

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE BACTERIANA A PARTIR DE LEVEDURA RESIDUÁRIA CERVEJEIRA PARA ADSORÇÃO DE Cu(II), Fe(III), Ni(II) e Co(II) DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO

GABRIELA MARTINS DE PAIVA

OURO BRANCO - MG 2022

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIELA MARTINS DE PAIVA

# PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE BACTERIANA A PARTIR DE LEVEDURA RESIDUÁRIA CERVEJEIRA PARA ADSORÇÃO DE Cu(II), Fe(III), Ni(II) e Co(II) DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre.

\*Bolsista FAPEMIG

Orientadores: Prof. Dr. Igor José Boggione dos Santos Prof. Dra. Patrícia da Luz Mesquita Prof. Dra. Fernanda Palladino Pedroso

OURO BRANCO – MG 2022

#### Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Paiva, Gabriela .
P149p
Produção de nanocelulose bacteriana a partir da levedura residuária cervejeira para adsorção e recuperação de Cu(II), Co(II), Fe(III), Ni(II) de efluentes de mineração. / Gabriela Paiva ; orientador Igor Boggione; coorientadora Patrícia Mesquita. -- Ouro Branco, 2022. 122 p.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2022.
1. Nanocelulose. 2. Adsorção . 3. Fermentação . 4. Cinética. 5. Planejamento de Experimentos . I. Boggione, Igor, orient. II. Mesquita, Patrícia, co orient. III. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

### NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 56 / 2022 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.051950/2022-35

Ouro Branco-MG, 20 de dezembro de 2022.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GABRIELA MARTINS DE PAIVA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 29 DE NOVEMBRO DE 2022.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 20/12/2022 22:02) EDSON ROMANO NUCCI PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DQBIO (12.26) Matrícula: 1811284 (Assinado digitalmente em 22/12/2022 08:07) IGOR JOSE BOGGIONE SANTOS PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR CEBIO (12.50) Matrícula: 2255060

(Assinado digitalmente em 22/12/2022 00:48 ) RITA DE CÁSSIA SUPERBI DE SOUSA ASSINANTE EXTERNO CPF: 055.923.396-58 (Assinado digitalmente em 27/12/2022 20:27 ) FERNANDA PALLADINO PEDROSO ASSINANTE EXTERNO CPF: 276.594.398-20

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 56, ano: 2022, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 20/12/2022 e o código de verificação: efef2ee0de

### Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à Deus, que através do Seu amparo e bençãos me permitiu chegar até aqui.

À minha família, que nunca mediu esforços para que eu pudesse realizar meus sonhos e ao meu avô, Sebastião, que apesar da ausência física, sempre esteve presente em meu coração.

Ao Leonan, pela compreensão quando me fiz ausente e pelo imensurável apoio.

Ao Luke, meu suporte emocional durante esse período.

Aos meus amigos, de vida e aqueles que conheci ao longo do mestrado, em especial ao Ander, Lets e Paty, que fizeram da estadia no laboratório mais prazerosa e não hesitaram em compartilhar comigo o conhecimento do vasto "mundo bio".

Ao meu orientador Igor, sempre presente e disposto a me socorrer nas inúmeras vezes que o "mundo bio" se tornou um desafio.

À Fernanda, por ter aberto as portas do ICB para mim e por ter contribuído de forma tão significativa ao meu trabalho. Também ao Jamil, pelos ensinamentos e solicitude durante minha estadia na UFMG. Estendo os agradecimentos ao Sinval, ponte entre Ouro Branco e Belo Horizonte, e ao professor Alan, que possibilitou a realização dos vários testes de caracterização aqui presentes.

À Patrícia, pelo significativo apoio na confecção desse trabalho e, principalmente, por ter acreditado em mim durante os anos de graduação e pós graduação.

Ao Edson, pelo apoio, amizade, paciência e disponibilidade ao longo do trabalho e pesquisa.

Aos funcionários da CarandaíAgro, especialmente ao Eustáquio, pela disponibilidade e auxílio com a utilização do laboratório da empresa.

Aos funcionários da TECDEF (Tecnologia em Destilados e Fermentados), pela disponibilização da levedura cervejeira residuária.

Ao Laboratório multiusário CiPharma da UFOP pelas medidas em NanoZeta Sizer e ao projeto —Asymmetric Flow Field Flow Fractionation (FAPEMIG CDS – APQ 01510-14).

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

À CAPES, pela estrutura concedida.

Que este trabalho possa cumprir com seu objetivo principal: agregar à ciência brasileira e incentivar mulheres pesquisadoras ao redor do nosso país.

"Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, uma criança colocada à frente de fenômenos naturais que impressionam como se fossem um conto de fadas." Marie Curie

#### Resumo

Uma alternativa econômica e ambientalmente viável para o tratamento dos resíduos da produção do minério de ferro no Brasil é a utilização de nanocelulose bacteriana - BNC - como adsorvente dos metais presente na composição dos resíduos, devido à suas propriedades de biocompatibilidade e biodegradabilidade. No entanto, para diminuir os custos da produção, fazse necessário o estudo de substratos alternativos, como os resíduos da indústria cervejeira, que são ricos nutricionalmente e, por isso, excelentes candidatos a substrato para as bactérias produtoras de nanocelulose bacteriana. Assim, o presente trabalho teve como objetivos (i) a produção estática de nanocelulose bacteriana utilizando os resíduos da indústria cervejeira como substrato alternativo e (ii) a utilização da nanocelulose bacteriana como adsorvente para o tratamento de resíduo da indústria mineradora. Foi possível obter, aproximadamente, 1532 mg de nanocelulose bacteriana por meio do sistema em bateladas utilizando o hidrolisado de levedura residuária cervejeira como fonte de energia para a bactéria. A otimização do processo de obtenção da BNC foi realizada via planejamento composto central rotaciona planejamento de experimento – DCCR –, mostrando que o pH 7 e 5 dias de incubação é o ideal para a otimização da obtenção deste adsorvente. Quando usado como adsorvente, o material obteve uma capacidade de adsorção máxima para os metais Co (II), Ni (II), Cu (II) e Fe (III) de, respectivamente, 0,0739, 0,2504, 0,3945 e 0,02841 mg $\cdot$ g<sup>-1</sup>. Para os mesmos metais, o índice de remoção das soluções sintéticas estudadas foi de, respectivamente, 62,56, 39,13, 61,64 e 24,42%. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram ajustados ao sistema de adsorção, sendo que o modelo de Freundlich se mostrou o mais eficaz para descrever o sistema. A cinética de adsorção também foi avaliada pelos modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, Difusão Intra-partícula e Elovich, sendo o modelo de Elovich o melhor para descrever os sistemas em questão.

*Palavras-chaves: Gluconacetobacter hansenii*; fermentação, cinética, planejamento de experimentos, otimização.

### Abstract

An economical and environmentally viable alternative for the treatment of waste from iron ore production in Brazil is the use of bacterial nanocellulose – BNC – as an adsorbent for the metals present in the waste composition, due to its biocompatibility and biodegradability properties. However, to reduce production costs, it is necessary to study alternative substrates, such as brewing industry residues, which are nutritionally rich and, therefore, excellent substrate candidates for bacteria producing bacterial nanocellulose. Thus, the present work had as objectives (i) the static production of bacterial nanocellulose using waste from the brewing industry as an alternative substrate and (ii) the use of bacterial nanocellulose as an adsorbent for the treatment of waste from the mining industry. It was possible to obtain approximately 1532 mg of bacterial nanocellulose through the batch system using the brewer's residual yeast hydrolyzate as a source of energy for the bacteria. The optimization of the process of obtaining the BNC was carried out via central composite planning rotates experiment planning – DCCR -, showing that the pH 7 and 5 days of incubation is ideal for optimizing the obtaining of this adsorbent. When used as an adsorbent, the material obtained a maximum adsorption capacity for metals Co (II), Ni (II), Cu (II) and Fe (III) of, respectively, 0.0739, 0.2504, 0.3945 and 0.02841 mg·g-1. For the same metals, the removal index of the studied synthetic solutions was, respectively, 62.56, 39.13, 61.64 and 24.42%. The Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models were fitted to the adsorption system, and the Freundlich model proved to be the most effective to describe the system. The adsorption kinetics was also evaluated by Pseudo-First Order, Pseudo-Second Order, Intra-particle Diffusion and Elovich models, being the Elovich model the best to describe the systems in question.

*Keywords: Gluconacetobacter hansenii;* fermentation, kinetics, design of experiments, optimization.

LISTA DE TABELAS11						
LIS	LISTA DE FIGURAS 12					
LIS	LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS1					
1	IN	JTRODUCÃO	16			
1.			10			
2.	0	BJETIVOS	19			
2	2.1.	GERAL	19			
2	2.2.	ESPECÍFICOS	19			
3.	R	EVISÃO BIBLIOGRÁFICA	. 19			
3	3.1.	CELULOSE	19			
3	3.2.	CELULOSE BACTERIANA	21			
3	3.3.	NANOTECNOLOGIA	25			
3	3.4.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	26			
3	3.5.	ADSORÇÃO	27			
		3.5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	32			
		3.5.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	36			
		3.5.3. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	39			
3	3.5.	PRODUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO	41			
3	8.6.	PRODUÇÃO CERVEJEIRA	44			
4.	Μ	IATERIAIS E MÉTODOS	48			
4	<b>I</b> .1.	OBTENÇÃO E MANUTENÇÃO DA BACTÉRIA G. HANSENII	47			
4	1.2.	PRÉ-TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS ALTERNATIVOS	47			
4	1.3.	OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO ESTÁTICA DE BNC	47			
4	1.4.	ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM BNC NATURAL	49			
4	1.5.	CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM BNC NATURAL	54			
4	1.6.	CARACTERIZAÇÕES	55			
		4.6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS ALTERNATIVOS	55			
		4.6.2. CARACTERIZAÇÃO DA BNC	57			
5.	R	ESULTADOS E DISCUSSÃO	61			

# SUMÁRIO

6.	CONCLUSÕES	88
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
8.	ANEXOS1	19

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Comparação entre características das nanoceluloses vegetal e bacteriana24					
Tabela 2. Planejamento experimental da produção estática de BNC pela bactéria					
Gluconacetobacter hansenii variando o pH e o tempo de incubação48					
Tabela 3. Variáveis avaliadas no planejamento Box-Behnken para a adsorção de metais					
pesados na BNC natural e a razão sólido/líquido dos ensaios					
Tabela 4. Planejamento experimental Box-Behnken da adsorção de Co(II) e Ni (II) em BNC					
natural variando pH, concentração inicial do metal e massa do adsorvente BNC51					
Tabela 5. Planejamento experimental Box-Behnken da adsorção de Cu(II) em BNC natural					
variando pH, concentração inicial do metal e massa do adsorvente BNC52					
Tabela 6. Planejamento experimental Box-Behnken da adsorção de Fe(III) em BNC natural					
variando pH, concentração inicial do metal e massa do adsorvente BNC53					
Tabela 7. Compostos identificados pela análise HPLC do hidrolisado de levedura cervejeira					
residuária61					
Tabela 8. Rendimento de BNC produzida em cultura estática da Gluconacetobacter hansenii					
na presença de MYP e hidrolisado de levedura cervejeira residuária nas condições delineadas					
pelo DCCR65					
Tabela 9. Rendimento de BNC produzida em cultura estática da Gluconacetobacter hansenii					
na presença do hidrolisado de levedura cervejeira residuária nas condições de rendimento					
máximo66					
<b>Tabela 10.</b> Avaliação da área superficial e porosidade da BNC77					
Tabela 11. Condições ótimas via planejamento Box-Behnken para a adsorção de metais					
pesados em BNC78					
Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de Langmuir, Frendlich, Temkin					
e Dubinin-Radushkevich para os dados experimentais de cada um dos metais					
estudados81					
Tabela 13. Valores do parâmetro n da isoterma de Freundlich para cada um dos sistemas de					
adsorção estudado82					
<b>Tabela 14.</b> ANOVA – Box-Behnken para a adsorção de Co(II) em BNC					
<b>Tabela 15.</b> ANOVA – Box-Behnken para a adsorção de Ni(II) em BNC					
<b>Tabela 16.</b> ANOVA – Box-Behnken para a adsorção de Cu(II) em BNC					
Tabela 17. ANOVA – Box-Behnken para a adsorção de Fe(III) em BNC					

11

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura molecular da celulose, formada por consecutivas cadeias
de celobiose
Figura 2. Estrutura química da celulose bacteriana, semelhante à estrutura da celulose vegetal.
Figura 3. Nomenclatura básica do processo de adsorção
Figura 4. Mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de
adsorção29
Figura 5. Diferentes comportamentos das isotermas de adsorção
Figura 6. Fluxograma da produção de aglomerados de minério de ferro
Figura 7. Fluxograma da produção de cerveja45
Figura 8. Espectro RMN de <sup>1</sup> H obtido a partir do hidrolisado de levedura residuária cervejeira
Figura 9. Comparação entre glicólise e gliconeogênese
Figura 10. Difratograma de raios X da amostra de BNC obtida via hidrolisado de levedura
cervejeira residuária69
Figura 11. Termograma da BNC em atmosfera de gás N <sub>2</sub> 71
Figura 12. Imagens da BNC obtidas por MEV e aproximadas 350, 502 e 1000 vezes
respectivamente
Figura 13. Espectro FTIR da BNC obtida via hidrolisado de levedura cervejeira residuária73
Figura 14. Espectro EDS da BNC74
Figura 15. Isoterma adsorção BNC-N <sub>2</sub> 76
Figura 16. Adsorção-dessorção volumétrica de N <sub>2</sub> em BNC77
Figura 17. A) Ajuste do modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin e B) ajuste do modelo de
Dubinin-Radushkevich para a isoterma de adsorção para o sistema BNC-Co: T=25,0 $\pm$ 0,1°C,
pH = $2,0 \pm 0,03$ , agitação orbital de $140 \pm 1$ rpm, tempo = $24h$
Figura 18. A) Ajuste do modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin e B) ajuste do modelo de
Dubinin-Radushkevich para a isoterma de adsorção para o sistema BNC-Ni: T=25,0 $\pm$ 0,1°C,
pH = 5,0 $\pm$ 0,03, agitação orbital de 140 $\pm$ 1 rpm, tempo = 24h79

Figura 19. A) Ajuste do modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin e B) ajuste do modelo de
Dubinin-Radushkevich para a isoterma de adsorção para o sistema BNC-Cu: T=25,0 $\pm$ 0,1°C,
pH = 4,0 $\pm$ 0,03, agitação orbital de 140 $\pm$ 1 rpm, tempo = 24h80
Figura 20. A) Ajuste do modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin e B) ajuste do modelo de
Dubinin-Radushkevich para a isoterma de adsorção para o sistema BNC-Fe: T=25,0 $\pm$ 0,1°C,
pH = $4,0 \pm 0,03$ , agitação orbital de $140 \pm 1$ rpm, tempo = $24h$ 80
Figura 21. Superfície de resposta obtida a partir da interação entre as variáveis avaliadas no
planejamento experimental Box-Behnken para a adsorção de Co(II) em BNC: a) pH x Massa
de BNC, b) pH x Concentração de Co (mg/mL) e c) Concentração de Co (mg/mL) x Massa de
BNC
Figura 22. Superfície de resposta obtida a partir da interação entre as variáveis avaliadas no
planejamento experimental Box-Behnken para a adsorção de Ni(II) em BNC: a) pH x Massa de
BNC, b) pH x Concentração de Ni (mg/mL) e c) Concentração de Ni (mg/mL) x Massa de
BNC
Figura 23. Superfície de resposta obtida a partir da interação entre as variáveis avaliadas no
planejamento experimental Box-Behnken para a adsorção de Cu(II) em BNC: a) pH x Massa
de BNC, b) pH x Concentração de Cu (mg/mL) e c) Concentração de Cu (mg/mL) x Massa de
BNC
Figura 24. Superfície de resposta obtida a partir da interação entre as variáveis avaliadas no
planejamento experimental Box-Behnken para a adsorção de Fe(III) em BNC: a) pH x Massa
de BNC, b) pH x Concentração de Fe (mg/mL) e c) Concentração de Fe (mg/mL) x Massa de
BNC90
<b>Figura 25.</b> Isoterma da cinética da adsorção para o sistema BNC-Co: $T=25,0 \pm 0,1$ °C, pH = 2,0
$\pm$ 0,03, agitação orbital de 140 $\pm$ 1 rpm, tempo = 24h91
<b>Figura 26.</b> Isoterma da cinética da adsorção para o sistema BNC-Ni: T= $25,0 \pm 0,1$ °C, pH = 5,0
$\pm$ 0,03, agitação orbital de 140 $\pm$ 1 rpm, tempo = 24h92
<b>Figura 27.</b> Isoterma da cinética da adsorção para o sistema BNC-Cu: $T=25,0 \pm 0,1$ °C, pH = 4,0
$\pm$ 0,03, agitação orbital de 140 $\pm$ 1 rpm, tempo = 24h92
<b>Figura 28.</b> Isoterma da cinética da adsorção para o sistema BNC-Fe: $T=25,0 \pm 0,1$ °C, pH = 2,0
$\pm$ 0,03, agitação orbital de 140 $\pm$ 1 rpm, tempo = 24h93

# LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- NFC nanocelulose fibrilada;
- CNC nanocristais de celulose;
- BNC nanocelulose bacteriana;
- DCCR delineamento composto central rotacional;
- **PDI** índice de polidispersividades;
- DTG análise termogravimétrica diferencial;
- DSC calorímetro de varredura diferencial;
- MYP manitol yolk polymyxin;
- BHI brain heart infusion.
- ABRAS Associação Brasileira de Supermercados;
- ANM Agência Nacional de Mineração;
- TECDEF Tecnologia em Destilados e Fermentados;
- ICP-OES Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado;
- ANOVA Análise de Variância;
- **TR** Tempo de Retenção.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é destaque mundial na produção de minério, liderado pelo Estado de Minas Gerais. O país é o terceiro maior produtor e exportador mundial de minério de ferro, além de ser o segundo país com maior reserva mineral. De acordo com dados extraídos da Agência Nacional de Mineração, a arrecadação brasileira via impostos atingiu cerca de R\$ 8,7 bilhões no ano de 2021 para as atividades mineradoras ligadas ao ferro. É incontestável, portanto, o impacto econômico, social e ambiental dessa indústria para o país.

O impacto ambiental das atividades industriais é pauta de discussão da ONU -Organização das Nações Unidas - na Agenda 2030, intitulada "Transformando nosso mundo: a Agenda para 2030 para o desenvolvimento sustentável" (ONU, 2015). Dessa forma, a indústria mineradora deverá buscar alternativas mais sustentáveis para o gerenciamento, tratamento e destino dos seus resíduos sólidos, líquidos e gasosos de tal forma a minimizar o impacto destes no meio ambiente. Os rompimentos das barragens das mineradoras Samarco, em Mariana em 2015, e da Vale, em Brumadinho em 2019, ambas localizadas no estado de Minas Gerais, são os exemplos mais recentes da necessidade urgente da tomada dessas ações sustentáveis. Segundo a Agência Brasil (2019), este último rompimento despejou 12 toneladas de rejeitos de minério no Rio Paraopeba, prejudicando 43% do abastecimento público de água da região de Belo Horizonte e devastando a área atingida. Além desse rejeito, as águas do processo de mineração, geralmente, são muito ácidas e com alto teor de elementos residuais solubilizados, como metais pesados e, se descartadas de forma inadequada no meio ambiente, ocasionarão sérios riscos ambientais (GRAY, 1997).

O modelo de negócios da mineração adotado atualmente é o "*take & waste*", no qual materiais e subprodutos que não são usados se depositam em resíduos e são descartados em barragens. Esse modelo não é ambiental, ecológico ou economicamente viável, visto que coloca a integridade ambiental e até mesmo social em risco e, além disso, rejeita metais que poderiam ter outras aplicações industriais. Assim, um modelo de negócios sustentável seria a economia circular, o que permitiria a ciclagem de metais e sais solúveis da água do processo para manter seu valor e minimizar a geração de resíduos (VENÄLÄINEN *et al.*, 2017). Dentre os indicadores de qualidade possíveis para as regiões industriais de mineração, destacam-se os metais pesados, tais como o Cu, Co e Ni, pelas suas propriedades de bioacumulação, magnificação trófica, persistência no ambiente, distúrbios nos processos metabólicos dos seres

vivos, além do desenvolvimento de vários tipos de câncer, danos nos rins, autoimunidade e até a morte (DAS *et al.*, 2014). Portanto, a remoção dos metais pesados da água contaminada promoveria o benefício ambiental, pela diminuição dos riscos de contaminação, e econômico, pela reutilização de metais em várias aplicações industriais.

