methyl Acrylate. **Starch - Stärke**, v. 50, n. 5, p. 213–218, 1 maio 1998.

- HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 95, p. 30–44, maio 2015.
- HASSAAN, M. A.; NEMR, A. EL. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. **American Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 1, n. 3, p. 64–67, 2017.
- HASSAN, S. S. M.; AWWAD, N. S.; ABOTERIKA, A. H. A. Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 994–999, 15 mar. 2009.
- HEBEISH, A.; ALY, A.; EL-SHAFEI, A.; ZAGHLOUL, S. Innovative Starch Derivatives as Textile Auxiliaries for Application in Sizing, Finishing and Flocculation. **Starch - Stärke**, v. 60, n. 2, p. 97–109, 1 fev. 2008.
- HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat. **Environmental Technology**, v. 17, n. 1, p. 71–77, jan. 1996.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, jan. 1995a.
- HU, W.; CHEN, S.; LIU, L.; DING, B.; WANG, H. Formaldehyde sensors based on nanofibrous polyethyleneimine/bacterial cellulose membranes coated quartz crystal microbalance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 2, p. 554–559, out. 2011a.
- HU, W.; CHEN, S.; ZHOU, B.; LIU, L.; DING, B.; WANG, H. Highly stable and sensitive humidity sensors based on quartz crystal microbalance coated with bacterial cellulose membrane. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 159, n. 1, p. 301–306, nov. 2011b.
- HUANG, Y.; ZHU, C.; YANG, J.; NIE, J.; CHEN, C.; SUN, D. Recent advances in bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 1–30, 2014.
- HUSAIN, Q.; HUSAIN, M. Peroxidases as a Potential Tool for the Decolorization and Removal of Synthetic Dyes from Polluted Water. In: **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. p. 453–498.
- HUSSAIN, S.; MAQBOOL, Z.; ALI, S.; YASMEEN, T.; IMRAN, M.; MAHMOOD, F.; ABBAS, F. Biodecolorization of reactive black-5 by a metal and salt tolerant bacterial strain *Pseudomonas* sp. RA20 isolated from Paharang drain effluents in Pakistan. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 98, p. 331–338, 1 dez. 2013.
- IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A.J. Bacterial cellulose—a masterpiece of nature's arts. **Journal of Material Science**, v. 35(2), p. 261–270, 2000.
- BANDARA, J.; MIELCZARSKI, J.A.; KIWI, J. Photosensitized Degradation of Azo Dyes on Fe, Ti, and Al Oxides. Mechanism of Charge Transfer during the Degradation. 1999.

JAGER, D.; KUPKA, D.; VACLAVIKOVA, M.; IVANICOVA, L.; GALLIOS, G. Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation. **Chemosphere**, v. 190, p. 405–416, jan. 2018.

JEON, S.; YOO, Y.; PARK, J.; KIM, H. J.; HYUN, J. Electrical conductivity and optical transparency of bacterial cellulose based composite by static and agitated methods. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 12, p. 1621–1624, 2014.

KAMAT, P. V. Dominance of Metal Oxides in the Era of Nanotechnology. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 7, p. 839–840, 7 abr. 2011.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, 31 dez. 2012.

KESHK, S. M. Bacterial Cellulose Production and its Industrial Applications. **Journal of Bioprocessing & Biotechniques**, v. 04, n. 02, 2014.

KHALID, A.; ULLAH, H.; UI-ISLAM, M.; KHAN, R.; KHAN, S.; AHMAD, F.; KHAN, T.; WAHID, F. Bacterial cellulose-TiO₂ nanocomposites promote healing and tissue regeneration in burn mice model. 2017.

KHAN, S.; UL-ISLAM, M.; KHATTAK, W.A.; ULLAH, M.W.; PARK, J.K. Bacterial cellulose-titanium dioxide nanocomposites: nanostructural characteristics, antibacterial mechanism, and biocompatibility. **Cellulose**, v.22, p. 565-579, dec.2015.