Os métodos comumente empregados para a remoção de metais pesados de efluentes industriais incluem precipitação química, floculação, separação por membranas, troca iônica, evaporação e eletrólise. No entanto, a maioria desses métodos são onerosos e/ou ineficientes (GURGEL *et al.*, 2008). A adsorção é uma operação unitária já consolidada, eficiente e tecnicamente viável para a remoção de metais pesados de soluções aquosas. O adsorvente mais utilizado e estudado atualmente é o carvão ativo, porém apresenta altos custos operacionais, baixa seletividade e complexos requisitos de regeneração térmica (HOKKANEN *et al.*, 2013), abrindo espaço para o estudo de novos materiais adsorventes, como a nanocelulose.

A nanocelulose pode ser encontrada de três formas: nanocelulose fibrilada (NFC), nanocristais de celulose (CNC) e nanocelulose bacteriana (BNC). A NFC e CNC são originadas de complexas etapas de extração de espécies vegetais, tais como pré-tratamento da biomassa, tratamentos básico e ácido e purificação. A CNC pode ser obtida também por biossíntese, porém deve ocorrer um tratamento ácido posteriormente à sua obtenção (SHARMA *et al.*, 2019). Já a BNC é biosintetizada extracelularmente a partir de bactérias pertencentes aos gêneros *Glucanoacetobacter, Agrobacterium, Alcaligenes, Pseudomonas, Rhizobium* ou *Sarcina* (ULLAH *et al.*, 2019).

A BNC consiste em um carboidrato estrutural arranjado em cadeia de nanofibras com uma largura menor que 100 nm (KUMBHAR *et al.*, 2015). Embora a BNC possua a mesma fórmula molecular da celulose vegetal  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , a BNC representa a forma mais pura desta, sendo livre de lignina, hemiceluloses e pectina que, normalmente, estão presentes nas celuloses vegetais, o que torna a purificação da BNC um processo mais simples, fácil e de baixa energia (HUANG *et al.*, 2014). Além disso, a BNC possui características únicas como maiores propriedades de tração, alta cristalinidade, melhores propriedades mecânicas e alta capacidade de retenção de água. Apesar das grandes vantagens associadas à BNC, sua produção ainda é onerosa, devido ao cultivo de bactérias em meios sintéticos, sendo necessário o estudo de substratos alternativos para tal (ULLAH *et al.*, 2019). Um substrato alternativo a ser estudados para utilização na produção de BNC é o resíduo da indústria cervejeira.

De acordo com Associação Brasileira da Indústria da Cerveja, a CervBrasil (2020), a produção de cerveja é uma importante atividade econômica no Brasil, visto que o país é o

terceiro maior produtor de cerveja do mundo, com uma produção aproximada de 14,1 bilhões de litros ao ano. Segundo dados extraídos dos órgãos do Governo Federal, em 2020, o Brasil chegou a 1.383 cervejarias registradas no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), sendo Minas Gerais o terceiro Estado com maior número de estabelecimentos, contando com 178 cervejarias registradas. Em relação às cervejas artesanais, segundo a ABRAS, Minas Gerais é o Estado com maior volume de produção, com um total de 1,55 milhões de litros ao mês e a Grande BH concentra a maioria das cervejarias artesanais do Estado. Devido à alta produção, essas cervejarias produzem grandes volumes de resíduos industriais, tal como a levedura residuária de cerveja. Em geral, a levedura representa um descarte em torno de 1,5 a 3,0 kg para cada 100 L de cerveja produzida (ALIYU; BALA, 2011) (FILLAUDEAU *et al.*, 2006) (OLAJIRE *et al.*, 2020) (FERREIRA *et al.*, 2010).

A levedura residuária cervejeira possui de 35 a 60 % em massa seca de proteínas, além de carboidratos, minerais, lipídeos, enzimas e vitaminas do complexo B. Devido a essa composição, a levedura é comumente utilizada na formulação de ração animal, na obtenção de produtos de elevado valor nutricional na indústria farmacêutica, na dieta humana e em meios de cultivo de microrganismos (FERREIRA *et al.*, 2010) (IN *et al.*, 2005) (BRIGGS *et al.*, 2004).

Diante do exposto, o presente trabalho tem o intuito de otimizar a produção de BNC em cultura estática utilizando a *Gluconacetobacter hansenii* e substrato alternativo oriundo da indústria cervejeira. Além disso, visa aplicar a BNC, natural, como adsorvente para remoção e recuperação de Co(II), Cu(II), Fe(III) e Ni(II) presentes em efluentes de mineração.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. GERAL

Produzir BNC em cultura estática utilizando a bactéria *Gluconacetobacter hansenii* e substrato alternativo: o hidrolisado de levedura residuária cervejeira. Além disso, aplicar a BNC, natural, como adsorvente para remoção e recuperação de Co(II), Cu(II), Fe(III) e Ni(II) presentes em efluentes simulados.

### 2.2. ESPECÍFICOS

- Caracterizar o substrato alternativo hidrolisado de levedura residuária cervejeira via teor de umidade, de cinzas e de ácidos graxos, dosagem de proteínas totais e açúcares redutores totais.
- Otimizar a produção da BNC pela bactéria *Gluconacetobacter hansenii* em cultura estática, variando pH e tempo de incubação para cada substrato.
- Caracterizar a BNC obtida em cultura estática via rendimento, razão de conversão de carbono, tamanho hidrodinâmico, potencial zeta, cristalinidade, análise térmica, análise morfológica, análise espectroscópica, análise elementar e análise superficial.
- Avaliar o equilíbrio e a cinética de adsorção da BNC otimizada da cultura estática, natural, em amostras simuladas monocomponentes compostas de Co (II), Cu (II), Fe (III) e Ni (II).

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### **3.1. CELULOSE**

A celulose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  é o biopolímero mais abundante na natureza, sendo encontrado em todas as substâncias vegetais, correspondendo a aproximadamente 40 % de toda a reserva de carbono disponível nessas espécies. É relatado que, aproximadamente,  $10^3$  toneladas de celulose são produzidas anualmente, constituindo uma das principais frações da biomassa total produzida no mundo (KLEMM *et al.*, 2005).

A celulose é o constituinte em maior quantidade da parede celular vegetal e é definido como um homopolissacarídeo composto por unidades de D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas  $\beta$ 1-4 (ARANTES; SADDLER, 2010), como observado na Figura 1.



Figura 1: Representação da estrutura molecular da celulose, formada por consecutivas cadeias de celobiose. (Adaptado de KLEMM *et al.*,2005)

Nos vegetais, várias moléculas de celulose estão unidas paralelamente por meio de ligações de hidrogênio, num arranjo que formam fibrilas e, que se encontram ainda ligadas à hemicelulose e à lignina. É essa associação que confere resistência ao material e o torna insolúvel em uma gama de solventes, além de garantir que ele seja resistente à degradação microbiana (OGATA, 2013). O estudo das propriedades de resistência mecânica das fibrilas celulósicas tem sido alvo de grande interesse para a utilização destes como reforços em matrizes poliméricas.

Entre as principais características desse biopolímero, pode-se destacar que se trata de um material fibroso, resistente, insolúvel em água, biodegradável e responsável pela manutenção da estrutura das paredes celulares das plantas. Por ser um polímero natural, possui um processo de alto desempenho, baixo custo, com vantagens inerentes de segurança, biocompatibilidade e biodegradabilidade (VALENTIM, 2018).

Além das plantas, a celulose pode ser encontrada em alguns animais marinhos, como por exemplo os tunicados e, em menor proporção, em fungos, algas, bactérias e até em protozoários (LIMA *et al.*,2015). No entanto, a principal fonte desse biopolímero reside nos vegetais, desde os mais simples até as árvores mais complexas, que demandam uma grande área para cultivo e posterior extração da celulose.

O processo mais comum relatado na literatura para extração da celulose e obtenção de nanocristais é a hidrólise ácida utilizando ácidos fortes, como o ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, que tem como resultado nanopartículas altamente cristalinas. No entanto, para a produção de nanofibras e nanocristais de celulose, a matéria prima utilizada deve receber um tratamento preliminar capaz de remover os componentes não celulósicos, como a lignina e a hemicelulose. Além disso, a produção de nanocristais de celulose também requer etapas posteriores à hidrólise, utilizadas para remover o ácido residual (AMORIM *et al.*, 2020).

Entre as várias aplicações da celulose, a mais conhecida é a produção de papel. No entanto, a celulose pode ser aplicada em várias outras indústrias, como as indústrias alimentícias, construção civil, ser parte de dispositivos eletrônicos, entre tantas outras.

Foi na indústria alimentícia que ocorreu o primeiro uso da nanocelulose como aditivo alimentar, no entanto, o custo de sua obtenção inviabilizava a sua comercialização. Com o avanço de estudos, os processos de produção têm sido otimizados para reduzir os custos e viabilizar a aplicação do biopolímero nessa área (GÓMEZ *et al*, 2016). Outra aplicação da nanocelulose na indústria alimentícia reside nas embalagens, capazes de assegurar a qualidade e a segurança dos alimentos (KUSWANDI, 2017).

Durante muito tempo, buscou-se um material opticamente transparente, resistente e flexível para substituir os vidros em dispositivos eletrônicos. Estudos recentes vêm mostrando que nanofibras de celuloses podem ser utilizadas na produção de papel opticamente transparente e suficientemente resistente, adequados para a substituição do vidro em alguns dispositivos eletrônicos como células solares e diodos orgânicos emissores de luz (OLED) (NOGI *et al*, 2009) (ZHU *et al*, 2014).

Materiais isolantes de alto desempenho obtidos a partir de recursos renováveis têm sido investigados para melhorar a eficiência energética dos edifícios. Wicklein *et al.* (2014) estudaram suspensões de nanofibras de celulose, óxido de grafeno e *nanostick* de sepiolita para produzir espumas anisotrópicas superisolantes e retardantes de chama ao invés de materiais isolantes tradicionais à base de polímeros (AMORIM *et al*, 2020).

No entanto, um grande problema associado ao uso da celulose vegetal é a presença de lignina e hemicelulose em sua composição, como mostrado anteriormente, fazendo com que esse material necessite passar por processos de purificação, por vezes onerosos, inviabilizando a utilização dessa matéria prima.

### **3.2. CELULOSE BACTERIANA**

Também chamada de biocelulose, a celulose bacteriana apresenta fórmula molecular similar à celulose vegetal,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Esse biomaterial é sintetizado por bactérias aeróbicas, conhecidas por bactérias fermentadoras de ácido acético do gênero *Gluconacetobacter*, que se forma numa espécie de película gelatinosa e translúcida sobre a superfície dessas culturas microbianas. Além das bactérias do gênero supracitado, a celulose bacteriana também pode ser biosintetizada extracelularmente a partir de bactérias pertencentes aos gêneros *Agrobacterium*, *Alcaligenes, Pseudomonas, Rhizobium* ou *Sarcina* (ULLAH *et al.*, 2009). A estrutura química da celulose bacteriana está ilustrada na Figura 2.



Figura 2: Estrutura química da celulose bacteriana, semelhante à estrutura da celulose vegetal. (KLEMM *et al.*, 2005)

Tal película gelatinosa produzida compõe uma rede aleatória de microfibrilas, cujo diâmetro tem valores inferiores a 100 nm, composta por longas cadeias celulósicas alinhadas paralelamente, envolta por regiões amorfas, com cadeias sem orientações definidas. Como as bactérias que produzem celulose bacteriana só podem unir fibrilas em nanoescala, toda celulose bacteriana é necessariamente nanocelulose (AMORIM *et al*, 2020) e, portanto, também pode ser chamada de nanocelulose bacteriana (BNC).

A obtenção de BNC a partir de espécies do gênero *Gluconacetobacter* é um processo natural que envolve a polimerização de monômeros de glicose e a secreção de celulose para o meio externo, criando uma rede tridimensional de microfbrilas e nanofbrilas. Essa estrutura permite

altos graus de resistência mecânica, capacidade de retenção de água e cristalinidade (KLEMM *et al.*, 2005).

Por meio da síntese de BNC, há possibilidade de testar várias condições experimentais, desde alteração composicional de nutrientes do meio, que são capazes de oferecerem diferentes características às membranas, tais como espessuras maiores. Bactérias do gênero *Gluconacetobacter* apresentam tolerância a condições ácidas, sendo capazes de crescer em valores de pH inferiores a 5,0 (CASTRO *et al.*, 2011) e sua faixa ótima de temperatura de crescimento está entre 15 e 34 °C, enquanto a temperatura de inativação térmica varia de 65 a 70 °C (MADALOZZO, 2008).

A realização de culturas de microrganismos em laboratório permite que a produção de BNC ocorra por meio de cultivo estático ou sob agitação, que são responsáveis pelas diferentes morfologias das microfibrilas que formam as membranas. Em condições estáticas, a BNC é sintetizada na interface ar/líquido do meio de cultura, na forma de uma película gelatinosa, enquanto no método de cultivo agitado, obtém-se celulose com tamanhos e formas variados.

Quando em modo estático, as fitas de celulose em formação e as bactérias se emaranham e formam uma película na interface ar/líquido. No estágio inicial da cultura, a bactéria consome o oxigênio que está dissolvido no meio para aumentar sua população, produzindo certa quantidade de celulose na fase líquida. No entanto, apenas as bactérias que estão próximas à interface ar/líquido e com acesso ao oxigênio são capazes de manter sua produção de celulose, enquanto as espécies imersas na fase líquida ficarão inativas (LAVOINE *et al*,). Portanto, podese concluir que, sob condições estáticas, é a quantidade de oxigênio em contato com a superfície do meio e do tempo de fermentação que regulam o processo.

A produção eficaz de BNC é dependente da espécie de linhagem da *Gluconacetobacter* e das fontes e concentrações de carbono e de nitrogênio, do pH, da temperatura e do suprimento de oxigênio. Todos esses aspectos afetam a produção de BNC bem como as propriedades do biopolímero que será obtido, em ambas as modalidades de cultura (DUARTE *et al.*, 2019).

A síntese de BNC ocorre mediante a inoculação do microrganismo em um meio de cultura adequado ao seu crescimento, que podem ser de dois tipos: meios de composição definida, os quais apresentam componentes químicos com composição conhecida, ou meios complexos, obtidos a partir de substratos naturais e com composição química definida. Os meios complexos apresentam custos menores frente aos meios de composição definida e, em alguns casos, podem fornecer maiores rendimentos (DUARTE *et al.*, 2019). No entanto, a produção de BNC é onerosa quando se considera o cultivo de bactérias em meios sintéticos, ou seja, quimicamente

definidos, sendo necessário o estudo de substratos alternativos para tal (ULLAH *et al.*, 2019), sendo esses meios complexos. Um substrato alternativo a ser estudados para utilização na produção de BNC é o resíduo da indústria cervejeira.

Lin *et al.* (2014) registrou o uso do rejeito da indústria cervejeira como fonte de nutrientes para a *Gluconacetobacter hansenii* após tratamentos convenientes e obteve duas vezes mais quantidade de BNC quando comparado ao meio convencionalmente utilizado. Além disso, não houve mudanças nas propriedades e na microestrutura da BNC obtida em relação à BNC obtida em meio de cultura convencional.

Os altos graus de resistência mecânica, pureza, cristalinidade e teor de água são as propriedades mais importantes da celulose bacteriana (KLEMM *et al.*, 2005). As microfibrilas de celulose bacteriana são dispostas em uma rede nanofibrilar tridimensional, permitindo a retenção de água na estrutura porosa fina, altamente hidrofílica. A estrutura de celulose bacteriana úmida ou seca possui inúmeros poros, possibilitando seu uso em diferentes aplicações, inclusive na adsorção (AMORIM *et al.*, 2020). A organização supramolecular das moléculas de celulose, na qual as cadeias de glucano são estabilizadas por ligações de hidrogênio intercadeias e intracadeias, torna a celulose bacteriana insolúvel em água e solventes orgânicos comuns, bem como resistente às hidrólises enzimática e química (KOOLMAN; ROHM, 2005) (ROMLING, 2002).

De acordo com Shezad *et al.* (2010), a celulose bacteriana possui características distintivas, como alta pureza e ausência de hemicelulose, pectina e lignina, o que torna a purificação da BNC um processo mais simples, fácil e de baixa energia quando comparando à purificação da celulose vegetal. Além disso, a celulose bacteriana pode ser moldada em diferentes formas durante e após a biossíntese, tornando-se um biopolímero muito atraente. Diante desse cenário, o conhecimento das vantagens e desvantagens do uso e comparação de nanocelulose vegetal e celulose bacteriana é de grande importância. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre a nanocelulose vegetal e a nanocelulose bacteriana.

A BNC difere da nanocelulose vegetal no que tange à estrutura fibrosa, cristalinidade e pureza e, por isso, desperta um interesse cada vez maior no estudo de novas aplicações bem como no desenvolvimento de métodos para escalonamento de sua produção.

Propriedade	Nanocelulose Vegetal	Nanocelulose Bacteriana
Cristalinidade (%)	43 - 65	84 - 89
Grau de Polimerização	$13\ 000 - 14\ 000$	$2\ 000 - 6\ 000$
Pureza	Baixa	Alta
Resistência à tração (MPa)	10 - 250	91 - 260
Quantidade de água (%)	60	98,5

**Tabela 1.** Comparação entre características das nanoceluloses vegetal e bacteriana.(Adaptado de DUARTE *et al.*, 2020).

Diante do comparativo, pode-se destacar as principais propriedades da BNC: a hidrofilicidade, sendo capaz de absorver quase 100 vezes sua própria massa em água, e sua cristalinidade de 84-89%, que pode ser influenciada pelo arranjo molecular cristalográfico. Além disso, a BNC possui elevado módulo de elasticidade, alto grau de polimerização, alta permeabilidade, alta porosidade, excelente resistência mecânica e elevada área superficial. Essa última aliada com a porosidade, favorece, então, sua aplicação como material adsorvente (DUARTE *et al.*, 2019).

Materiais de base biológica insolúveis, capazes de reter elementos via adsorção, fornecem uma alternativa ambiental e economicamente viável para a adsorção de metais pesados (HOKKANEN *et al.*, 2013) e especial atenção foi dada à nanocelulose bacteriana, especificamente pela sua aplicação como agente de reforços estruturais em diferentes matrizes poliméricas, produção de novos nanocompósitos, possibilidade de uso como adsorvente e aos benefícios e meios de obtenção que eles oferecem (GOES, 2020).

Shahnaz *et al.* (2020) otimizaram, via metodologia de superfície de resposta, a adsorção de um simulado de efluente industrial composto de Cr (VI), Co (III) e Cu (II) em aerogel de nanocelulose/quitosana incorporado na nanobentonita, atingindo uma remoção de 97,45 % nas condições ótimas. Já Hokkanen *et al.* (2013), removeram entre 0,72 a 1,95 mmol·g<sup>-1</sup> dos íons Zn (II), Ni (II), Cu (II), Co (II) e Cd (II) de soluções aquosas via nanocelulose modificada com anidrido succínico. Xu *et al.* (2017), também conseguiram remover, via adsorção, os íons metálicos Cu (II), Pb (II) e Cr (VI) de soluções aquosas utilizando nanocompósito de nanocelulose e tanino. Mautner *et al.* (2019) demonstraram que o filtro de nanocelulose aniônica foi capaz de adsorver íons de Cu (II) durante uma filtração contínua. Chen *et al.* (2009), utilizou a BNC como adsorvente para remover íons de Cu (II) e de Pb (II) de um esgoto estudado. Após a metodologia aplicada, a adsorção foi satisfatória no pH de 4,5, com capacidade adsortiva para o cobre de 9,67 mg.g<sup>-1</sup> e para o chumbo de 22,56 mg.g<sup>-1</sup>.

### **3.3. NANOTECNOLOGIA:**

A denominação nanotecnologia foi introduzida em 1974 por Norio Taniguchi no campo dos materiais aplicados em tamanho nanométrico (TANIGUCHI, 1974). De acordo com o Comitê Técnico da Organização Internacional de Padronização, ISO-TC, nanotecnologia pode ser definida como:

"a utilização de propriedades dos materiais em nanoescala, a qual difere da escala de átomos, das moléculas e da matéria a granel, para a criação de melhores materiais, dispositivos, e sistemas que exploram essas novas propriedades."

Assim, o grande interesse no desenvolvimento da nanotecnologia deve-se ao potencial das nanoestruturas apresentarem propriedades novas, diferentes das que o material apresentava na forma original e, com isso, o desenvolvimento de produtos e processos otimizados e/ou inovadores (GUPTA, 2011). Espera-se, portanto, que a nanotecnologia seja capaz de transformar a maioria dos setores industriais existentes na atualidade além de possuir o potencial de ajudar a criar novas indústrias (BASTOS, 2006).

Os materiais nanoestruturados podem ser obtidos com diferentes dimensões por meio de seus elementos estruturais, aglomerados, moléculas ou cristalitos. Por isso, podem ser classificados como: dimensões zero, que incluem os pontos quânticos; uma dimensão, que compreende, nanobastões e nanotubos; duas dimensões, que caracterizam os nanofilmes; e três dimensões, que incluem nanopartículas (GHALANDARI *et al*, 2010). As diferentes combinações desses materiais com polímeros, biomoléculas ou outros materiais, geram os chamados nanocompósitos que, a depender de sua composição, apresentam boas propriedades físicoquímicas como solubilidade, difusividade e resistência (HU; ARYAL; ZHANG, 2010).

É esperado que a nanotecnologia tenha um profundo impacto na economia e na sociedade do século 21, talvez comparável à tecnologia da informação ou aos avanços na biologia celular e molecular. Pesquisas científicas e na área de engenharia podem trazer grandes descobertas nas áreas de materiais, manufatura, eletrônicos, medicina, energia, meio ambiente, biotecnologia, tecnologia da informação e segurança nacional (BASTOS, 2006). Devido à sua gama de aplicações, o futuro da nanotecnologia vislumbra um crescimento global do setor impulsionado por avanços tecnológicos, maior apoio governamental, aumento do investimento privado e a crescente demanda por dispositivos menores. No entanto, novas aplicações vêm acompanhadas da necessidade de novos estudos no que tange à segurança social e ambiental da aplicação de tais produtos.

### **3.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

A otimização das condições operacionais da produção da BNC na escala laboratorial leva em consideração condições operacionais relacionadas à fermentação em cultura estática para a espécie *G. hansenii*: pH e tempo de incubação. Já a otimização das condições operacionais da adsorção no sistema BNC-Metais, também em escala de bancada, leva em conta condições operacionais como o pH, concentração inicial do metal bem como a massa do adsorvente a ser utilizada. Para que os objetivos do processo sejam alcançados, é necessário que haja a otimização das condições operacionais aos parâmetros físico-químicos. O planejamento de experimentos é uma ferramenta que propõe uma diversidade de interações combinatórias entre as variáveis a serem analisadas e, estatisticamente, possibilita a análise das melhores condições experimentais (ABDEL-FATTAH, 2005) (BRANDÃO, 2012).

De acordo com Montgomery (2004), o planejamento de experimentos é uma técnica científica utilizada para compreender melhor os processos e determinar como as entradas – fatores – afetam os resultados – respostas. A utilização dessa técnica permite a melhoria de processos já existentes, além do desenvolvimento de novos produtos e processos.

Aliado à análise de superfícies de respostas, o planejamento experimental, fornece informações estatisticamente seguras sobre o processo, minimizando o empirismo e reduzindo o número de experimentos ou repetições, melhorando a qualidade da informação obtida através dos resultados. Ainda, através do planejamento experimental, é possível analisar os fatores simultaneamente, calcular e avaliar o erro experimental, especificar o nível de confiança estatística do experimento e a reprodutibilidade do resultado desejado (RODIRGUES; IEMMA, 2009).

A escolha de um determinado tipo de planejamento depende principalmente do objetivo do estudo. Também se deve avaliar o tamanho da amostra, selecionar uma ordem adequada de rodadas das tentativas experimentais, avaliar a formação de blocos e aleatorização.

O Planejamento Composto Central são planejamentos de experimentos de segunda ordem, que constitui o fatorial  $(2^k)$ . São compostos de um ponto central, com réplicas, e de pontos axiais. Devem possuir dois níveis (-1, +1) totais ou fatoriais fracionados que foram aumentados com um pequeno número de tratamentos permitindo a estimativa do modelo de superfície de resposta de segunda ordem (GALDÁMEZ, 2002).

O Planejamento Box-Behnken utiliza três níveis para cada fator para modelar superfícies de resposta de segunda ordem, portanto está baseado em experimentos com blocos incompletos balanceados. Seu uso é vantajoso porque requer poucas combinações de fatores em três níveis (-1, 0 e +1), permitindo assim uma estimativa eficiente e econômica dos coeficientes de primeira e segunda ordem do modelo matemático ajustado (NOVAES, 2017).

Entre os benefícios da utilização das técnicas estatísticas de planejamento experimental, pode-se destacar:

- redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação da confiabilidade dos resultados;
- seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- elaboração de conclusões a partir de resultados.

Um planejamento adequado permite, além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, redução de tempo de análise e, consequentemente, dos custos envolvidos. Assim, o planejamento experimental permite a avaliação e comparação de configurações distintas para o projeto, permitindo a avaliação do uso de materiais diversos, escolha de parâmetros de projetos adequados a uma ampla faixa de utilização do produto e à otimização de seu desempenho (RODIRGUES; IEMMA, 2009).

### 3.5. ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária baseada na transferência de massa de um fluido – adsorvato – para uma interface – adsorvente, sendo caracterizado como um fenômeno de superfície. Esse fenômeno é definido como o aumento na concentração de um determinado componente na superfície ou na interface entre duas fases. Em quaisquer sólidos ou líquidos, os átomos estão sujeitos à uma força de atração que, quando desequilibradas, atuam no processo de adsorção. De fato, a força que atua na superfície nada mais são que extensões das forças atuantes no interior do material e, consequentemente, responsáveis pela ocorrência dos fenômenos de adsorção (FOUST *et al*, 1982). Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Ao processo inverso, dá-se o nome de dessorção. A Figura 3 apresenta um esquema básico do processo de adsorção bem como a nomenclatura básica utilizada.



Figura 3: Nomenclatura básica do processo de adsorção. (Adaptado de WORCH, 2012)

Geralmente, adsorventes são materiais porosos e a adsorção ocorre no interior das partículas, sobre as paredes dos poros, em pontos específicos, os chamados sítios ativos.

O processo de separação por adsorção é sustentado por três mecanismos principais: mecanismo estérico, de equilíbrio e cinéticos. Para o primeiro, os poros do material que atuará como adsorvente apresentam dimensões características, permitindo que apenas determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Já o segundo, refere-se à capacidade dos diferentes sólidos acomodarem diferentes espécies de materiais, que serão adsorvidos, preferencialmente, a outros. Já o terceiro mecanismo está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (DO, 1998).

Para que a adsorção seja efetiva, o soluto contido na fase fluida precisa ter contato com o adsorvente e/ou seus sítios ativos, podendo haver uma maior ou menor resistência ao transporte de massa. É possível dividir a adsorção em três etapas: (i) difusão do soluto no seio do fluido para a superfície do adsorvente (difusão externa ou no filme); (ii) difusão da superfície da partícula até os sítios ativos (difusão interna); e (iii) difusão nos sítios ativos em si. A Figura 4 ilustra os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção.



Figura 4: Mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção. (Adaptado de ÇEÇEN e AKTAS, 2011).

A fase fluida pode ser um gás ou um líquido. No tratamento de líquidos, a adsorção é utilizada para a separação de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas e pode ser aplicada para a recuperação de um ou mais componentes ou remoção de componentes oriundos de efluentes industriais, nocivos à natureza e à saúde humana (MCCABE *et al.*, 2005).

Entre as vantagens do uso da adsorção, destacam-se: a simplicidade de operação, baixa ou ausente demanda de energia e a possibilidade de regeneração do adsorvente, além da recuperação do adsorvato (INCE & APIKYAN, 2000).

Existem, basicamente, dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fissorção e a adsorção química ou quimissorção, cuja diferença reside na natureza das ligações adsorvente-adsorvato.

A adsorção física ou fissorção é caracterizada por interações relativamente fracas entre adsorvente e adsorvato, tais como força de Van der Waals, ligações de hidrogênio e dipolodipolo e também, pela inespecificidade. Assim, o processo que ocorre por fissorção apresenta maior reversibilidade, visto que não há necessidade de muita energia para o rompimento dessas interações quando comparado à quimissorção. Ademais, a natureza dessas interações permite a formação de multicamadas de adsorvato na superfície do adsorvente, desde que não haja inibição do potencial eletrostático pela primeira camada adsorvida (ARTIOLI, 2008) (LEITE *et al.*, 2017).

Já a adsorção química ou quimissorção, caracteriza-se pela formação de ligações químicas, geralmente covalentes, entre adsorvente e adsorvato e, consequentemente, apresenta variações mais altas de entalpia, implicando uma demanda energética mais alta no processo de dessorção, devido a necessidade de romper ligações mais fortes. Ademais, a natureza química das interações ocasiona a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente, conferindo uma alta especificidade ao processo (CARIJO, 2019) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Sendo a adsorção um fenômeno de transporte, no qual há transferência de massa entre a fase sólida e a fase fluida, é de extrema relevância que as condições operacionais sejam analisadas a fim de estabelecer os parâmetros mais favoráveis à adsorção de certos adsorvatos. Além da própria natureza dos materiais envolvidos, parâmetros como a concentração inicial de adsorvato, dosagem do adsorvente, pH da solução e temperatura do sistema influenciam diretamente no processo de adsorção. Além dessas, características do material que será utilizado como adsorvente também devem ser investigadas, como sua área superficial e porosidade, que influenciam diretamente na sua capacidade de ser ou não um bom adsorvente, visto que uma grande área superficial específica é desejável para aumentar a capacidade adsortiva (CARIJO; 2019). De acordo com WORCH (2012), tanto para sistemas em batelada quanto para contínuos, é desejável que a área superficial do material candidato à adsorvente esteja compreendida ente 100 e 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

As características físico-químicas de adsorventes e adsorvato, como a solubilidade, interferem, principalmente, na capacidade de adsorção, sendo que o aumento da solubilidade reduz a atração do adsorvente, ou seja, diminui a adsorção (FOUST *et al.*, 1982).

Segundo Luz (2012), o pH de uma solução é capaz de influenciar o grau de adsorção, visto que íons de hidrogênio e hidroxilas podem ser facilmente adsorvidos enquanto a adsorção de outros íons é fortemente influenciada pelo pH. Sabe-se que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, portanto, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção, alterando a carga superficial das partículas e, consequentemente, alterando as forças de atração entre solutos e superfície do adsorvente.

Outra condição importante, externa, no processo de adsorção é a velocidade de agitação, pois melhores resultados são alcançados quando se tem uma dispersão homogênea de partículas, situação na qual a espessura da camada limite diminui e a taxa de transferência de massa aumenta (LUZ, 2012).

Como já mencionado, o processo de adsorção pode ser realizado em batelada ou de forma contínua. Geralmente, experimentos em batelada são realizados quando se deseja analisar o efeito dos parâmetros operacionais, tais como pH, temperatura, tempo de contato e concentração inicial, para então, fazer os ajustes necessários ao sistema contínuo. Além disso, os dados de equilíbrio em sistemas em batelada são de mais fácil ajuste quando comparados ao sistema contínuo. A mesma facilidade pode ser estendida ao ajuste de modelos de isotermas disponíveis na literatura, como Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich, por exemplo. Com o ajuste em modelos de isotermas, é possível determinar a capacidade de adsorção e, consequentemente, a efetividade do sistema adsorvente-adsorvato. A desvantagem do sistema em batelada, porém, reside no fato de que apenas pequenos volumes podem ser tratados por vez (MESQUITA, 2016).

Quando se deseja, no entanto, a aplicação em larga escala, colunas de adsorção de leito fixo ou de leito expandido, operando em sistema contínuo, são as mais apropriadas (NASCIMENTO, 2014). Os dados experimentais em batelada podem não ser apropriados para o comportamento da adsorção em sistema contínuo, visto que o tempo de contato adsorvente-adsorvato na coluna de adsorção pode ser inferior àquele necessário para alcançar o equilíbrio (UDDIN, 2009).

Em processos de adsorção em sistema contínuo, a solução que contém o adsorvato flui através do leito fixo de adsorvente no interior da coluna de adsorção (KUNDU e GUPTA, 2005). No dimensionamento do equipamento e escalonamento industrial é imprescindível a determinação da curva de ruptura (*breakthrough*) para o sistema de interesse, visto que é esse o parâmetro que descreve a dinâmica do processo, ilustrando o movimento progressivo de transferência de massa no leito da coluna (MELO *et al.*, 2017). A curva de ruptura é uma relação entre a razão da concentração de saída pela concentração da alimentação e o tempo e, com a análise desta, é possível prever o ponto de saturação da coluna de adsorção mediante as condições de alimentação da mesma ou volume tratado (MELO *et al.*, 2017).

A escolha do adsorvente é uma etapa chave para a obtenção de resultados efetivos com a adsorção. Entre outras características, os sólidos escolhidos devem ter boa resistência mecânica para suportar a vibração, grande área superficial interna que deve ser acessível através de poros de dimensões suficientes para permitir a adsorção de moléculas (LUZ, 2012). Além de ser seletivo quanto à capacidade de adsorver específicos solutos, outra característica que deve ser levada em conta na escolha do adsorvente, é que o ele deve ser de fácil regeneração e não saturar

rapidamente, evitando assim, a perda de sua capacidade de adsorção após reciclagens contínuas (LUZ, 2012).

### 3.5.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a conclusão de um estudo de determinado processo de adsorção, é necessário o conhecimento do equilíbrio do processo, que pode ser obtido por meio das isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção descrevem as relações, no equilíbrio, entre a quantidade do elemento adsorvido por uma matriz sólida e a quantidade remanescente na solução, em temperatura constante. O aspecto da isoterma de adsorção depende do tipo de adsorvente e das propriedades do adsorvato (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

A Figura 5 apresenta algumas formas típicas para isotermas de adsorção, revelando se a quantidade de adsorvato adsorvido é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (linear), se a quantidade de adsorvato adsorvida é independente do equilíbrio (irreversível), ou ainda que a quantidade adsorvato adsorvida é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (favorável e fortemente favorável) ou se, ao contrário, a adsorção não é favorável (MCCABE,1993).



Figura 5: Diferentes comportamentos das isotermas de adsorção (Adaptado de MCCABE,1993).

Para uma isoterma linear, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. A isoterma extremamente favorável é côncava para baixo, pois, é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorvato na solução. Para as isotermas que apresentam a concavidade para cima observa-se o contrário, isto é, a capacidade de remoção só é significativa em condições de alta concentração de adsorvato, em baixas concentrações já não são significativas. A isoterma irreversível é a que apresenta um comportamento constante independente da concentração; é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para valores muitos baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção (DUARTE-NETO, J.F. *et al*; 2014).

A construção de isotermas possibilita, também, a dedução de uma séries de informações importantes acerca do processo estudado, tais como: capacidade máxima de adsorção, um indicativo da qualidade do adsorvente; informações do ponto de vista energético; informações do mecanismo de interação entre adsorvente e adsorvato, que podem ser coligidas a partir da forma da isoterma e parâmetros termodinâmicos como  $\Delta$ H°,  $\Delta$ S° e  $\Delta$ G°, também calculados a partir da isoterma, de acordo com o modelo que melhor se ajusta aos dados obtidos bem como às equações pertinentes para o cálculo (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*; 2017).

As isotermas teóricas ou empíricas são frequentemente representadas por equações simples e entre as mais conhecidas estão Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir foi um dos pioneiros no estudo da adequação matemática às informações da adsorção. Essa isoterma pode ser obtida a partir de uma abordagem que considera três premissas: (i) no equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais; (ii) a superfície do adsorvato possui todos os sítios de adsorção com a mesma energia de adsorção; e (iii) as moléculas adsorvidas não se movem na superfície e também não interagem com as moléculas adjacentes, em outras palavras, formam monocamadas que estão adsorvidas na superfície. (DUARTE-NETO, J.F. *et al*; 2014). O modelo de Langmuir pode ser descrito conforme a Equação 1.

$$Q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot K_l \cdot C_e}{1 + K_l \cdot C_e} \tag{1}$$

sendo  $Q_e \in Q_{máx}$ , respectivamente, a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida e a quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg·g<sup>1</sup>),

 $K_{l}$  é a constante de equilíbrio (L. mg·g<sup>-1</sup>) e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. Já  $Q_{máx}$  representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível e,  $C_{e}$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg·L<sup>-1</sup>) (SOUZA, 2012) (HASHEMI, 2013).

Os valores de concentração de equilíbrio na solução são determinados experimentalmente, enquanto os valores de quantidade adsorvida, são encontrados utilizando Equação 2.

$$Q = \frac{(C_0 - C_e).V}{m}$$
(2)

sendo C<sub>0</sub> a concentração inicial do adsorvato (mg $\cdot$ g<sup>-1</sup>); V, o volume da solução (l) e m, a massa do adsorvente (g).

O modelo de Freundlich leva em consideração as interações entre o substrato e o substrato adsorvido, tendo em vista a heterogeneidade da superfície do material adsorvente (ATKINS & PAULA, 2008). É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Essa isoterma é uma forma limitada da isoterma de Langmuir e somente pode ser aplicada em faixas de pressão moderadas e numa faixa de concentração limitada. A principal restrição deste modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros (SCHIMMEL, 2008). O modelo de Freundlich pode ser descrito conforme a Equação 3.

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \tag{3}$$

sendo  $Q_e (mg \cdot g^{-1})$  é a quantidade de adsorvato que foi adsorvida no adsorvente,  $C_e$  é a concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio  $(mg \cdot L^{-1})$ , n é um fator empírico, chamado de fator de heterogeneidade, que indica a intensidade da adsorção no adsorvente e K<sub>f</sub> é a constante de Freundlich, que indica a capacidade de adsorção  $(mg \cdot g^{-1})$  (HASHEMI, 2013).

O sistema de adsorção ao qual se ajusta o modelo de Freundlich será favorável quando n estiver na faixa de 2 a 10. Quando o expoente n for unitário, obter-se-á uma isoterma linear, um caso especial da isoterma de Freundlich (SOUZA, 2012).

Além dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, também são muito conhecidos os modelos de Dubinin-Radushkevich e de Temkin.

O modelo de Dubinin-Radushkevich é aplicado quando deseja-se distinguir se o processo de adsorção estudado é de natureza física ou química. Esse modelo adota que a vizinhança da superfície do sólido participante do processo é equipotencial, ou seja, tem o mesmo potencial de sorção. O modelo de sorção em questão foi desenvolvido para o efeito da estrutura porosa onde o processo de adsorção segue um mecanismo de enchimento do poro numa superfície energética não uniforme (FÁVERE *et al.*, 2010).

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é similar ao modelo de Langmuir, exceto por não assumir a superfície adsorvente homogênea ou energia potencial constante. O modelo linearizado de Dubinin-Radushkevich pode ser descrito conforme a Equação 4.

$$\ln Q_e = \ln Q_m - K\varepsilon^2 \tag{4}$$

sendo  $Q_e \pmod{g^{-1}}$  a quantidade de adsorvato que foi adsorvida no adsorvente,  $Q_m$  é a capacidade máxima de adsorção (mol·g<sup>-1</sup>), K é a constante de energia de adsorção (mol<sup>2</sup>·kj<sup>-2</sup>) e  $\epsilon$  é o potencial Polanyi, que pode ser obtido conforme a Equação 5 (FÁVERE *et al.*, 2010).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \tag{5}$$

onde R é a constante universal dos gases (kJ·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), T é a temperatura (K) e C<sub>e</sub> é a concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio (mol·L<sup>-1</sup>) (FÁVERE *et al.*, 2010).