KHATRI, A.; PEERZADA, M.; MOHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 50–57, jan. 2015.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005a.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; MOHSIN, M.; WHITE, M. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005b.

KOELSCH, M.; CASSAIGNON, S.; TA THANH MINH, C.; GUILLEMOLES, J.F.; JOLIVET, J.P. Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium. **Thin Solid Films**, v. 451–452, p. 86–92, 22 mar. 2004.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, abr. 2004a.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, abr. 2004b.

KROSCWITZ, J. I.; SEIDEL, A. **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. [s.l.] Wiley-Interscience, 2004.

KUIPA, P. K.; BELAID, M. **Characterization of Effluent from textile wet finishing**

operations. San Francisco: 2009.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. **NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.** *Quim. Nova.* V.25. P.78-82, jun.2002.

LUCARELLI, L; NADTOCHENKO, V.; KIWI, J.. *Environmental Photochemistry: Quantitative Adsorption and FTIR Studies during the TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Orange II.* 1999.

LEE, E.; HONG, J.; KANG, H.; JANG, J. Synthesis of TiO₂ nanorod-decorated graphene sheets and their highly efficient photocatalytic activities under visible-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219–220, p. 13–18, jun. 2012.

LEE, K.-Y.; BULDUM, G.; MANTALARIS, A.; BISMARCK, A. More Than Meets the Eye in Bacterial Cellulose: Biosynthesis, Bioprocessing, and Applications in Advanced Fiber Composites. **Macromolecular Bioscience**, v. 14, n. 1, p. 10–32, jan. 2014.

LEGNANI, C.; VILANI, C.; CALIL, V.L; BARUD, H.S.; QUIRINO, W.G.; ACHETE, C.A.; RIBEIRO, S.J.L.; CREMONA, M. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1016–1020, 1 dez. 2008.

LI, G.; NANDGAOKAR, A.; WANG, Q.; ZHANG, J.; KRAUSE, W.E.; WEI, Q.; LUCIA, L.A. Laccase-immobilized bacterial cellulose/TiO₂ functionalized composite membranes: Evaluation for photo- and bio-catalytic dye degradation. **Journal of Membrane Science**, v. 525, p. 89–98, 1 mar. 2017.

LI, J.; ZHOU, S.; HONG, HONG, G.; CHANG, C.T. Hydrothermal preparation of P25–graphene composite with enhanced adsorption and photocatalytic degradation of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 486–491, 1 mar. 2013.

LI, Y.; LI, X.; LI, J.; YIN, J. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. **Water Research**, v. 40, n. 6, p. 1119–1126, 1 mar. 2006.

LIN, Y.-K.; CHEN, K.; OU, K.; MIN, L. Effects of different extracellular matrices and growth factor immobilization on biodegradability and biocompatibility of macroporous bacterial cellulose. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v. 26, n. 5, p. 508–518, set. 2011.

LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2–3, p. 89–114, 1 nov. 1999.

LIU, J.; LIU, L.; BAI, H.; WANG, Y.; SUN, D.D. Gram-scale production of graphene oxide–TiO₂ nanorod composites: Towards high-activity photocatalytic materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1–2, p. 76–82, 21 jul. 2011.

LIU, Y.; CHEN, X.; LI, J.; BURDA, C. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts. **Chemosphere**, v. 61, n. 1, p. 11–18, 1 set. 2005.