A constante de Dubinin-Radushkevich, K, está relacionada com a energia média de sorção (E), como apresentado na Equação 6.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2K}} \tag{6}$$

A energia média de sorção, kj·mol<sup>-1</sup>, é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de adsorvato da solução para a superfície do adsorvente. Se o processo de adsorção é de natureza física – fissorção – a média da energia de adsorção está entre 1-8 kJ·mol<sup>-1</sup>. Porém, quando a
natureza da adsorção é química – quimissorção – a energia é superior a 8 kJ·mol<sup>-1</sup> (FÁVERE *et al.*, 2010).

O modelo de Temkin assume que o calor de adsorção das espécies químicas na camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvente-adsorvato e, além disso, assume que o processo de adsorção é caracterizado por uma distribuição uniforme de energias de ligação (GUPTA, 2018) (SRIVASTAVA *et al.*, 2015). Com o estudo da isoterma de Temkin é possível avaliar se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico. A isoterma de Temkin pode ser descrita de acordo com a Equação 7.

$$Q_e = \beta \ln(K_T C_e) \tag{7}$$

onde  $\beta$ =RT/b é um fator relacionado ao calor de adsorção, b é a variação na energia de adsorção (J·mol<sup>-1</sup>), R é a constante universal dos gases (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), T a temperatura (K) e K<sub>T</sub> é a constante de equilíbrio de ligação (L·mg<sup>-1</sup>).

As isotermas fornecem informações a respeito das concentrações do adsorvato no meio fluido e meio sólido e vários modelos são avaliados para encontrar aquele que melhor descreve o sistema estudado, cada qual com suas hipóteses simplificadoras e limitações. O formato das curvas e os parâmetros obtidos com os ajustes são as ferramentas passíveis de utilização que levarão à explicação do mecanismo de sorção presente.

O equilíbrio dos processos de sorção é atingido após certo tempo de contato. Tempo este que corresponde ao intervalo que os componentes ou íons originalmente na fase aquosa levam para migrar da fase fluida para a superfície do adsorvente e, sem seguida, para os poros internos dele. Assim, entender o comportamento do sistema até que ele atinja o equilíbrio fica a cargo do estudo da cinética de adsorção, etapa fundamental para a adaptação de um processo de adsorção para a escala industrial.

O estudo cinético do processo de adsorção se justifica para determinar a taxa de remoção do contaminante de interesse da fase fluida.

### 3.5.2. CINÉTICA DA ADSORÇÃO

O objetivo da cinética de adsorção é descrever a velocidade na qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físicoquímicas do adsorvato, adsorvente e da solução. Fazer o estudo cinético da adsorção é de fundamental importância para o processo, visto que é ele o responsável por determinar o tempo de equilíbrio e da velocidade em que ocorre a adsorção (SCHIMMEL, 2008).

Para que a adsorção seja efetiva, é necessário que a porosidade do adsorvente permita que o contaminante se difunda no interior da partícula e isso depende não só da porosidade, mas também de outros fatores, como a tortuosidade (DO, 1998), por exemplo. A Figura 4 mostra as etapas envolvidas no mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos.

A agitação e a concentração do adsorvato são capazes de afetar a primeira etapa da adsorção: o aumento da concentração do adsorvato pode acelerar a difusão do soluto da solução para a superfície do sólido. Já a segunda etapa da adsorção, depende da natureza das moléculas do adsorvato enquanto a terceira etapa, geralmente, é considerada a etapa limitante, principalmente quando se trata de adsorventes microporosos (NASCIMENTO, *et al.*, 2014) (LUZ, 2012) (MCCABE, 2005).

A modelagem cinética, então, auxilia tanto no entendimento do tempo da sorção em si quanto no dos fenômenos de difusão, possibilitando a identificação das etapas limitantes no processo. Para o estudo cinético, geralmente, são adotadas as hipóteses de: reversibilidade, temperatura constante, partículas isotrópicas esféricas e taxas de sorção muito superiores às taxas de difusão (MESQUITA, 2016).

Assim como nas isotermas, para o estudo da cinética, diversos modelos são utilizados para determinar o modelo que melhor se ajusta ao sistema estudado. Os modelos mais empregados para descrever a cinética de adsorção são: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Além destes, HASHEMI *et al.* (2013) também consideram como fundamentais os modelos cinéticos de Elovich bem como o modelo de difusão intra-partícula para a transferência de massa. Para analisar a etapa limitante do processo estudado, é necessário traçar o gráfico referente aos modelos escolhidos, obtendo os parâmetros cinéticos através dos coeficientes angular e linear em cada caso.

#### **3.5.2.1. MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM**

Esse modelo foi uma das primeiras equações de taxas estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção composto por sólido e líquido e avalia se a cinética de adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por difusão externa e independe da concentração do adsorvato (SILVA *et al.*, 2018).

Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela Equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de pseudo primeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos é dada pela Equação 8:

$$q_t = q_e \left( 1 - e^{-k_1 t} \right) \tag{8}$$

onde  $q_e e q_t (mg \cdot g^{-1})$  são a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e,  $k_1$  é a constante de taxa do modelo de pseudo primeira ordem (min<sup>-1</sup>).

#### 3.5.2.2. MODELO DE PSEUDO SEGUNDA ORDEM

O modelo de pseudo segunda ordem também é embasado na capacidade de adsorção da fase sólida e é capaz de demonstrar o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (CRINI, 2008). A taxa de adsorção no modelo de pseudo segunda ordem é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (SILVA *et al.*, 2018). Esse modelo é expresso pela Equação 9, desenvolvida por Ho e McKay (HO e McKAY, 1999).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e^2 t} \tag{9}$$

onde  $q_e e q_t (mg \cdot g^{-1})$  são a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e,  $k_2$  é a constante de taxa do modelo de pseudo segunda ordem (min<sup>-1</sup>).

### 3.5.2.3. EQUAÇÃO DE ELOVICH

Essa Equação tem sido empregada e obtido resultados significativos em alguns processos de quimissorção e de cinética de adsorção lenta. A Equação de Elovich é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea (ÖZTÜRK, 2014), visto que assume que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas e que nem a dessorção e nem interações entre as espécies adsorvidas podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície (SILVA *et al.*, 2018). Esse modelo é expresso pela Equação 10.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \tag{10}$$

onde  $q_e e q_t (mg \cdot g^{-1})$  são a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e,  $\alpha e \beta$  são a taxa de sorção inicial (mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}) e a constante de dessorção (g \cdot mg^{-1}), respectivamente, do modelo de Elovich.

Entretanto, os modelos cinéticos apresentados podem ser insuficientes para fornecer informações claras sobre o mecanismo da adsorção e, para melhor compreensão, pode ser necessário avaliar o processo de adsorção sob o ponto de vista de modelos de transferência de massa.

## 3.5.2.4. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

Quando o mecanismo do processo de adsorção estudado não pode ser obtido pelos modelos cinéticos supracitados, se recorre à teoria de difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, que assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (HO e McKAY, 1999). Se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade da adsorção, a remoção do adsorvato variar-se-á com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula pode ser determinado pela Equação 11.

$$q_t = K_{DI}\sqrt{t} \tag{11}$$

onde  $q_t (mg \cdot g^{-1})$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e,  $K_{DI}$  é a constante de taxa do modelo de difusão intrapartícula (min<sup>-1</sup>).

Após o estudo da cinética da adsorção a coleta dos parâmetros obtidos por meio dele, é importante, ainda, que haja avaliação dos parâmetros termodinâmicos do processo.

# 3.5.3. TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

Estudar a termodinâmica da adsorção consiste em determinar as seguintes grandezas: a variação da entalpia padrão,  $\Delta H^{\circ}$ , em J·mol<sup>-1</sup>; da entropia padrão,  $\Delta S^{\circ}$ , em J·mol<sup>-1</sup> e da energia

livre de Gibbs padrão,  $\Delta G^{\circ}$ , em J·mol<sup>-1</sup>. Essas grandezas indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e a investigação dessas propriedades relacionadas ao processo de interação entre a BNC e o metal em questão possibilitará um maior conhecimento do processo.

Como descrito anteriormente, entre duas fases distintas em contato tem-se a interface, que se caracteriza por propriedades termodinâmicas intensivas com valores intermediários entre as duas fases em contato. Fase, porém, pode ser caracterizada pela igualdade de propriedades termodinâmicas intensivas em todos os pontos pertencentes à fase no equilíbrio termodinâmico (PIRES *et al.*, 2009) (TAM, WYN-JONES; 2006).

Geralmente, é possível dizer que a influência dos efeitos de superfície sobre as propriedades termodinâmicas do sistema é negligenciável. Porém, em alguns casos, quando há uma relação elevada entre área superficial e volume, os efeitos interfaciais são significativos e precisam ser levados em conta. Assim, em sistemas como os de adsorção, a mistura termodinamicamente desfavorável na interface gera um excesso de energia livre de Gibbs em relação às energias livres de Gibbs de cada uma das fases, alterando a energia livre de Gibbs do sistema (NORDE, 2003).

O excesso de energia livre de Gibbs pode ser definido, termodinamicamente, como o aumento da energia livre de Gibbs quando se expande a área da interface de forma reversível sem, no entanto, variar temperatura, pressão e composição do sistema. Para alcançar o equilíbrio, no entanto, é necessário que haja a diminuição do excesso dessa energia (NORDE, 2003).

Um dos processos para diminuir o excesso de energia livre de Gibbs da interface e, consequentemente, reduzir a energia livre de Gibbs do sistema é a adsorção de uma molécula na interface. A adsorção é um fenômeno espontâneo no qual um dos componentes do sistema se concentra mais na interface do que nas duas fases em contato. Assim, qualquer alteração que ocorre na interface, altera o processo adsortivo, ou seja, as atrações eletrostáticas, ligações covalentes, ligações de hidrogênio, interações apolares e laterais contribuirão para este fenômeno, sendo que as quatro primeiras envolvem as interações adsorvato-adsorvente e a última somente as interações intra-adsorvatos (NORDE, 2003).

No processo de adsorção, portanto, há uma diminuição da energia livre de Gibbs superficial do sistema, caracterizando-a como um processo espontâneo e, por isso,  $\Delta G$ <0. Ainda, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia é menor que zero, ou seja,  $\Delta S$ <0 (SCHONS, s.d.).

Aplicando a Equação de Gibbs-Helmholtz (12) e considerando o que foi discutido acima, pode-se concluir que, para o processo de adsorção, a variação de entalpia será negativa, mostrando que o processo é exotérmico, isto é,  $\Delta$ H<0 (SCHONS, s.d.).

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \tag{12}$$

### 3.6. PRODUÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO

O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, representando 4,2% de sua composição total. Vários minerais têm o ferro como componente essencial, mas somente os óxidos possuem altas concentrações. Entre os minerais de maior interesse econômico, pode-se citar: hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), goethita (FeO/OH) e siderita (FeCO<sub>3</sub>) (ANM, 2008).

Cerca de 99,0% do minério de ferro produzido no mundo é utilizado na fabricação de aço e ferro fundido, sendo o restante, representado por aplicações em indústrias como as de cimento e de ferro-ligas (ANM, 2008).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Mineração, o IBRAM, no ano de 2020, o Brasil exportou cerca de 342 milhões de toneladas de minério de ferro, totalizando um montante de, aproximadamente, US\$ 26 bilhões. Os números impressionam e revelam o impacto que tal *commodity* causa no mercado financeiro brasileiro, sendo uma das principais fontes de renda do país (IBRAM, 2021).

A produção de minério de ferro no Brasil ocorre em minas a céu aberto, onde a lavra é realizada em bancadas com desmonte por explosivos, escavadeiras, carregamento em pás carregadeiras e transporte em caminhões fora-de-estrada. Como nem sempre o minério está na concentração desejada pela indústria, seja por sua granulometria, forma, concentração ou a presença de impurezas indesejáveis ao processo, o que foi extraído no processo de lavra precisa passar pela etapa de beneficiamento (ANM, 2008).

Na etapa de beneficiamento, o minério de ferro será moldado de acordo com as necessidades da empresa, podendo haver modificações na granulometria, forma e concentração, através de métodos físicos e químicos sem, no entanto, alterar sua composição. A Figura 6 apresenta um típico fluxograma da produção de minério de ferro (ANM, 2008).



Figura 6: Fluxograma da produção de aglomerados de minério de ferro. (Figura do Autor)

Durante o desmonte, a lavra, a fragmentação e o manuseio do material extraído, muitos finos de minério são gerados, os quais são inadequados ao uso direto nos reatores de redução e nas demais indústrias que utilizam esse material, sendo necessário que ocorra processos de aglomeração previamente, em plantas de sinterização ou pelotização (POLICARPO, 2012).

Os principais processos de aglomeração são: pelotização e sinterização, sendo a diferença entre elas o diâmetro do material que será aglomerado. Quando a faixa granulométrica do material a ser concentrado situa-se entre 5 a 50 mm, a aglomeração ocorre pelo processo de sinterização e, portanto, esse tipo de concentrado recebe o nome de *sinter feed*. Já os materiais a serem concentrados que possuem granulometrias entre 5 e 18 mm, passam pelo processo de pelotização e são chamados de *pellet feed*. Em sua forma mais grosseira, com granulometria entre 6 e 40 mm, os chamados minérios granulados ou *lumps*, podem ser utilizados diretamente nos reatores de redução (POLICARPO, 2012).

Porém, para que sigam na cadeia produtiva até o processo de aglomeração, é necessário que o minério em questão tenha um teor de ferro que justifique o gasto produtivo para recuperá-lo. Para isso, na etapa de beneficiamento, há a separação do material de interesse econômico dos demais materiais encontrados no processo de mineração. A forma mais fácil de separar esses materiais é por meio da adição de água aos rejeitos, visto que, o material que não pode ser aglomerado, é facilmente dissolvido na água, transformando-a numa lama. Em termos gerais, pode-se dizer que o rejeito de mineração é formado pelo material que sobra ao se retirar todo o material que possui valor comercial.

Com a alta produção de minério de ferro há, consequentemente, alta produção desses rejeitos, que, na maioria das vezes, são descartados em grandes barragens de rejeitos, as quais representam um grande risco ambiental, social e econômico para onde estão localizadas.

As barragens de rejeitos consistem na construção de um dique, feito a partir de solo compactado, blocos de rocha ou do próprio rejeito, utilizado para conter a lama e, à medida que se produz rejeitos, há a deposição deles na barragem. Assim, quanto mais o reservatório se

enche, novas camadas de barragens são construídas, o que pode comprometer as estruturas primárias da barragem e ocasionar tragédias como os rompimentos dessas estruturas, como observado nas cidades mineiras de Mariana, em 2015, e Brumadinho, em 2019. Este último, foi responsável por despejar 12 toneladas de rejeito de minério no Rio Paraopeba, devastando a área atingida (BOEHM, 2019).

Wolff (2009) caracterizou nove amostras de rejeitos provenientes de diferentes unidades de beneficiamento de minério de ferro da empresa Vale, sendo todas elas coletadas no *underflow* de espessadores de rejeitos. Para analisar o teor de ferro contido no rejeito, foi aplicada a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e os resultados mostraram que a porcentagem de ferro verificada é considerável, variando de 44 a 64%. Na mesma análise, também foram verificados altos teores de fósforo (0, 1 - 0, 3%) e alumínio (1, 0 - 3, 0%).

Em função dos altos teores de ferro contido, o reaproveitamento futuro dos rejeitos apresenta, a princípio, atrativos econômicos e ambientais consideráveis, desde que se possam remover alguns elementos indesejáveis presentes devido aos processos de aglomeração e fabricação do aço, como alumina, manganês, fósforo e metais pesados (WOLFF, 2009).

Além de possuírem o minério de ferro em si, análises realizadas em áreas industriais, detectaram a presença de materiais pesados, tais como Cobalto, Cobre e Níquel que, possuem propriedades de bioacumulação, causam danos nos processos metabólicos dos seres vivos, favorecem o desenvolvimento de vários tipos de câncer, causa danos aos rins e, até mesmo, a morte (DAS,2014).

Queiroz *et al.* (2018) caracterizou o rejeito da barragem de Mariana, pós rompimento, que chegou até o Rio Doce. Para analisar os metais presentes no rejeito, amostras de solo do estuário foram coletadas e submetidas à caracterização de acordo com sua composição mineralógica, por análise de DRX. A partir da análise, foi possível encontrar traços de Níquel (24,7±10,4 mg·kg<sup>-1</sup>), Cobre (21,3±4,6 mg·kg<sup>-1</sup>) e Cobalto (10,7±4,8 mg·kg<sup>-1</sup>). Ainda, de acordo com o estudo, o teor de metais é mais alto nas camadas superficiais, indicando que foi o próprio rejeito que enriqueceu o solo com esses metais (QUEIROZ *et al.*, 2018).

No entanto, apesar da presença de metais pesados, todos eles se encontram abaixo dos limites estabelecidos na legislação ambiental brasileira, o que sugere que houve deposição ao longo do caminho percorrido pelo rejeito (QUEIROZ *et al.*, 2018).

Além dos metais pesados, também foi encontrado ferro na forma de oxihidróxidos que, devido às condições anóxicas transitórias/cíclicas, comuns nos solos de estuários e associadas

às atividades de plantas e animais, podem solubilizar-se liberando, assim, os metais associados e desencadeando uma contaminação crônica (QUEIROZ *et al.*, 2018).

Com a diminuição das reservas de minério de ferro de alto teor ao redor do mundo, o aproveitamento dos rejeitos torna-se uma atraente alternativa, já que os teores de ferro neles encontrados foram bastante atraentes, o que justifica o custo de recirculação desses rejeitos no processo. Além disso, o aumento da recuperação metalúrgica e em massa realizado nas plantas de beneficiamento, através do reaproveitamento de rejeitos, representa ganhos financeiros expressivos para a empresa além do ganho adicional de primordial relevância, de ordem ambiental, ao deixar de enviar para as barragens toneladas de rejeitos, aumentando sua vida útil e recuperando aqueles que já estão dispostos. Esse ganho se torna ainda mais expressivo quando se considera o contexto em que as mineradoras estão inseridas: uma crescente cobrança da comunidade e de órgãos ambientais para que haja medidas ambiental e socialmente corretas e seguras das empresas (WOLFF, 2017).

Diante do exposto, pode-se concluir, então, que os métodos convencionais empregados para o descarte do rejeito de mineração não são adequados, visto que contribuem para a dispersão de metais pesados no ambiente, além de impactarem diretamente na biodiversidade local. Assim, a indústria mineradora precisa buscar alternativas mais sustentáveis para o gerenciamento desses resíduos.

#### 3.7. PRODUÇÃO CERVEJEIRA

De acordo com Associação Brasileira da Indústria da Cerveja, a CervBrasil (2020), o Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, com uma produção aproximada de 14,1 bilhões de litros ao ano. Segundo dados extraídos dos órgãos do Governo Federal, em 2020, o Brasil chegou a 1.383 cervejarias registradas no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), sendo Minas Gerais o terceiro estado com maior número de estabelecimentos, contando com 178 cervejarias registradas.

A produção de cerveja abrange desde a preparação dos ingredientes até a embalagem, a fim de garantir segurança e qualidade ao consumidor final. O conceito principal da bebida é a conversão da fonte de amido em mosto, um líquido açucarado que passará, posteriormente, por uma fermentação. As principais etapas da produção de cerveja são: maltagem, brassagem, fervura, resfriamento, fermentação, condicionamento e embalagem, como ilustrado na Figura 7.



Figura 7: Fluxograma da produção de cerveja. (Figura do Autor)

Na primeira etapa, ocorre a preparação dos grãos da fonte de amido determinada – cevada, trigo ou milho. Geralmente, os grãos ficam imersos em água por 40 horas e, posteriormente, em repouso por 5 dias. Assim, os grãos são secos gradualmente, até formarem o que se pode chamar de malte (GOMES; CAVALCANTI, 2017).

A etapa de brasagem é onde ocorre a conversão dos amidos do malte em açúcares que serão utilizados na fermentação. Enzimas são adicionadas ao processo para que convertam os amidos em açúcares simples, formando o mosto. Posteriormente, o mosto passa pela fervura, para a esterilização, junto ao lúpulo. A etapa da fervura está diretamente ligada às propriedades organolépticas finais do produto, visto que o calor da fervura coagula as proteínas do mosto e diminui o pH, eliminando os sabores indesejados. Ao final da fervura, pode-se realizar a clarificação do mosto e reter compostos do aroma do lúpulo (GOMES; CAVALCANTI, 2017).

Após a clarificação do mosto, o mesmo segue para o resfriamento para atingir a temperatura de fermentação – entre 20°C e 26°C. Nesta etapa, também é adicionado oxigênio ao mosto resfriado, que seguirá para a fermentação (GOMES; CAVALCANTI, 2017).

A fermentação do mosto ocorre em tanques fechados e sem a presença de oxigênio e, na presença de leveduras, os açúcares e carboidratos do malte irão produzir tanto álcool quanto dióxido de carbono. Portanto, o tempo da fermentação deve ter seu controle de acordo com o teor alcoólico desejado para o produto final. O gênero da biomassa mais utilizada é a *Saccharomyces* e o seu descarte é feito durante e no final do processo produtivo, pois o seu volume aumenta a cada fermentação (GOMES; CAVALCANTI, 2017).

Após a primeira fermentação, há o condicionamento da cerveja, ou seja, o envelhecimento. Dependendo do tipo de produto que se quer obter, o tempo de maturação pode levar de semanas a anos. É importante que haja troca de recipientes para cessar o contato com a levedura residuária da maturação e, sempre que houver nova fermentação, as espécies devem ser substituídas, a fim de evitar que haja alterações das propriedades organolépticas e/ou formação de formaldeídos, prejudiciais à saúde (GOMES; CAVALCANTI, 2017).

Por fim, faz-se o envase do produto. As embalagens mais comuns são em latas de alumínio, barris e garrafas de vidro. Após os devidos processos de identificação, o produto está pronto para ir ao mercado (GOMES; CAVALCANTI, 2017). Devido à alta produção, essas cervejarias produzem grandes volumes de resíduos industriais, tal como a levedura residuária de cerveja. Em geral, a levedura representa um descarte em torno de 1,5 a 3,0 kg para cada 100 L de cerveja produzida (ALIYU; BALA, 2011) (FILLAUDEAU *et al.*, 2006) (OLAJIRE *et al.*, 2020) (FERREIRA *et al.*, 2010). No entanto, devido a sua elevada carga orgânica, não deve ser descartada diretamente em corpos hídricos, o que gera um custo elevado no tratamento deste resíduo (PEDRALLI, 2019).

A reutilização desse resíduo da cervejaria acarreta uma redução do impacto ambiental gerado pelo seu descarte inadequado e retorno econômico, já que é possível tratá-lo como subproduto da indústria (PEDRALLI, 2019).

A levedura residuária cervejeira possui de 35 a 60 % em massa seca de proteínas, além de carboidratos, minerais, lipídeos, enzimas e vitaminas do complexo B. Devido a essa composição, a levedura é comumente utilizada na formulação de ração animal, na obtenção de produtos de elevado valor nutricional na indústria farmacêutica, na dieta humana e em meios de cultivo de microrganismos (FERREIRA *et al.*, 2010) (IN *et al.*, 2005) (BRIGGS *et al.*, 2004).

# 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. OBTENÇÃO E MANUTENÇÃO DA BACTÉRIA Gluconacetobacter hansenii

A linhagem da bactéria *Gluconacetobacter hansenii* (ATCC 23769) foi adquirida da Coleção de Culturas Tropicais (CCT) André Tosello, Campinas – SP.

A estirpe foi ativada da cultura criopreservada e para a ativação, foram utilizados 60  $\mu$ L da cultura criopreservada com o auxílio de uma micropipeta monocanal (Olen), em 5,0 mL de caldo BHI – *Brain Heart Infusion* (Himedia), estéril, sendo incubada a 30°C em estufa bacteriana por 24 h (Estufa Bacteriológica, SL 101/81, Solab). Após a ativação, a bactéria foi cultivada no substrato alternativo – hidrolisado de levedura residuária – a cada 5 dias, mediante necessidade de nova batelada.

#### 4.2. PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO ALTERNATIVO

A levedura residuária cervejeira foi doada pela empresa incubada na Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Alto Paraopeba, TECDEF (Tecnologia em Destilados e Fermentados). O pré-tratamento do substrato é necessário para disponibilizar os nutrientes para o microrganismo e seguiu a metodologia de Lin *et al.* (2014), com algumas modificações. Os substratos foram secos em estufa (Solab) a 100°C, por 48h, triturados em liquidificador (Walita) e o sólido foi ressuspendido a 15 % (m·v<sup>-1</sup>) em água destilada. A suspensão foi sonicada em ultrassom de ponteira (Unique) a 500 W por 40 min. Então, esta suspensão foi submetida à hidrólise ácida (HCl) a 121 °C por 20 min em pH 2,0 e, posteriormente, centrifugada (Eppendorf 5920R) por 15 min a 3488 g. O sobrenadante, nomeado como substrato hidrolisado, foi autoclavado (Autoclave Vertical CS, Prismatec Autoclaves) a 1 atm e 110°C por 15 min e posteriormente armazenado a 4 °C, enquanto o precipitado foi descartado adequadamente.

### 4.3. OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO ESTÁTICA DE BNC

A otimização da produção em cultura estática de BNC foi realizada via planejamento experimental por Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR - fracionado 2<sup>2</sup> com 4 pontos axiais e triplicata no ponto central, totalizando 11 ensaios para cada substrato: caldo MYP (*manitol, yolk, polymyxin*) e hidrolisado de levedura residuária cervejeira. As variáveis

avaliadas foram o pH e o tempo de incubação. A Tabela 2, que mostra as variáveis codificadas e decodificadas do DCCR da produção em cultura estática de BNC, encontra-se no anexo deste trabalho.

Então, o inóculo da bactéria *Gluconacetobacter hansenii* foi transferido para erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL do hidrolisado de levedura de cerveja residuária, cujos pH e o tempo de incubação foram determinados pelo planejamento experimental. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol·L<sup>-1</sup> ou ácido clorídrico (HCl) 2 mol·L<sup>-1</sup>.

Após o cultivo, as BNC, separadas do substrato por filtração à vácuo, foram lavadas abundantemente em água corrente, em seguida, embebidas em NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup> a 80 °C por 2 h em chapa aquecedora (IKA C-MAG HS10), a fim de remover bactérias e, posteriormente, lavadas abundantemente com água destilada para remover completamente os álcalis. A BNC purificada foi seca a 105 °C até massa constante e, posteriormente, armazenada a 25 °C para análises futuras. As variáveis resposta para avaliação da condição otimizada obtidas foram o rendimento e a razão de conversão de carbono, quantificadas de acordo com as Equações 13 e 14, respectivamente.

Ensaios	pН	Tempo de incubação (dias)
1	-1,0 (4,0)	-1,0 (5)
2	-1,0 (4,0)	1,0 (20)
3	1,0 (7,0)	-1,0 (5)
4	1,0 (7,0)	1,0 (20)
5	-1,41 (3,4)	0,0 (12,5)
6	1,41 (7,6)	0,0 (12,5)
7	0,0 (5,5)	-1,41 (1,9)
8	0,0 (5,5)	1,41 (23,1)
9	0,0 (5,5)	0,0 (12,5)
10	0,0 (5,5)	0,0 (12,5)
11	0,0 (5,5)	0,0 (12,5)

**Tabela 2.** Planejamento experimental da produção estática de BNC pela bactéria*Gluconacetobacter hansenii* variando o pH e o tempo de incubação.

#### 4.4. ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM BNC NATURAL

A adsorção de metais pesados em BNC natural foi avaliada em batelada, via isotermas de adsorção, modelos cinéticos de adsorção e estimativa dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  e  $\Delta S^{\circ}$ . A avaliação do efeito matriz foi realizada a partir da determinação das melhores condições para os parâmetros que influenciam na adsorção dos metais Co (II), Cu (II), Fe (III) e Ni (II) em BNC natural.

A seleção das melhores condições para a adsorção de metais pesados em BNC natural foi realizada via planejamento experimental por Box-Behnken composto de 15 ensaios e triplicata no ponto central. As variáveis avaliadas foram pH, concentração inicial de metal e massa de adsorvente, como observado na Tabela 3. As Tabelas 4, 5 e 6 mostram as variáveis codificadas e decodificadas separadamente do planejamento experimental via Box-Behnken da adsorção dos metais Co (II), Cu (II), Fe (III) e Ni (II) em BNC natural.

Os experimentos de adsorção foram realizados com concentrações conhecidas de Co (II), Cu (II), Fe (III) e Ni (II), separadamente, utilizando massa predeterminada de BNC e pH determinados pelo planejamento experimental. O pH da solução foi ajustado por NaOH a 1,0 mol·L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1,0 mol·L<sup>-1</sup>. Os ensaios para avaliação do equilíbrio foram realizados em shaker (Orbital Eppendorff I-26), a 140 rpm e a 25 °C, por 24h. Após esse tempo de contato, a amostra foi centrifugada a 13751 g por 5 min e a concentração de metal no sobrenadante analisada por absorção atômica (55 A Atomic Absorption, Agilent), no laboratório de Controle de Qualidade da empresa Carandaí Agro, sediada na cidade de Carandaí. O Ni(II) foi analisado em 362,50 nm, Cu(II) em 249,20 nm, Co (II) em 347,40 nm e Fe(III) em 248,30 nm.

Co(II) e Ni(II)			
	-1	0	1
рН	2	3,5	5
Concentração inicial do metal (mg·mL <sup>-1</sup> )	0,5	5,25	10
Massa do adsorvente (mg)	1	5,5	10
Razão Sólido/Líquido (mg·mL <sup>-1</sup> )	0,10	0,55	1,0
	Cu(II)		
	-1	0	1
рН	2	3	4
Concentração inicial do metal (mg·mL· <sup>1</sup> )	0,5	5,25	10
Massa do adsorvente (mg)	1	5,5	10
Razão Sólido/Líquido (mg·mL <sup>-1</sup> )	0,10	0,55	1,0
	Fe(III)		
	-1	0	1
рН	1	1,5	2
Concentração inicial do metal (mg·L <sup>-1</sup> )	5	27,5	50
Massa do adsorvente (mg)	1	5,5	10
Razão Sólido/Líquido (mg·mL <sup>-1</sup> )	0,10	0,55	1,0

**Tabela 3.** Variáveis avaliadas no planejamento Box-Behnken para a adsorção de metais pesados na BNC natural e a razão sólido/líquido dos ensaios.

Encoioc	nU	Concentração inicial	Massa do adsorvente
Elisalos	рп	do metal / mg·mL <sup>-1</sup>	BNC / mg
1	-1,0 (2,0)	-1,0 (0,5)	0,0 (5,5)
2	1,0 (5,0)	-1,0 (0,5)	0,0 (5,5)
3	-1,0 (2,0)	1,0 (10)	0,0 (5,5)
4	1,0 (5,0)	1,0 (10)	0,0 (5,5)
5	-1,0 (2,0)	0,0 (5,25)	-1,0 (1,0)
6	1,0 (5,0)	0,0 (5,25)	-1,0 (1,0)
7	-1,0 (2,0)	0,0 (5,25)	1,0 (10)
8	1,0 (5,0)	0,0 (5,25)	1,0 (10)
9	0,0 (3,5)	-1,0 (0,5)	-1,0 (1,0)
10	0,0 (3,5)	1,0 (10)	-1,0 (1,0)
11	0,0 (3,5)	-1,0 (0,5)	1,0 (10)
12	0,0 (3,5)	1,0 (10)	1,0 (10)
13	0,0 (3,5)	0,0 (5,25)	0,0 (5,5)
14	0,0 (3,5)	0,0 (5,25)	0,0 (5,5)
15	0,0 (3,5)	0,0 (5,25)	0,0 (5,5)

**Tabela 4.** Planejamento experimental Box-Behnken da adsorção de Co (II) e Ni (II) em BNC natural variando pH, concentração inicial do metal e massa do adsorvente BNC.

Emaciaa	nII	Concentração inicial	Massa do adsorvente
LIISAIOS	рп	do metal / mg·mL <sup>-1</sup>	BNC / mg
1	-1,0 (2,0)	-1,0 (0,5)	0,0 (5,5)
2	1,0 (4,0)	-1,0 (0,5)	0,0 (5,5)
3	-1,0 (2,0)	1,0 (10)	0,0 (5,5)
4	1,0 (4,0)	1,0 (10)	0,0 (5,5)
5	-1,0 (2,0)	0,0 (5,25)	-1,0 (1,0)
6	1,0 (4,0)	0,0 (5,25)	-1,0 (1,0)
7	-1,0 (2,0)	0,0 (5,25)	1,0 (10)
8	1,0 (4,0)	0,0 (5,25)	1,0 (10)
9	0,0 (3,0)	-1,0 (0,5)	-1,0 (1,0)
10	0,0 (3,0)	1,0 (10)	-1,0 (1,0)
11	0,0 (3,0)	-1,0 (0,5)	1,0 (10)
12	0,0 (3,0)	1,0 (10)	1,0 (10)
13	0,0 (3,0)	0,0 (5,25)	0,0 (5,5)
14	0,0 (3,0)	0,0 (5,25)	0,0 (5,5)
15	0,0 (3,0)	0,0 (5,25)	0,0 (5,5)

**Tabela 5.** Planejamento experimental Box-Behnken da adsorção de Cu (II) em BNC natural variando pH, concentração inicial do metal e massa do adsorvente BNC.

Encoioc	nU	Concentração inicial	Massa do adsorvente
Elisalos	рп	do metal / $mg \cdot L^{-1}$	BNC / mg
1	-1,0 (1,0)	-1,0 (5,0)	0,0 (5,5)
2	1,0 (2,0)	-1,0 (5,0)	0,0 (5,5)
3	-1,0 (1,0)	1,0 (50,0)	0,0 (5,5)
4	1,0 (2,0)	1,0 (50,0)	0,0 (5,5)
5	-1,0 (1,0)	0,0 (27,5)	-1,0 (1,0)
6	1,0 (2,0)	0,0 (27,5)	-1,0 (1,0)
7	-1,0 (1,0)	0,0 (27,5)	1,0 (10)
8	1,0 (2,0)	0,0 (27,5)	1,0 (10)
9	0,0 (1,5)	-1,0 (5,0)	-1,0 (1,0)
10	0,0 (1,5)	1,0 (50,0)	-1,0 (1,0)
11	0,0 (1,5)	-1,0 (5,0)	1,0 (10)
12	0,0 (1,5)	1,0 (50,0)	1,0 (10)
13	0,0 (1,5)	0,0 (27,5)	0,0 (5,5)
14	0,0 (1,5)	0,0 (27,5)	0,0 (5,5)
15	0,0 (1,5)	0,0 (27,5)	0,0 (5,5)

**Tabela 6.** Planejamento experimental Box-Behnken da adsorção de Fe (III) em BNC natural variando pH, concentração inicial do metal e massa do adsorvente BNC.

As variáveis-resposta avaliadas no planejamento experimental foram a remoção percentual do metal (R), representado pela Equação 13, e a capacidade de adsorção da BNC (q<sub>e</sub>), representada pela Equação 2, anteriormente citada.

$$R(\%) = 1 - \left(\frac{c_e}{c_0}\right) x 100 \tag{13}$$

onde  $C_e \ e \ C_0$  são concentração de equilíbrio do metal no tempo t (mg·L<sup>-1</sup>) e concentração inicial do metal (mg·mL<sup>-1</sup>), respectivamente.

As isotermas de adsorção foram obtidas em triplicata mantendo a massa de adsorvente e o pH na melhor condição, variando para cada um dos metais analisados. A adsorção foi avaliada termodinâmica e cineticamente. A termodinâmica de adsorção foi avaliada com a aplicação de modelos termodinâmicos não lineares de Langmuir (1), Freundlich (3), Temkin (7) e Dubinin-Radushkevich (4). Os modelos foram avaliados pelo coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e pelo erro padrão.

# 4.5. CINÉTICA DA ADSORÇÃO

Os experimentos para determinação da cinética da adsorção foram realizados com concentrações conhecidas de Co (II), Cu (II), Fe (III) e Ni (II), separadamente, sendo escolhida aquela concentração que apresentou maior capacidade adsortiva no equilíbrio utilizando massa predeterminada de BNC e pH ótimos determinados pelo planejamento experimental.

Os sistemas foram colocados para adsorção à temperatura de 25°C e agitação orbital de 140 rpm em shaker (Orbital Eppendorff I-26), por 2h, sendo retirada alíquotas de 5 em 5 min. Essas alíquotas foram, então, coletadas em tubos eppendorfs de 1,5 mL e centrifugados. O sobrenadante foi analisado por absorção atômica (55 A Atomic Absorption, Agilent).

A cinética de adsorção foi avaliada com a aplicação dos modelos não-lineares pseudoprimeira ordem (8), pseudo-segunda ordem (9), Elovich (10) e difusão intra-partícula (11). Os modelos foram avaliados pelo coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e pelo erro padrão. A análise cinética foi realizada em triplicata.

#### 4.6. CARACTERIZAÇÕES

#### 4.6.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO ALTERNATIVO

A caracterização do substrato hidrolisado foi realizada antes da obtenção da BNC.

#### 4.6.1.1.TEOR DE UMIDADE

Para o ensaio de teor de umidade, cadinhos de porcelanas foram previamente secos por 30 min a 105 °C em estufa (Solab, Brasil). Posteriormente, 30 mL do substrato hidrolisado foi adicionado e os cadinhos foram pesados em balança analítica (Shimadzu, Japão). Os cadinhos foram colocados em estufa a 105°C até massa constante. A massa do cadinho com a amostra foi registrada antes e após a secagem a 105°C em estufa. O teor de umidade foi determinado pela diferença das massas medidas no início e após massa constante na estufa (LATIMER, 2012). A análise foi realizada em triplicata.

#### 4.6.1.2.TEOR DE CINZAS

A amostra obtida no item 4.6.1.1 foi incinerada em mufla (Hipperquímica, Brasil) a 550°C até obtenção de cinzas e, posteriormente, o teor foi medido pela diferença das massas finais e iniciais (LATIMER, 2012). A análise foi realizada em triplicata.

### 4.6.1.3. PROTEÍNAS TOTAIS

Para a determinação das proteínas totais presentes no hidrolisado de levedura cervejeira residuária foi empregado o método de Bradford (1976), utilizando albumina de soro bovino – BSA – como padrão na faixa de 100 a 2000 mg·mL<sup>-1</sup>. Foi pipetado 10  $\mu$ L do hidrolisado e 200  $\mu$ L do reagente de Bradford (Sigma-Aldrich) em cada um dos poços de uma microplaca de 96 poços. Após 10 minutos, a leitura foi realizada em uma leitora de microplacas a 630 nm e 25°C, em triplicata.

#### 4.6.1.4. TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS E AÇÚCARES REDUTORES TOTAIS

Para a determinação dos ácidos graxos e dos açúcares redutores totais presentes no hidrolisado preparado a partir da levedura cervejeira residuária, o material foi analisado via HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. As análises foram realizadas no Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais. A coluna utilizada foi SUPELCOGEL C610H 6% Crosslinked (Sigma-Aldrich) e a fase móvel foi uma solução 0,05 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> preparada em água MiliQ<sup>®</sup>. Os padrões de açúcares utilizados foram arabinose, glicose, xilose, frutose e trealose enquanto os de ácidos graxos foram glicerol e etanol. Já para a determinação quantitativa dos açúcares redutores totais, foi utilizado o método DNS, baseado na reação entre o açúcar redutor e o ácido 3,5-dinitrosalicílico, de cor amarelada, que é reduzido a um composto colorido avermelhado, o ácido 3-amino5-nitrosalicílico, oxidando o monossacarídeo redutor e possibilitando a sua quantificação através da leitura espectrofotométrica no comprimento de onda 510 nm.