- LLORENS, A.; LIORET, E.; PICOUET, P.; TRBOJEVICH, R.; FERNANDEZ, A. Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 24, n. 1, p. 19–29, 1 mar. 2012.
- LOW, F. C. F.; WU, T.Y.; TEH, C.Y.; JUAN, J.C.; BALASUBRAMANIAN, N. Investigation into photocatalytic decolorisation of CI Reactive Black 5 using titanium dioxide nanopowder. **Coloration Technology**, v. 128, n. 1, p. 44–50, 1 fev. 2012.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236–244, 1 jan. 2006.
- MIKKELSEN, D.; FLANAGAN, B.; DYKES, G.; GIDLEY, M.J. Influence of different carbon sources on bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus* strain ATCC 53524. **Journal of Applied Microbiology**, v. 107, n. 2, p. 576–583, ago. 2009.
- MLADENOVA, E. K.; DAKOVA, I. G.; KARADJOVA, I. B. Chitosan membranes as sorbents for trace elements determination in surface waters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 9, p. 1633–1643, 25 nov. 2011.
- MO; CHING. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical review. B, Condensed matter**, v. 51, n. 19, p. 13023–13032, 15 maio 1995.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, set. 2012.
- NAVARRA, M.; DAL BOSCO, C.; SERRA MORENO, J.; VITUCCI, F.; PAOLONE, A.; PANERO, S. Synthesis and Characterization of Cellulose-Based Hydrogels to Be Used as Gel Electrolytes. **Membranes**, v. 5, n. 4, p. 810–823, 27 nov. 2015.
- NEOH, C. H.; LAM, C.; LIM, C.; YAHYA, A.; BAY, H.H.; IBRAHIM, Z.; NOOR, Z.Z. Biodecolorization of recalcitrant dye as the sole source of nutrition using *Curvularia clavata* NZZ and decolorization ability of its crude enzymes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 15, p. 11669–11678, 9 ago. 2015.
- NOLAN, N. T.; SEERY, M. K.; PILLAI, S. C. Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol–Gel–Synthesized TiO₂ Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 36, p. 16151–16157, 10 set. 2009.
- OCHIAI, T.; HOSHI, T.; SLIMEN, H.; NAKATA, K.; MURAKAMI, T.; TATEJIMA, H.; KOIDE, Y.; HOUAS, A.; HORIE, T.; MORITO, Y.; FUJISHIMA, A. Fabrication of a TiO₂ nanoparticles impregnated titanium mesh filter and its application for environmental purification. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 8, p. 1324, 18 out. 2011.
- OCHIAI, T.; MASUKO, K.; TAGO, S.; NAKANO, R.; NAKATA, K.; HARA, M.; NOJIMA, Y.; SUZUKI, T.; IKEKITA, M.; MORITO, Y.; FUJISHIMA, A. Synergistic Water-Treatment Reactors Using a TiO₂-Modified Ti-Mesh Filter. **Water**, v. 5, n. 3, p. 1101–1115, 22 jul. 2013.

OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 247–262, dez. 2012.

OGUGBUE, C. J.; SAWIDIS, T. Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent. **Biotechnology research international**, v. 2011, p. 967925, 25 jul. 2011.

ORTEGA-LIÉBANA, M. C.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; HIDALGO CARRILLO, J.; MARINAS, A.; MARINAS, J.M.; URBANO, F.J. A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 316–322, out. 2012.

OSHIMA, T.; TAGUCHI, S.; OHE, K.; BABA, Y. Phosphorylated bacterial cellulose for adsorption of proteins. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 953–958, jan. 2011.

OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2 dez. 2014.

PANSWAD, T.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4177–4184, dez. 2000.

PELAEZ, M.; NOLAN, N.; PILLAI, S.C.; SEERY, M.K.; FALARAS, P.; KONTOS, A.G.; DUNLOP, P.S.M.; HAMILTON, J.W.J.; BYRNE, J.A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M.H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, ago. 2012.

PETERSEN, N.; GATENHOLM, P. Bacterial cellulose-based materials and medical devices: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 91, n. 5, p. 1277–1286, 9 set. 2011.

PETSAS, A. S.; VAGI, M. C. Photocatalytic Degradation of Selected Organophosphorus Pesticides Using Titanium Dioxide and UV Light Provisional chapter Photocatalytic Degradation of Selected Organophosphorus Pesticides Using Titanium Dioxide and UV Light. 2016.