### 4.6.1.5. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA – RMN

Para a obtenção do espectro de RMN <sup>1</sup>H, 20 mg da amostra foram submetidos a extração com uma combinação de 0,750 mL de solução tampão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em D<sub>2</sub>O (pH 6,0), contendo 0.01% (m/v) de 3-trimetilsilil-2,2,3,3-propionato-d4 de sódio (TSP-d4) como referência interna e 0,750 mL de metanol-d4. Após a combinação com o solvente a amostra foi agitada por 1 min em vórtex, colocada em banho de ultrassom por 20 min e centrifugada a 17.000 g. 800 µL do sobrenadante foi transferido para tubo de RMN com diâmetro de 5 mm. O espectro de RMN de <sup>1</sup>H foi obtido em espectrômetro Bruker AVANCE DRX400 a 300 K, com janela espectral de 20 ppm, número de pontos 65k, 32 promediações, tempos de aquisição (AQ) e recuperação (d1) de 2,0 s. Para o processamento foi utilizado o alargamento de linha de 0,3 Hz, anterior à transformada de Fourier. As fases e linhas de base foram corrigidas automaticamente utilizando o programa TopSpin 4.0.9 e, por fim, o espectro foi calibrado pelo sinal do TSP-d4 em 0.00 ppm. As identificações dos compostos foram realizadas pelo emprego do programa Chenomx NMR Suite 9.0 (Chenomx Inc., Edmonton, Canada), que comparou o espectro obtido com aqueles de substâncias puras que estavam no banco de dados do programa.

#### 4.6.2. CARACTERIZAÇÃO DA BNC

#### 4.6.2.1.RENDIMENTO DA BNC OBTIDA

O rendimento da BNC foi obtido pela quantidade de BNC seca (mg) por unidade de volume do substrato (mL) em acordo com a Equação 14 (BASU; VADANAN; LIM; 2019).

$$Rendimento = \frac{Massa \ seca \ de \ BNC \ (mg)}{Volume \ de \ substrato \ (mL)}$$
(14)

### 4.6.2.2.RAZÃO DE CONVERSÃO DE CARBONO (CR)

A CR foi obtida pela quantidade de BNC seca, em mg, pela quantidade de açúcar adicionada, em mg, de acordo com a Equação (15) (BASU; VADANAN; LIM; 2019).

$$CR = \frac{Massa \ seca \ de \ BNC \ (mg)}{Massa \ de \ acúcar \ adicionada \ (mg)} x100$$
(15)

### 4.6.2.3. TAMANHO HIDRODINÂMICO E POTENCIAL ZETA DA BNC

O tamanho hidrodinâmico e o índice de polidispersividades (PDI) da BNC obtida em todos os ensaios foram obtidos via espalhamento dinâmico de luz. As medidas foram realizadas a  $25,0 \pm 0,5$  °C utilizando Zeta Sizer S (Malvern Instrument, Inglaterra) com um detector de fotodiodo de avalanche e um correlacionador sem qualquer purificação adicional. A fonte de luz foi um laser HeNe de 35 mW de potência e  $\lambda$ =632,8 nm, linearmente polarizada. Para controle de intensidade foi empregado um sistema de polarizadores cruzados. O ângulo de detecção foi fixo em 173° e as medidas correlacionadas pelo algoritmo CONTIN. O potencial zeta da BNC otimizada foi determinado por eletroforese a laser Doppler. As análises foram realizadas em triplicata.

### 4.6.2.4. ANÁLISE TÉRMICA DA BNC

A análise termogravimétrica diferencial (DTG) foi realizada no analisador DTG (DTG-60H, Shimadzu, Japão) e o comportamento dos eventos térmicos foi realizado pelo Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC-60 Plus Model, Shimadzu, Japão). A massa da BNC obtida na melhor condição pelo planejamento experimental foi medida em uma panela de alumina completamente selada. A faixa de temperatura foi de 25 a 600 °C, a uma taxa de 10 °C·min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup>. Os parâmetros termodinâmicos temperatura de desidratação e transição vítrea, perda de massa e entalpia de desidratação e degradação puderam ser calculados.

#### 4.6.2.5. CRISTALINIDADE DA BNC

O padrão de difração de raios X da BNC foi obtido por um difratômetro de raios X (Shimadzu) com um gerador de raios X de 3 kW e ânodo LFF Cu. A radiação foi CuK $\alpha$  de comprimento de onda 1,54 Å. A tensão e a corrente do gerador de raios X serão de 40 kV e 30 mA, respectivamente. A varredura angular variou de 10 a 30° com passo de 0,02° e rampa de 1°/min.

Os resultados obtidos na análise de DRX foram utilizados na determinação do índice de cristalinidade, de acordo com o método de Segal, mostrado pela Equação 16. Esse método é especialmente aplicado para a celulose, levando em conta a região amorfa, que ocorre por volta dos 18º e a cristalina, ocorrida por volta dos 22º (SEGAL, 1952).

$$I_{CR}(\%) = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \cdot 100$$
(16)

em que  $I_{Cr}$  é o índice de cristalinidade expresso em porcentagem,  $I_{002}$  é a intensidade máxima de difração que corresponde ao material cristalino e  $I_{AM}$  é a intensidade mínima de difração pertencente à região amorfa.

### 4.6.2.6. ANÁLISE MORFOLÓGICA DA BNC

A análise morfológica da BNC foi realizada via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Tescan Vega3 LMU) acoplada a um detector de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) para análises elementares qualitativas. A BNC, seca ao ar, foi fixada em uma ponta de cobre usando fita adesiva dupla de carbono condutora e revestida com platina por 30 s. As imagens foram obtidas a 25°C e 20 kV.

### 4.6.2.7. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO INFRAVERMELHO – FTIR

Os espectros de FTIR de amostras da BNC foram obtidos utilizando o espectrômetro Cary 630 FTIR (Agilent), equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR). O espectro foi obtido na faixa de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras, a 25°C. O espectro foi corrigido na linha de base e otimizado.

# 4.6.2.8. ANÁLISE BET

A área superficial específica e porosidade foram determinadas via análise multipontos de Brunauer-Emmet-Teller (BET), em equipamento Nova Station A, utilizando nitrogênio como gás inerte. A adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, foi utilizada para determinação da área superficial específica do material preparado. A partir das isotermas obtidas, foram calculadas a área superficial BET e a distribuição do tamanho dos poros.

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DO HIDROLISADO

#### 5.1.1. TEOR DE UMIDADE E TEOR DE CINZAS

O hidrolisado de levedura residuária da indústria cervejeira apresentou um teor de umidade de  $40,86 \pm 0,04\%$  e um teor de cinzas de  $6,99 \pm 0,08\%$ . Marson *et al.* (2019) obtiveram um valor de  $8,90 \pm 0,0\%$  de teor de cinzas ao tratar a levedura cervejeira residuária pela hidrólise ácida de Brauzyn, relativamente próximo ao que foi obtido por hidrólise ácida neste trabalho. Já em relação ao teor de umidade, a espécime *Saccharomyces cerevisiae* é reconhecida pelo seu alto grau de umidade, com valores entre 70% e 80% (MATHIAS, 2015). No entanto, sugere-se que, após ser submetida a tratamentos térmicos de alta temperatura bem como à autoclavagem, o teor de umidade do hidrolisado tenha se reduzido.

### 5.1.2. PROTEÍNAS TOTAIS

O hidrolisado de levedura residuária da indústria cervejeira apresentou um teor de proteínas igual a  $0,257 \pm 0,04$  g/L. Já o caldo MYP, referência para a produção de BNC, obteve um teor de proteínas igual a  $0,429 \pm 0,03$  g/L.

Portanto, o caldo MYP possui 1,67 vezes mais proteínas que o hidrolisado de levedura residuária cervejeira.

Segundo Caballero-Córdoba (1997), na composição de leveduras *Saccharomyces* sp., 48,52% correspondem a proteínas. Comparando esses resultados com aqueles encontrados para o hidrolisado, o valor proteico do último é considerado baixo. No entanto, esse valor foi influenciado pelo método de preparação: a hidrólise ácida.

De acordo com Takaloo *et al.* (2020), pré-tratamentos como a hidrólise ácida, que aplicam produtos químicos, obtém-se um produto com alto teor de sal, além de hidrolisar as proteínas e desnaturará-las, diminuindo o seu teor neste.

# 5.1.3. AÇÚCARES TOTAIS E TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS

O hidrolisado também foi caracterizado quanto ao teor de açúcar, obtendo, via método DNS, um valor de  $15,466 \pm 0,154$  g/L. Já o caldo MYP, referência para a produção de BNC, obteve um teor de  $3,571 \pm 0,420$  g/L, uma quantidade 4,33 vezes menor que aquela observada no hidrolisado de levedura residuária da indústria cervejeira. Os compostos e os tempos de retenção apresentados pelo hidrolisado de levedura cervejeira residuária quando submetido à análise por HPLC estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Compostos identificados pela análise HPLC do hidrolisado de levedura cervejeira residuária.

AÇÚCARES					
Composto	Tempo de Retenção (min)	Valor do Pico			
Trealose	9,77	83619			
Glicose	11,3	3566			
Frutose	12,3	5650			
Manose	12,8	4038			
Ribose	14,2	7905			
ÁCIE	ÁCIDOS GRAXOS E DEMAIS COMPOSTOS				
Composto	Tempo de Retenção (min)	Valor do Pico			
Etanol	24,0	98299			
Glicerol	15,89	34890			
Ácido Acético	17,50	1704			

Os açúcares identificados via HPLC no hidrolisado de levedura cervejeira residuária foram trealose, glicose, frutose, manose e ribose. Também foram encontrados etanol, glicerol e ácido acético no material. Já em relação ao caldo MYP, o principal açúcar encontrado é o D-Manitol, um açúcar alcóolico (HUTCHENS *et al.*; 2007).

Lin *et al.* (2014) caracterizaram o hidrolisado de levedura cervejeira e concluíram que o teor de açúcar encontrado no hidrolisado variou de acordo com o pré-tratamento aplicado, permanecendo entre 5% e 20%. Quando hidrólise ácida e ultrassom foram aplicados, houve a

maximização da produção de BNC, visto que houve aumento no teor de açúcar do meio (LIN *et al.*; 2014).

### 5.1.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA – RMN

A Figura 8 apesenta os espectros gerados pela análise de espectroscopia de RMN.



Figura 8: Espectro RMN de <sup>1</sup>H obtido a partir do hidrolisado de levedura residuária cervejeira.

É possível identificar, na região entre  $\delta$  1,0-2,0, dois dupletos: um em  $\delta$  1,48 [d; 7,3 (Hz)] e outro em  $\delta$  1,32 [d; 6,8 (Hz)], indicando a presença dos aminoácidos alanina e treonina, respectivamente.

Aliado à análise de açúcares redutores totais, pode-se concluir que não há carboidratos suficientes no hidrolisado para que a bactéria *G. hansenii* utilize apenas essa fonte de energia. No entanto, segundo Reshmy *et al.* (2021), a síntese de BNC é um processo que compreende vários estágios, envolvendo um vasto número de genes que codificam enzimas específicas e

proteínas reguladoras e pode ocorrer por meio de vários processos metabólicos, incluindo a via do fosfogluconato, Embden Meyerhof Parnas, gliconeogênese e o ciclo de Krebs.

O ciclo do fosfogluconato envolve a oxidação de carboidratos enquanto o ciclo de Krebs envolve a oxidação de carboidratos e também de proteínas e gorduras derivadas do acetato (RESHMY *et al.*; 2021).

Já a via de Embden Meyerhof Parnas é caracterizada pela glicólise, ou seja, a degradação anaeróbia da glicose pelos organismos – também chamada de fermentação. Mesmo nos organismos aeróbios, essa via é a primeira etapa obrigatória antes da fase aeróbia da respiração que se segue (PANHOTA, 2002).

A gliconeogênese é a rota metabólica na qual glicose é sintetizada a partir de substâncias que não sejam carboidratos como aminoácidos, lactato, glicerol e ácido propiônico, por exemplo. Geralmente, essa via metabólica ocorre quando não há, no meio, glicose suficiente para o crescimento dos organismos em questão, sendo então necessário a sintetização de glicose por meio deste processo (NIED, 2016).

De acordo com Nied (2016), os aminoácidos que podem ser convertidos em glicose, portanto, gliconeogênicos, são a alanina, cisteína, glicina, serina, treonina e o triptofano, os quais são convertidos em piruvato, responsável pela síntese de glicose nos animais.

Hutchens *et al.* (2007) estudaram os efeitos da composição do meio nutritivo no rendimento da produção de BNC pela espécie *Gluconacetobacter hansenii*. De acordo com esse estudo, para que ocorra a síntese da BNC, há a oxidação da glicose pela glicose desidrogenase ligada à membrana que fornece elétrons aos processos metabólicos. Quando há, portanto, inibição da oxidação da glicose pela presença de etanol ou glicerol, é observado um aumento no rendimento na produção de BNC, porque bactérias do gênero *Gluconacetobacter* oxidam o álcool em ácido acético para obter elétrons e, assim, partir para a síntese de BNC por vias metabólicas alternativas à glicólise.

Ainda de acordo com Hutchens *et al.* (2007), foi possível perceber que o rendimento de BNC em culturas cultivadas em manitol produzem mais celulose do que aquelas em que há apenas glicose como fonte de carbono.

Diante do exposto, sugere-se, portanto, que a rota metabólica escolhida pela bactéria *G. hansenii* para a produção de BNC foi a gliconeogênese, visto que o hidrolisado de levedura residuária cervejeira é pobre em carboidratos e, em contrapartida, rico em aminoácidos gliconeogênicos, como a alanina e treonina. A Figura 9 mostra a rota metabólica detalhada escolhida pela bactéria bem como a diferença entre a rota escolhida e a glicólise.



Figura 9: Comparação entre glicólise e gliconeogênese. (Adaptado de LEHNINGER, <sup>65</sup> NELSON, COX; 2014)

# 5.2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BNC

#### 5.2.1. OBTENÇÃO DA BNC

O processo de obtenção da nanocelulose foi realizado via fermentação aeróbia em bateladas, nas quais, aproximadamente, 400,0 mL de hidrolisado foram dispostos num recipiente devidamente sanitizado e com circulação de ar filtrado (por gases e algodão) e adicionados 200,0  $\mu$ L do inóculo previamente ativado em caldo BHI. A Tabela 8 mostra os dados do planejamento experimental DCCR para a obtenção da BNC em caldo MYP e em hidrolisado de levedura cervejeira residuária bem como os níveis de pH e tempo de incubação que foram variados.

**Tabela 8.** Rendimento de BNC produzida em cultura estática da *Gluconacetobacter hansenii* na presença de MYP e Hidrolisado da levedura residuária cervejeira nas condições delineadas pelo DCCR.

Encoio	Tempo de incubação	лЦ	<b>R(%)</b>	<b>R(%)</b>
Liisait	(dias)	pm	MYP	Hidrolisado
1	5	4,0	0,0	12,6
2	20	4,0	0,0	21,2
3	5	7,0	6,6	26,8
4	20	7,0	0,2	25,8
5	12,5	3,4	1,0	14,6
6	12,5	7,6	14,0	9,8
7	1,9	5,5	0,0	3,2
8	23,1	5,5	0,0	8,4
9	12,5	5,5	6,0	11,0
10	12,5	5,5	7,0	9,4
11	12,5	5,5	6,6	13,0

Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente, porém não houve significância estatística para que o modelo fosse traçado. No entanto, para continuidade do experimento, foram utilizadas as condições nas quais se obteve maior produção de BNC.

A melhor condição para a obtenção da nanocelulose foi observada no Ensaio 3 quando o hidrolisado de levedura foi utilizado, obtendo 13,4 mg de BNC. Já quando o caldo MYP foi utilizado, a melhor condição obtida foi observada no Ensaio 6, obtendo 7,0 mg de BNC. A produção de BNC em hidrolisado de levedura residuária é 1,9 vezes maior do que quando utilizado o caldo quimicamente definido convencionalmente adotado, além de um tempo de incubação menor, o que favorece a aplicação industrial do processo. Os resultados encontrados neste trabalho vão de encontro ao que foi encontrado por Lin *et al.* (2014), que utilizaram hidrolisado de levedura cervejeira residuária tratada com uma combinação de ultrassom e hidrólise ácida como fonte de nutrientes para a bactéria *G. hansenii* para produção de BNC via cultura estática e obtiveram um rendimento equivalente ao dobro do rendimento obtido quando o meio químico tradicional foi utilizado, tal qual encontrado neste trabalho.

A Tabela 9 mostra os resultados da fermentação da bactéria *G. hansenii* nas melhores condições obtidas, como o crescimento celular e o consumo de trealose e glicerol, revertido na intensidade dos picos do cromatograma.

Tabela 9. Rendimento de BNC produzida em cultura estática da Gluconacetobacter hansenii
na presença do hidrolisado de levedura cervejeira residuária nas condições de rendimento
máximo.

Tempo	Células	Trealose	Glicerol
(Horas)	( <b>DO</b> )	(Intensidade do pico)	(Intensidade do pico)
		(TR=9,77 min)	(TR=15,89 min)
0	$0,906 \pm 0,021$	131721 ± 0,0	$27239 \pm 0,0$
24	$1,461 \pm 0,085$	$141938 \pm 0{,}0$	$28837 \pm 0,0$
48	$1{,}521\pm0{,}021$	$140245 \pm 0,0$	$26125\pm0,0$
72	$1{,}634 \pm 0{,}011$	$149220\pm0{,}0$	$26678 \pm 0,\! 0$
96	$1,656 \pm 0,085$	$135124 \pm 0,0$	$26124 \pm 0,0$

Não há consumo de açúcar e nem de glicerol pela bactéria durante a fermentação, o que corrobora que a via metabólica escolhida para a síntese de BNC é a gliconeogênese.

Hutchens *et al.* (2007) afirmam que a BNC é formada na interface ar-líquido, visto que se trata de uma espécie aeróbia. Velasco-Bedran e López-Isunza (2007) discorreram sobre o metabolismo das espécies do gênero *Gluconacetobacter* e concluíram que o ácido acético pode

ser utilizado como substrato e sintetizado como produto, corroborando os resultados da análise HPLC e o fato de a espécie não ter consumido açúcares. Além disso, ainda segundo Velasco-Bedran e López-Isunza (2007), a presença de etanol, também evidenciada pela análise HPLC do hidrolisado de levedura cervejeira residuária, desencadeia a ocorrência da dissimilação do composto e inicia a produção de piruvato via gliconeogênese.

#### 5.2.1.1. RENDIMENTO DA BNC

Doze bateladas foram realizadas e o rendimento médio apresentado foi de  $13,09 \pm 0,345\%$ . De acordo com Lin *et al.* (2014), a produção de BNC é um processo que apresenta baixo rendimento e, por isso, oneroso. Ainda de acordo com o autor, a fim de minimizar os custos, resíduos industriais são estudados para serem usados como fontes de energia para a bactéria *G*. *hansenii* continuar a produção de BNC, porém, estes ainda precisam passar por pré-tratamentos, visto que a bactéria não pode metabolizar polissacarídeos para a produção de BNC.

Assim, os pré-tratamentos mais comuns são aqueles empregados neste trabalho, como a hidrólise ácida, que, segundo Takalloo *et al.* (2020), resulta num produto com alto teor de sal além de hidrolisar as proteínas e desnaturá-las, diminuindo o seu teor no produto. Diante disso, com a baixa da concentração de proteínas, o rendimento pode ter sido comprometido.

No presente trabalho, a metodologia de Lin *et al.* (2014) foi seguida e, de acordo com o autor, os pré-tratamentos realizados resultam em uma alta concentração de açúcar, o que causa a inibição da produção de BNC, visto que reduz o fornecimento de oxigênio pelo meio líquido, dificultando a difusão do gás. No estudo de Lin *et al.* (2014), foi concluído que as maiores concentrações de açúcar inibiram a produção de BNC. Além disso, também foi concluído que a concentração de açúcar afeta o ciclo de fermentação, devido ao fato de que a produção de BNC apresentou diversos rendimentos em diferentes concentrações de açúcar e atingiu o rendimento máximo em diferentes épocas de cultivo.

Lin *et al.* (2014) observaram que, para atingir maiores índices de rendimento, é necessário adicionar alguns nutrientes extras ao caldo nutriente obtido através da hidrólise da levedura residuária cervejeira. Por exemplo, Hong e Qiu (2008) obtiveram um aumento da produção de BNC com a adição de Ca<sup>2+</sup> introduzido no meio de hidrolisados de pó de *konjac*, Gomes *et al.* (2013) aumentaram a produção de BNC com a adição de suplementos de fontes de nitrogênio e fosfato em hidrolisados de resíduos da produção de azeitona, Ha *et al.* (2008) melhoraram o rendimento de BNC com a adição de glicose em resíduos de levedura de cerveja hidrolisada

como suplemento nutricional. No presente trabalho, assim como no estudo de Lin *et al.* (2014), nenhum nutriente extra foi adicionado.