PETTIBONE, J. M.; CWIERTNY, D.; SCHERER, M.; GRASSIAN, V.H. Adsorption of Organic Acids on TiO₂ Nanoparticles: Effects of pH, Nanoparticle Size, and Nanoparticle Aggregation. **Langmuir**, v. 24, n. 13, p. 6659–6667, jul. 2008.

PUTRA, A.KAKUGO, A.; FURUKAWA, H.; GONG, J.P.; OSADA, Y. Tubular bacterial cellulose gel with oriented fibrils on the curved surface. **Polymer**, v. 49, n. 7, p. 1885–1891, abr. 2008.

QIAN, H.-S.; ANTONIETTI, M.; YU, S.-H. Hybrid “Golden Fleece”: Synthesis and Catalytic Performance of Uniform Carbon Nanofibers and Silica Nanotubes Embedded with a High Population of Noble-Metal Nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 4, p. 637–643, 5 mar. 2007.

- REBELO, A.R.; ARCHER, A.; CHEN, X.; LIU, C.; YANG, G.; LIU, Y. Dehydration of bacterial cellulose and the water content effects on its viscoelastic and electrochemical properties. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 203–211, 31 dez. 2018.
- RAUF, M. A.; BUKALLAH, S.; HAMADI, A.; SULAIMAN, A.; HAMMADI, F. The effect of operational parameters on the photoinduced decoloration of dyes using a hybrid catalyst V2O5/TiO2. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1–3, p. 167–172, maio 2007.
- RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591–605, jul. 2016.
- RETEGI, A.; GABILONBO, N.; PEÑA, C.; ZULUAGA, R.; CASTRO, C.; GAÑAN, P.; DE LA CABA, K.; MONDRAGON, I. Bacterial cellulose films with controlled microstructure–mechanical property relationships. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 661–669, 25 jun. 2010.
- REZAZEE, A.; DERAYAT, J.; MORTAZAVI, S.B.; YAMINI, Y.; JAFARZADEH, M.T. Removal of Mercury from chlor-alkali Industry Wastewater using *Acetobacter xylinum* Cellulose. **American Journal of Environmental Sciences**. V.2, P.102-105. 2005.
- RODRÍGUEZ COUTO, S. Dye removal by immobilised fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 3, p. 227–235, maio 2009.
- ROSS, P.; MAYER, R.; BENZIMAN, M. Cellulose biosynthesis and function in bacteria. **Microbiological reviews**, v. 55, n. 1, p. 35–58, mar. 1991.
- SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, n. 1, p. 65–82, 30 abr. 2003.
- SANCHEZ, M.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO₂ photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 515–521, jan. 2011.
- SANI, A.; DAHMAN, Y. Improvements in the production of bacterial synthesized biocellulose nanofibres using different culture methods. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85(2), p. 151–164, 2009.
- SANTOS, L. M. DOS. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. 2017.
- SARATALE, R. G.; SARATALE, G.; CHANG, J.; GOVINDWAR, S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 138–157, 1 jan. 2011.
- SCHRAMM, M.; GROMET, Z.; HESTRIN, S. Synthesis of cellulose by *Acetobacter Xylinum*. 3. Substrates and inhibitors. **The Biochemical journal**, v. 67, n. 4, p. 669–79, dez. 1957.
- SHI, Z.; ZHANG, Y.; PHILLIPS, G.; YANG, G. Utilization of bacterial cellulose in food. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 539–545, 2014.