Para estudar o rendimento da produção de BNC, Carreita *et al.* (2011) avaliaram o rendimento do produto no meio quimicamente definido Hestrin–Schramm, utilizando glicose como fonte de carbono para a bactéria da espécie *Gluconacetobacter sacchari* e obteve rendimentos comparáveis àqueles encontrados na literatura. Num segundo momento, a produção de BNC foi estudada usando compostos puros representativos de cada resíduo como fonte de carbono. Assim, a glicose do meio Hestrin–Schramm de foi substituída, na mesma concentração, por xilose, glicose + galactose (1:1), lactose ou glicerol. De acordo com os resultados obtidos, os maiores rendimentos de BNC foram obtidos quando glicose + galactose (1:1) e glicerol foram utilizados como fonte de carbono para a bactéria utilizada no processo. O hidrolisado de levedura cervejeira residuária utilizada como matéria prima, no entanto, se mostrou pobre em glicose e em galactose, outro fato que justifica o baixo rendimento da obtenção de BNC.

### 5.2.1.2. RAZÃO DE CONVERSÃO DE CARBONO

A razão entre a quantidade de BNC obtida e a quantidade de açúcar presente no meio de cultura médio foi de 1,769%. Já a para o caldo MYP, esse valor é de 0,196%.

Esse resultado é corroborado pela maior produção ter ocorrido em hidrolisado de levedura cervejeira residuária. Além disso, segundo Hutchens *et al.* (2007), o caldo MYP é uma recomendação para a produção de BNC pelas bactérias do gênero *Gluconacetobacter* por se tratar de um álcool de açúcar, fornecendo elétrons para o metabolismo das bactérias, o que estimula um maior rendimento de BNC quando comparado a meios em que apenas a glicose é utilizada como fonte de carbono. Sendo assim, sugere-se que, pelo fato do hidrolisado de levedura cervejeira residuária possuir maior quantidade álcool, há maior estímulo ao metabolismo e, consequentemente, maior razão de conversão de carbono.

### 5.2.2. TAMANHO HIDRODINÂMICO E POTENCIAL ZETA

A nanocelulose, obtida na melhor condição, apresentou um tamanho hidrodinâmico médio de  $66,88 \pm 15,32$  nm. Em relação ao índice de polidispersividade, a nanocelulose apresentou  $0,403\pm0,02$ , indicando uma polidispersividade relativamente baixa, isso porque, para polímero

naturais, valores de PDI menores que 0,4 são considerados de baixa polidispersividade enquanto valores maiores que 0,4 consideram-se nanopartículas polidispersas (OLIVEIRA, 2010).

O potencial Zeta da BNC foi de  $-18,43 \pm 3,35$  mV, em pH 7,0. Os grupos carboxilatos presentes na superfície da BNC podem ser os responsáveis pelo valor negativo (UETANI; YANO, 2011).

O valor encontrado vai ao encontro do objetivo deste trabalho: adsorver cátions. Em relação à adsorção destes, pode-se dizer que, quanto mais negativo for o potencial Zeta, maior a chance da ocorrência da adsorção, visto que atração eletrostática entre o adsorvato e a superfície do adsorvente aumentam significativamente. Porém, no sentido inverso, é possível observar que quanto mais positivo for o potencial Zeta, há o decréscimo da capacidade de adsorção, visto que ocorre a repulsão eletrostática entre o adsorvato catiônico e a superfície do adsorvente (DAI, 1994).

#### 5.2.3. CRISTALINIDADE

O índice de cristalinidade,  $I_{CR}$ , dado em porcentagem, é determinado pela proporção entre as regiões cristalina e amorfa. Geralmente, em difratogramas de celulose, o pico da região amorfa é exibido ao redor dos 18° e a banda do domínio cristalino da celulose em, aproximadamente 22° (SEGAL, 1952), o que não foi observado no difratograma. A Figura 10 apesenta o difratograma obtido em um difratômetro de raios X.



Figura 10: Difratogramas de raios X da amostra de BNC obtida via hidrolisado de 70 levedura cervejeira residuária.

De acordo com Lengowski (2012), tratamentos nos quais as amostras de celulose são submetidas podem afetar significativamente o seu grau de cristalinidade. Ainda, segundo o estudo, amostras mais cristalinas foram obtidas por hidrólise ácida controlada enquanto tratamentos alcalinos e fragmentação da amostra contribuem para a diminuição da propriedade.

Em tratamentos alcalinos com o emprego de NaOH, há a mercerização da BNC, onde os cristalitos compostos de cadeias de celulose em uma orientação paralela incorporam sódio hidratado e íons hidróxido, o que pode reduzir a cristalinidade e, ainda, formam a celulose II, produto da reação de neutralização da celulose nativa (GURGEL, 2007).

Durante a mercerização, ou seja, o emprego do reagente alcalino, o álcali penetra nas fibras de celulose e causa um rearranjo do empacotamento cristalino das cadeias de celulose nativa, com cadeias alinhadas em paralelo para celulose II, onde as cadeias são antiparalelas (ZUGENMAIER, 2001; ASS *et al.*, 2006). Esta mudança é irreversível e, normalmente, acompanhada de um decréscimo na cristalinidade. Sugere-se, portanto, que a mercerização da BNC possa ter ocorrido após a lavagem da mesma com NaOH durante o processo de purificação.

A celulose mercerizada apresenta picos de cristalinidade próximos a 25° enquanto a região amorfa é localizada em torno de 30° (GURGEL, 2007), mais próximos daqueles encontrados neste trabalho, em torno de 34° para a região cristalina e 36° para a região amorfa.

A partir da Equação 16, o I<sub>CR</sub> para a BNC obtida foi de 76,3% e, para o cálculo do mesmo, foi utilizado os valores referentes ao pico próximo de 34° para a região cristalinidade e 36° para a região amorfa.

No entanto, de acordo com Brenes (2021), foram obtidos índices de cristalinidade para oito amostras de nanocelulose em um intervalo de 70,26 a 75,80%, por meio do método de Segal.

### 5.2.4. ANÁLISE TÉRMICA

Para avaliar a resistência térmica da nanocelulose obtida, foram realizados os testes de análise termogravimétrica e de calorimetria exploratória diferencial. A Figura 11 mostra o gráfico gerado pelas análises supracitadas.

De acordo com George et al. (2011), a degradação térmica da nanocelulose bacteriana envolve a despolimerização, desidratação e decomposição de unidades de glicosil, seguido pela formação de um resíduo carbonizado. A análise termogravimétrica (TG) da BNC indicou perda mássica total de 50,22%, contínua, com o aumento de temperatura de 25°C até 600°C, que se pode dividir em três regiões distintas: de 25°C até cerca de 180°C, com uma perda de cerca de 17,28% de massa; de 180°C a 560°C, com uma perda mássica de, aproximadamente, 32,05% e, por fim, de 560°C a 600°C, com perda de massa de 0,89%, como mostrado na Figura 11.



Figura 11: Termograma da BNC, em atmosfera de gás N<sub>2</sub>.

A degradação térmica da nanocelulose iniciou-se à temperatura de, aproximadamente, 120°C, com o fim do pico endotérmico mostrado pelo DSC, que acusa a perda de água. Assim, os eventos anteriores à essa temperatura podem ser relacionados com a perda de água pela estrutura, ou seja, desidratação da BNC.

Com o início da degradação, há o estabelecimento da temperatura de transição vítrea, na qual há transição de material cristalino para material amorfo. Relacionando as informações da análise termogravimétrica com a análise calorimétrica diferencial, é possível estabelecer que, a temperatura de transição vítrea está entre 120°C e 156°C. A temperatura encontrada, no entanto, difere daquela encontrada na literatura. Figueiroa (2012) estabelece que, para a celulose seca e isolada, a temperatura de transição vítrea situa-se entre 200°C e 250°C. No entanto, Meireles (2007) e Bonzamini e Gonçalves (2005), perceberam uma diminuição na temperatura de transição vítrea quando a celulose está em forma de acetato de celulose, chegando a valores próximos de 170°C. A bactéria utilizada para a produção de nanocelulose, *Gluconacetobacter hansenii*, é uma espécie de bactéria de ácido acético, ou seja, oxidam açúcares ou etanol e
produzem esse ácido durante a fermentação (RASPOR, 2008). Assim, durante seu crescimento e produção de BNC, pode ter havido excreção de ácido acético no meio, o que diminuiu, significativamente, a temperatura de transição vítrea da nanocelulose.

A segunda etapa da análise, que representa a maior perda mássica, é responsável pela despolimerização e decomposição das unidades de glicosil. Pode-se, pelo gráfico, perceber a degradação pela presença dos picos exotérmicos, característicos de reações de degradação. Já a terceira e última etapa, é representada pela parte do gráfico que tende a se linearizar, tratando-se da formação de um resíduo carbonizado (TORGBO; SUKYAI, 2020) (LIMA et al., 2015) (GEORGE et al., 2011) (ROMAN; WINTER, 2004).

#### 5.2.5. ANÁLISE MORFOLÓGICA

A análise morfológica da BNC foi realizada em três etapas, onde as imagens foram aproximadas 350, 502 e 1000 vezes, como mostrado na Figura 12.



Figura 12: Imagens da BNC obtidas por MEV e aproximadas 350, 502 e 1000 vezes respectivamente.

A morfologia da BNC consiste em uma superfície irregular caracterizada por numerosos nós entrelaçados e assimétricos. Os resultados indicam, também, que a BNC possui uma estrutura áspera, o que pode ser atribuído à sua rede de fibrilas desigualmente dispersas e sobrepostas aleatoriamente (ABBA *et al.*, 2020). As setas indicam possíveis fibrilas.

O resultado é corroborado pela literatura, uma vez que a BNC é caracterizada por altos níveis de aspereza e porosidade, sendo a última, uma determinante característica para sua aplicação como adsorvente (ABBA *et al.*, 2020). De acordo com Mohammadkazemi *et al.* (2015), a

rugosidade superficial da BNC pode ser atribuída à sua elevada área superficial e cristalinidade. A natureza entrelaçada e a porosidade da BNC aumentam muito a taxa de expansão (*swelling*), o que permite a adsorção e absorção de diversas substâncias por esse material (ABBA *et al.*, 2019).

### 5.2.6. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO INFRAVERMELHO (FTIR)

O espectro FTIR da BNC obtida é mostrado na Figura 13. De uma forma geral, foi possível identificar picos dos principais grupos funcionais dos componentes do material e as ligações intramoleculares de hidrogênio, típicas de um polissacarídeo.



Figura 13: Espectro FTIR da BNC obtida via hidrolisado de levedura cervejeira

A ligação de hidrogênio dos grupos hidroxilas foi caracterizada pela banda de absorção na região de comprimento de onda entre 3600 e 3100 cm<sup>-1</sup>. Já os picos observados na região do comprimento de onda entre 2940 e 2860 cm<sup>-1</sup> são representações das ligações C-H do polissacarídeo (ABIRAMI *et al.*, 2014). Assim, a região que compreende comprimento de onda entre 1200 e 800 cm<sup>-1</sup> está relacionada aos monossacarídeos (KACURAKOVA *et al.*, 2000). Os picos observados nos comprimentos de onda entre 1637 e 1456 cm<sup>-1</sup> indicam a presença de carboxila livres (FELLAH *et al.*, 2009).

O espectro FTIR da BNC inclui picos nas regiões compreendidas entre os comprimentos de ondas de 3600 e 3100 cm<sup>-1</sup> bem como na região 1200 e 800 cm<sup>-1</sup>, correspondentes à glicose, que apresentam grande número de ligações de hidrogênio (GRANDE *et al.*, 2009) (CAI; KIM, 2010).

Dessa forma, as moléculas de celulose são depositadas em microfibrilas nas quais há extensa quantidade de ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose, corroborando com as imagens obtidas no MEV, produzindo uma forte estrutura cristalina, corroborando com os dados obtidas no DRX (KONDO *et al.*, 2016).

#### 5.2.7. ANÁLISE ELEMENTAR

A Figura 14 mostra o espectro da BNC obtida a partir da análise do detector de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) acoplado ao MEV utilizado na análise morfológica da superfície da BNC.



Figura 14: Espectro EDS da BNC.

A composição é caracterizada pelos elementos; carbono (C), oxigênio (O), sódio (Na), magnésio (Mg), silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), potássio (K) e cálcio (Ca) em variadas proporções. A ordem de grandeza para os elementos é: C > O > Ca > Na > Mg > Si > P > K.

Os resultados mostram que o BNC contém os elementos típicos (C e O) que compõem a construção de blocos de celulose,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . No entanto, a baixa concentração dos demais metais presentes no BNC indica a ocorrência de transferência elementar cruzada, que se deve

ao contato da BNC com os referidos metais durante o processo de obtenção ou o tratamento da amostra (ABBA et al., 2020).

De acordo com Sanchis *et al.* (2017) e Sakwises *et al.* (2017), o processo ou tratamentos selecionados pode afetar a presença, concentração e distribuição de elementos metálicos ou inorgânicos em materiais celulósicos bacterianos (ABBA et al., 2020).

A presença de Na na composição da BNC se deve ao tratamento e processamento da BNC na presença de NaOH, o qual é usado para ajuste de pH e também para lavagem da BNC obtida. Os demais metais são provenientes do processamento da BNC no hidrolisado de levedura (ABBA et al., 2020). De acordo com Chen *et al.* (2014), foi possível encontrar C, N, O, P, K, Mg e S na superfície da levedura *Saccharomyces cerevisiae* através de EDS. Já Can *et al.* (2008), encontraram K, Ca, Mg e Na quando analisaram a superfície da levedura. Logo, assim como no caso do NaOH, pode ter havido transferência elementar cruzada, que se deve ao contato da BNC durante o processamento ou o tratamento com os metais encontrados nesta análise de EDS.

#### 5.2.8. ANÁLISE BET

A Figura 15 mostra a isoterma resultante da adsorção entre  $N_2$  e BNC na análise BET realizada, que tem o objetivo de medir a área superficial específica por meio da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra.

A isoterma obtida é do tipo III, de acordo com Brunauer, Emmet e Teller (1938), o que sugere que a interação adsorvato-adsorvente é fraca, indicando a ocorrência de uma adsorção em multicamadas, sem que ocorra, necessariamente, a formação completa da primeira camada.

A Figura 16 mostra a adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> em BNC, a 77K. O formato das isotermas, ou seja, o comportamento da quantidade de gás adsorvida *versus* o valor de P/P<sub>0</sub>, depende das características porosas do material. De acordo com a IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada, são seis os tipos de classificação para as isotermas.

A adsorção-dessorção de  $N_2$  em BNC se enquadra no tipo IVa da classificação da IUPAC. As isotermas do tipo IV descrevem processos de adsorção em que há a formação de monocamada e/ou multicamadas, até que ocorra a formação de regiões onde há um aumento súbito na quantidade de gás adsorvido pelo material (LIMA; 2020). Após essa região, ocorre saturação, indicando que todos os poros foram preenchidos e o material não é mais capaz de adsorver gás. Ainda, a isoterma do tipo IV pode se diferenciar em IVa e IVb que são histereses do comportamento inicial do material (LIMA; 2020).



Figura 15: Isoterma adsorção BNC-N<sub>2</sub>.

Quando as interações entre o adsorvente o adsorvato são fracas, mas existem microporos ou mesoporos no material, a adsorção em baixas pressões relativas é pequena. No entanto, pode existir uma determinada pressão que pode ocorrer um aumento súbito na adsorção de gases, devido ao preenchimento de poros. Neste caso, há uma dificuldade de determinar a quantidade de gás necessária para a formação da monocamada (LIMA; 2020).

As histereses são elementos das isotermas originadas de processos de adsorção que não sejam completamente reversíveis, ou seja, há uma dificuldade do adsorvato se desprender do adsorvente durante o processo de dessorção (LIMA; 2020). Segundo a IUPAC, são cinco tipos de histereses possíveis que se diferenciam entre si pelo intervalo de pressões em que ocorrem e por seu formato.

A histerese apresentada pela adsorção/dessorção de  $N_2$  em BNC é do tipo IIb, ou seja, ocorre em intervalos de alta pressão relativa e se originam devido à formação de meniscos, ou seja, regiões onde há um aumento súbito na quantidade de gás adsorvido pelo material (LIMA; 2020). O largo intervalo em que a histerese está presente sugere que a saída do adsorvato do interior da matriz é dificultada devido à grande interligação da rede porosa (LIMA; 2020). Além da isoterma obtida, também foi possível obter dados acerca do tamanho dos poros da BNC, apresentados na Tabela 10.



Figura 16: Adsorção-dessorção volumétrica de N2 em BNC.

**Tabela 10.** Avaliação da área superficial e porosidade da BNC.

	Área superficial	Diâmetro médio	Volume total de poros
	(m²· g <sup>-1</sup> )	(Å)	(cm <sup>3.</sup> g <sup>-1</sup> )
BNC	61,575	16,200	20,174

De acordo com Mata (1998), a BNC pode ser caracterizada como um meio microporoso, visto que possui um diâmetro médio inferior a 20 Å. A área superficial foi próxima aos valores reportados no trabalho de Kondor *et al.* (2021), que obtiveram áreas superficiais com valores entre 55-59 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para a BNC. Tal resultado pode ser corroborado com as imagens obtidas pelo MEV, indicando a estrutura porosa da BNC.

#### 5.3. ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

A adsorção dos metais pesados foi avaliada em sua melhor condição em relação ao pH e à massa de BNC – adsorvente e, para a construção da isotermas, foram utilizadas as concentrações 0, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 mg·mL<sup>-1</sup>. Para o Fe (III), as concentrações utilizadas na confecção da isoterma foram 0, 2, 4, 8, 16, 32 e 64 mg·L<sup>-1</sup>. Para avaliar a condição de remoção máxima, foi realizado o planejamento experimental Box-Behnken, utilizando três níveis para cada fator a fim de modelar as superfícies de resposta para cada metal. A Tabela 11 apresenta as melhores condições encontradas para cada metal via planejamento experimental, bem como a capacidade adsortiva e o percentual de remoção atingidas.

**Tabela 11.** Condições ótimas via planejamento Box-Behnken para a adsorção de metais pesados em BNC.

Metal	Massa de	лЦ	Qe	Remoção
	BNC (mg)	рп	( <b>mg·g</b> <sup>-1</sup> )	(%)
Co (II)	5,5	2,0	0,074	62,56
Ni (II)	1,0	5,0	0,250	39,12
Cu (II)	1,0	4,0	0,395	61,64
Fe (III)	5,5	2,0	0,028	24,42

Isotermas da adsorção foram traçadas e os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados obtidos. A Figura 17a mostra o ajuste de Langmuir, Freundlich e Temkin aos dados enquanto a Figura 17b mostra o ajuste de Dubinin-Radushkevich para o Co (II).

A Tabela 12 mostra os parâmetros de ajuste dos modelos a cada um dos metais, que apresenta os valores de cada parâmetro pertencente a cada modelo bem como o valor de correlação (R<sup>2</sup>).



Figura 17: A) Ajuste do modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin e B) ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich para a isoterma de adsorção do sistema BNC-Co: T=25,0±0,1°C, pH=2,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm, tempo=24h.

A Figura 18a e 18b mostra os ajustes de modelo Langmuir, Freundlich e Temkin e de Dubinin-Radushkevich, respectivamente, para o Ni (II).



Figura 18: A) Ajuste do modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin e B) ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich para a isoterma de adsorção do sistema BNC-Ni: T=25,0±0,1°C, pH=5,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm, tempo=24h.

A Figura 19a e 19b mostra os ajustes de modelo Langmuir, Freundlich e Temkin e de Dubinin-Radushkevich, respectivamente, para o Cu (II).



Figura 19: A) Ajuste do modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin e B) ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich para a isoterma de adsorção do sistema BNC-Cu: T=25,0±0,1°C, pH=4,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm, tempo=24h.

A Figura 20a e 20b mostra os ajustes de modelo Langmuir, Freundlich e Temkin e de Dubinin-Radushkevich, respectivamente, para o Fe (III).