- SHODA, M.; SUGANO, Y. Recent advances in bacterial cellulose production. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 10, n. 1, p. 1–8, fev. 2005.
- SOMERVILLE, C. Cellulose Synthesis in Higher Plants. **Annual Review of Cell and Developmental Biology**, v. 22, n. 1, p. 53–78, nov. 2006.
- SU, C.; TSENG, C.; CHEN, L.; YOU, B.H.; HSU, B.C.; CHEN, S.S. Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide. **Thin Solid Films**, v. 498, n. 1–2, p. 259–265, 1 mar. 2006.
- SUN, D. et al. Bacterial cellulose/TiO₂ hybrid nanofibers prepared by the surface hydrolysis method with molecular precision. **Nanoscale**, v. 2, n. 2, p. 287–292, 2010.
- TACHIKAWA, T.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T. Mechanistic Insight into the TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts. 2007.
- TONOUCHI, N.; TSUCHIDA, T.; YOSHINAGA, F.; BEPPU, T.; HORINOUCHE, S. Characterization of the Biosynthetic Pathway of Cellulose from Glucose and Fructose in *Acetobacter xylinum*. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 60, n. 8, p. 1377–1379, 12 jan. 1996.
- TUNDISI, J. G. Ciclo hidrológico e gerenciamento integrado. **Ciência e Cultura**, v. 55, n. 4, 2003.
- TYAGI, N.; SURESH, S. Production of cellulose from sugarcane molasses using *Gluconacetobacter intermedius* SNT-1: optimization & characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 71–80, 2016.
- UL-ISLAM, M.; SHAH, N.; HÁ, J.H.; PARK, J.K. Effect of chitosan penetration on physico-chemical and mechanical properties of bacterial cellulose. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 8, p. 1736–1743, 23 ago. 2011.
- UL-ISLAM, M.; KHAN, T.; PARK, J. K. Water holding and release properties of bacterial cellulose obtained by in situ and ex situ modification. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 596–603, abr. 2012.
- VAN DOORSLAER, X.; DEWULF, J.; DE MAERSCHALK, J.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin in hospital effluent: Effect of selected matrix constituents. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 9–16, 1 fev. 2015.
- VITTA, S.; THIRUVENGADAM, V. Multifunctional bacterial cellulose and nanoparticle-embedded composites. **Current Science**, v. 102 (10), p. 1398–1405, 2012.
- WANG, C.; SHAO, C.; LIU, Y.; LI, X. Water–Dichloromethane Interface Controlled Synthesis of Hierarchical Rutile TiO₂ Superstructures and Their Photocatalytic Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 1105–1113, 2 fev. 2009.
- WANG, J.; WANG, P.; CAO, Y.; CHEN, J.; LI, W.; SHAO, Y.; ZHENG, Y.; LI, D. A high efficient photocatalyst Ag₃VO₄/TiO₂/graphene nanocomposite with wide spectral response. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 94–102, 5 jun. 2013.

WATANABE, K.; TABUCHI, M.; MORINAGA, Y.; YOSHINAGA, F. Structural Features and Properties of Bacterial Cellulose Produced in Agitated Culture. **Cellulose**, v. 5, n. 3, p. 187–200, 1998.

World Population Prospects - Population Division - United Nations. Disponível em: <<https://population.un.org/wpp/>>. Acesso em: 16 set. 2018.

ZAVISKA, F.; DROGUI, P.; MERCIER, G.; BLAIS, J.F. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. **Revue des sciences de l'eau**, v. 22, n. 4, p. 535, 2009.

ZHAN, H.; CHEN, K.; TIAN, H. Photocatalytic degradation of acid azo dyes in aqueous TiO₂ suspensionII. The effect of pH values. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 3, p. 241–247, maio 1998a.

ZHAN, H.; CHEN, K.; TIAN, H. Photocatalytic degradation of acid azo dyes in aqueous TiO₂ suspensionII. The effect of pH values. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 3, p. 241–247, 1 maio 1998b.

ZHANG, X.; CHEN, W.; LIN, Z.; SHEN, J. Photocatalytic Degradation of a Methyl Orange Wastewater Solution Using Titanium Dioxide Loaded on Bacterial Cellulose. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 41, n. 9, p. 1141–1147, out. 2011.

ZHOU, K.; ZHU, Y.; YANG, X.; JIANG, X.; LI, C. Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity. **New J. Chem.**, v. 35, n. 2, p. 353–359, 2 fev. 2011.

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, n. 4, p. 1558–1564, 15 out. 2011.