Figura 20: A) Ajuste do modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin e B) ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich para a isoterma de adsorção do sistema BNC-Fe: T=25,0±0,1°C, pH=2,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm, tempo=24h.

81

**Tabela 12.** Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para os dados experimentais de cada um dos metais estudados.

Meta	Metal lo Co (II)		Ni (II)		Cu (II)		Fe (III)	
	Parâmetros	R <sup>2</sup>	Parâmetros	R <sup>2</sup>	Parâmetros	<b>R</b> <sup>2</sup>	Parâmetros	<b>R</b> <sup>2</sup>
Langmuir	$\mathbf{Q}_{\text{máx}} = 1,118.10^{-23} \pm 0,009$		$\mathbf{Q}_{\text{máx}}$ = 4,400.10 <sup>-23</sup> ±0,050	0,754	$\mathbf{Q}_{\text{máx}} = 4,197.10^{-23} \pm 0,059$		$\mathbf{Q}_{\text{máx}} = 4,513.10^{-35} \pm 9,779.10^{-4}$	0,992
	$\mathbf{K}_{l} = 0,001 \pm 1,373.10^{-4}$	0,905	$K_l = 0,00354 \pm 9,56.10^{-4}$		<b>K</b> <sub>l</sub> = 0,008±0,002	0,872	$\mathbf{K}_{\mathbf{l}} = 4,475.10^{-4} \pm 1,389.10^{-5}$	
	$\mathbf{K}_{\mathbf{f}} = 4,019.10^{-5} \pm 1,234.10^{-5}$		$\mathbf{K}_{\mathbf{f}}$ = 5,577.10 <sup>-7</sup> ±3,901.10 <sup>-7</sup>	0.000	$\mathbf{K}_{\mathbf{f}} = 9,575.10^{-4} \pm 8,078.10^{-4}$	0.075	$\mathbf{K}_{\mathbf{f}} = 3,072.10^{-4} \pm 6,513.10^{-5}$	0.005
Freundlich	<b>1/n=</b> 1,807±0,073	0,998	<b>1/n=</b> 3,129±0,163	0,998	<b>1/n=</b> 1,452±0,205	0,975	<b>1/n</b> = 1,089±0,053	0,996
Temkin	$\beta = 0,017 \pm 0,006$ <b>K</b> <sub>T</sub> = 0,244 ± 0,131	0,654	$\beta = 0,054 \pm 0,024$ $\mathbf{K}_{\mathrm{T}} = 0,218 \pm 0,143$	0,529	$\beta = 0,102\pm0,031$ $\mathbf{K}_{\mathrm{T}} = 0,236\pm0,110$	0,705	$\beta = 0,007 \pm 0,001$ $K_T = 0,306 \pm 0,127$	0,798
Dubinin-	$Q_m = 0,028 \pm 0,930$ $K = -3.873 \ 10^{-6} \pm 2.326 \ 10^{-6}$	0 357	$Q_m = 0.049 \pm 0.874$ $K = -4.846.10^{-6} \pm 2.186.10^{-6}$	0 496	$Q_m = 0.058 \pm 1.146$ $K = -3.153.10^{-6} \pm 2.86410^{-6}$	0 195	$\mathbf{Q}_{\mathbf{m}} = 0,022 \pm 0,091$ $\mathbf{K} = -3,559,10^{-6} \pm 2,277,10^{-6}$	0 328
Radushkevich	E = 0,359	0,557	E = 0,321	0,470	E = 0,398	0,175	$\mathbf{E} = 0,3748$	0,520

A adsorção estabelecida entre Co(II), Ni(II), Cu(II) e Fe(III) e a BNC é do tipo não favorável, ou seja, apresentam interações menos significantes entre adsorvente e adsorvato, havendo necessidade de elevadas concentrações de adsorvato para que haja interação efetiva com o sólido e, assim, aumento da adsorção efetiva.

O modelo que melhor se ajusta a todos os sistemas estudados, é o modelo de Freundlich, como se pode concluir a partir dos valores dos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 12. A apresentação dos demais parâmetros permite que os demais modelos sejam descartados, uma vez que não se adequaram aos dados obtidos através da análise do sistema.

Portanto, a adsorção é não ideal em superfícies heterogêneas em multicamada. Analisando o parâmetro 1/n, é possível chegar ao valor de n, apresentado na Tabela 13 para cada um dos sistemas estudados.

Sistema	n
Co(II)	0,553
Ni(II)	0,319
Cu(II)	0,688
Fe(III)	0,918

**Tabela 13.** Valores do parâmetro n da isoterma de Freundlich para cada um dos sistemas de adsorção estudado.

Como o valor de n não está compreendido na faixa de 2 a 10 para nenhum dos sistemas, pode-se concluir que todos eles são considerados não favoráveis.

As adsorções de cada um dos metais em BNC também foram analisadas estatisticamente e, para isso, foram traçados os gráficos de Pareto e as superfícies de resposta geradas pela interação entre os três fatores analisados para cada um dos sistemas estudados. A região em vermelho mais escuro corresponde à região que maximiza os resultados, ou seja, é a região de interesse, onde se obteve o maior percentual de metal removido e a maior capacidade adsortiva.

A Tabela 14 mostra a ANOVA do planejamento estatístico Box-Behnkem para a adsorção de Co(II) em BNC.

	SQ	GL	SW	F Calculado
Regressão	10,186	1	10,186	9,918
Resíduo	13,357	13	1,027	
Total	23,544	14		

Tabela 14. ANOVA – Box-Behnkem para a adsorção de Co(II) em BNC.

Por meio da análise do  $F_{Tabelado}$  de Rodrigues e Iemma (2009), para um experimento que possui grau de liberdade 1 para regressão, grau de liberdade 13 para o resíduo e 95% de significância, tem-se:

 $F_{Tabelado} (1; 13; 0,05) = 4,67$  $F_{Calculado} = 9,918$  $F_{Calculado} > F_{Tabelado} \approx 2,123 \ vezes$ 

Segundo o gráfico de Pareto, que se encontra em anexo (Figura 1A), tem-se que as variáveis avaliadas não foram estatisticamente significativas na remoção de Co(II) pela BNC via adsorção dentro da faixa de estudo- 95% de significância. No entanto, é possível afirmar por meio do Teste F, que os resultados foram estatisticamente significativos.

O efeito do pH é negativo para o processo, ou seja, quanto menor o pH do sistema, maior a capacidade adsortiva a ser obtida. O mesmo pode ser observado para a massa de adsorvente – BNC – utilizada.O efeito da concentração inicial do metal a ser adsorvido também é negativo. No entanto, a concentração foi variada a fim de construir a isoterma que representa o processo de adsorção entre BNC e o Co(II).

A Figura 21 mostra as superfícies de resposta para o sistema de adsorção BNC-Co.

A região de rendimento máximo para o processo de adsorção BNC-Co está inserida quando o pH está em seu valor mínimo (pH =2,0), a massa de adsorvente em seu valor central (5,25 mg) e a concentração de metal em seus valores de máximo e mínimo. Assim, pode-se considerar que o experimento foi realizado na região de interesse, de forma a maximizar o rendimento.



Figura 21: Superfície de resposta obtida a partir da interação entre as variáveis avaliadas no planejamento experimental Box-Behnkem para a adsorção de Co(II) em BNC: a) pH x Massa de BNC, b) pH x Concentração de Co (mg/mL) e c) Concentração de Co (mg/mL) x Massa de BNC. (Figura do Autor)

A Tabela 15 mostra a ANOVA do planejamento estatístico Box-Behnkem para a adsorção de Ni(II) em BNC.

	SQ	GL	SW	F Calculado
Regressão	392,086	1	392,086	15,767
Resíduo	323,275	13	24,867	
Total	715,361	14		

Tabela 15. ANOVA – Box-Behnkem para a adsorção de Ni(II) em BNC.

Para um experimento que possui grau de liberdade 1 para regressão, grau de liberdade 13 para o resíduo e 95% de significância, tem-se:

 $F_{Tabelado} (1; 13; 0,05) = 4,67$   $F_{Calculado} = 15,767$   $F_{Calculado} > F_{Tabelado} \approx 3,376 \text{ vezes}$ 

Segundo o gráfico de Pareto, que se encontra em anexo, tem-se que as variáveis avaliadas não foram estatisticamente significativas na remoção de Ni(II) pela BNC via adsorção dentro da faixa de estudo- 95% de significância. No entanto, é possível afirmar por meio do Teste F, que os resultados foram estatisticamente significativos.

O efeito do pH é positivo para o processo de adsorção, ou seja, quanto maior o pH do sistema, maior a capacidade adsortiva a ser obtida. O inverso pode ser observado para a massa de adsorvente – BNC – utilizada, ou seja, a massa tem um efeito negativo e, quanto menor a massa de adsorvente empregada, maior o rendimento a ser obtido. O efeito da concentração inicial do metal a ser adsorvido também é positivo. No entanto, a concentração foi variada a fim de construir a isoterma que representa o processo de adsorção entre BNC e o Ni(II).

A Figura 22 mostra as superfícies de resposta para o sistema de adsorção BNC-Ni.

A região de rendimento máximo para o processo de adsorção BNC-Ni está inserida quando o pH está em seu valor máximo (pH = 5,0), a massa de adsorvente em seu valor mínimo (1,0 mg) e a concentração de metal em seus valores de máximo e mínimo. Assim, a melhor condição obtida está estatisticamente inserida na área de resultado máximo, ou seja, o processo de obtenção da BNC em cultura estática foi realizado dentro da região ótima.



Figura 22: Superfície de resposta obtida a partir da interação entre as variáveis avaliadas no planejamento experimental Box-Behnkem para a adsorção de Ni(II) em BNC: a) pH x Massa de BNC, b) pH x Concentração de Ni (mg/mL) e c) Concentração de Ni (mg/mL) x Massa de BNC. (Figura do Autor) A Tabela 16 mostra a ANOVA do planejamento estatístico Box-Behnkem para a adsorção de Cu(II) em BNC.

	SQ	GL	SW	F Calculado
Regressão	69,300	2	34,650	10,227
Resíduo	40,654	12	3,388	
Total	109,954	14		

Tabela 16. ANOVA – Box-Behnkem para a adsorção de Cu(II) em BNC.

Para um experimento que possui grau de liberdade 1 para regressão, grau de liberdade 13 para o resíduo e 95% de significância, o F<sub>Tabelado</sub> é:

 $F_{Tabelado} (1; 13; 0,05) = 3,89$  $F_{Calculado} = 10,227$  $F_{Calculado} > F_{Tabelado} \approx 2,629 \text{ vezes}$ 

Segundo o gráfico de Pareto, que se encontra em anexo, tem-se que dentre as variáveis avaliadas o pH da solução foi o que apresentou efeito significativo na remoção de Cu (II) pela BNC via adsorção dentro da faixa de estudo- 95% de significância. No entanto, é possível afirmar por meio do Teste F, que os resultados foram estatisticamente significativos.

O inverso pode ser observado para a massa de adsorvente – BNC – utilizada, ou seja, a massa tem um efeito negativo e, quanto menor a massa de adsorvente empregada, maior o rendimento a ser obtido. O efeito da concentração inicial do metal a ser adsorvido também é positivo. No entanto, a concentração foi variada a fim de construir a isoterma que representa o processo de adsorção entre BNC e o Cu (II).

A Figura 23 mostra as superfícies de resposta para o sistema de adsorção BNC-Cu.

A região de rendimento máximo para o processo de adsorção BNC-Cu está inserida quando o pH está em seu valor máximo (pH = 4,0), a massa de adsorvente em seu valor mínimo (1,0 mg) e a concentração de metal em seus valores de máximo. Assim, a melhor condição obtida está estatisticamente inserida na área de resultado máximo, ou seja, o processo de obtenção da BNC em cultura estática foi realizado dentro da região ótima.



Figura 23: Superfície de resposta obtida entre a interação entre as variáveis avaliadas no planejamento experimental Box-Behnkem para a adsorção de Cu(II) em BNC: a) pH x Massa de BNC, b) pH x Concentração de Cu (mg/mL) e c) Concentração de Cu (mg/mL) x Massa de BNC. (Figura do Autor)

A Tabela 17 mostra a ANOVA do planejamento estatístico Box-Behnkem para a adsorção de Fe (III) em BNC.

	SQ	GL	SW	F Calculado
Regressão	931,834	3	310,611	12,117
Resíduo	281,987	11	25,635	
Total	1213,821	14		

Tabela 17. ANOVA – Box-Behnkem para a adsorção de Fe(II) em BNC.

Por meio da análise do F<sub>Tabelado</sub>, para um experimento que possui grau de liberdade 3 para regressão, grau de liberdade 11 para o resíduo e 95% de significância, tem-se:

 $F_{Tabelado} (3; 11; 0,05) = 3,59$  $F_{Calculado} = 12,117$  $F_{Calculado} > F_{Tabelado} \approx 3,375 \ vezes$ 

Segundo o gráfico de Pareto, que se encontra em anexo, tem-se que dentre as variáveis avaliadas concentração de metal a ser adsorvido foi o que apresentou efeito significativo na remoção de Fe(III) pela BNC via adsorção dentro da faixa de estudo- 95% de significância. No entanto, é possível afirmar por meio do Teste F, que os resultados foram estatisticamente significativos.

O efeito do pH é positivo para a otimização, ou seja, quanto maior o pH do sistema, maior o rendimento a ser obtido. O efeito da concentração inicial do metal a ser adsorvido também é positivo. No entanto, a concentração foi variada para a construção da isoterma do processo de adsorção.

A Figura 24 mostra as superfícies de resposta para o sistema de adsorção BNC-Cu e podese afirmar que a região de rendimento máximo para o processo de adsorção BNC-Fe está inserida quando o pH está em seu valor máximo (pH = 2,0), a massa de adsorvente se comportou de forma indiferente e a concentração de metal em seus valores de máximo. Assim, a melhor condição obtida está estatisticamente inserida na área de resultado máximo, ou seja, o processo de obtenção da BNC em cultura estática foi realizado dentro da região ótima.



Figura 24: Superfície de resposta obtida entre a interação entre as variáveis avaliadas no planejamento experimental Box-Behnkem para a adsorção de Fe(III) em BNC: a) pH x Massa de BNC, b) pH x Concentração de Fe (mg/mL) e c) Concentração de Fe (mg/mL) x Massa de BNC. (Figura do Autor)

## 5.4. CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

A cinética da adsorção dos metais pesados foi avaliada em sua melhor condição em relação ao pH e à massa de BNC – adsorvente, como apresentado na Tabela 12. A concentração escolhida para o estudo da cinética foi a que apresentou maior capacidade adsortiva no equilíbrio ( $Q_e$ , em mg·g<sup>-1</sup>), sendo igual a 64 mg·mL<sup>-1</sup> para o Co(II), Ni(II) e Cu(II) e igual 64 mg·L<sup>-1</sup> para o Fe(III).

Os modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, Elovich e DIP foram ajustados aos dados experimentais obtidos.

A Figura 25 mostra os ajustes de Elovich e DIP aos dados obtidos para o ensaio de cinética do sistema de adsorção BNC-Co.



Figura 25: Isoterma da cinética da adsorção para o sistema BNC-Co: T=25,0±0,1°C, pH=2,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm.

A Figura 26 mostra o ajuste de Elovich aos dados obtidos para o ensaio de cinética do sistema de adsorção BNC-Ni.



Figura 26: Isoterma da cinética da adsorção para o sistema BNC-Ni: T=25,0±0,1°C, pH=5,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm.

A Figura 27 mostra o ajuste de Elovich aos dados obtidos para o ensaio de cinética do sistema de adsorção BNC-Cu.



Figura 27: Isoterma da cinética da adsorção para o sistema BNC-Cu: T=25,0±0,1°C, pH=4,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm.

A Figura 28 mostra o ajuste de Elovich aos dados obtidos para o ensaio de cinética do sistema de adsorção BNC-Fe.



Figura 28: Isoterma da cinética da adsorção para o sistema BNC-Fe: T=25,0±0,1°C, pH=2,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm.

A Tabela 18 mostra os parâmetros de ajuste dos modelos a cada um dos sistemas, que apresenta os valores de cada parâmetro pertencente a cada modelo bem como o valor de correlação (R<sup>2</sup>).

**Tabela 18.** Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, Elovich e DIP para os dadosexperimentais de cada um dos sistemas estudados.

Metal	al Co (II)		Ni (II)		Cu (II)		Fe (III)	
	Parâmetros	R <sup>2</sup>	Parâmetros	R <sup>2</sup>	Parâmetros	R <sup>2</sup>	Parâmetros	R <sup>2</sup>
Pseudo- Primeira Ordem	Não converge	-	Não converge	-	Não converge	-	Não converge	-
Pseudo- Segunda Ordem	Não converge	-	Não converge	-	Não converge	-	$\mathbf{K}_{2}$ = 0,112 ± 130,044 $\mathbf{Q}_{e}$ = 0,043 ± 24,918	0,627
DIP	<b>K</b> <sub>DI</sub> = 0,008±3,989.10 <sup>-4</sup>	0,173	Não converge	-	Não converge	-	$\mathbf{K}_{\mathbf{DI}} = 0,002 \pm 3,346 \cdot 10^{-5}$	0,943
Elovich	$\alpha = 0,116 \pm 0,085$ $\beta = 93,229 \pm 12,913$	0,892	$\alpha = 15094,716 \pm 12586,332$ $\beta = 130,684 \pm 6,151$	0,995	$\alpha = 3,034 \cdot 10^{44} \pm 6,397 \cdot 10^{43}$ $\beta = 237,833 \pm 0,514$	0,999	$\alpha = 7,021 \cdot 10^{-4} \pm 7,877 \cdot 10^{-5}$ $\beta = 82,892 \pm 7,315$	0,956

A cinética da adsorção estabelecida entre o Co(II), Ni(II), Cu(II) e Fe(III) e a BNC mais se assemelham ao modelo de Elovich, ou seja, assume que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas e que nem a dessorção e nem interações entre as espécies adsorvidas afetam substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície. Além disso, através do ajuste ao modelo de Elovich, é possível afirmar que a adsorção é real.

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem não convergiu para nenhum dos dados experimentais obtidos. A apresentação dos demais parâmetros permite que os demais modelos sejam descartados, uma vez que não se adequaram aos dados obtidos através da análise do sistema.

A partir da análise dos valores de  $Q_e$  para cada um dos metais, é possível perceber que para os metais Fe(III) e para o Co(II), os coeficientes de adsorção e dessorção,  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente, são menores que para os demais metais, sugerindo a existência de uma adsorção dificultada quanto a dessorção é facilitada.

De acordo com Saito e Isogai (2005), o principal fator que influencia a seletividade de adsorção de íons metálicos é a eletronegatividade de cada um dos íons estudados. Este trabalho possui como ordem de quantidade máxima de cátions metálicos adsorvidos  $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{3+}$ . No entanto, de acordo com a eletronegatividade, seguindo Huheey (1993), a ordem de cátions metálicos adsorvidos dos íons deveria ser:  $Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{3+}$ , o que não foi observado.

A possibilidade de haver um impedimento estérico também fora levantada, levando em conta o tamanho do raio iônico dos íons metálicos e o tamanho médio dos poros da BNC. No entanto, em relação ao raio iônico, a ordem de cátions metálicos adsorvidos dos íons observada deveria ser:  $Fe^{3+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ , de acordo com os tamanhos listados por Sosman (1999) e Doyle (2003), diferente da que foi observada nos sistemas monocomponentes avaliados.

Segundo Liu *et al.* (2015), a explicação termodinâmica da afinidade de sorção observada no presente trabalho e também nos estudados discutidos pelo autor citado, permanece sendo um desafio científico excepcional, que precisa ser investigado em detalhes no futuro. Ainda, de acordo com o autor, é interessante notar que a capacidade de sorção da BNC é mais dependente da natureza e quantidade de grupos de superfície do que as áreas de superfície específicas do biossorvente em si, encorajando novos estudos pautados na funcionalização da BNC para aumento da capacidade adsortiva e capacidade de remoção.

# 6. CONCLUSÕES

Este trabalho comprova a eficiência da utilização do hidrolisado de levedura cervejeira residuária para a produção de nanocelulose bacteriana via cultura estática da bactéria *Gluconacetobacter hansenii*, previamente preparado por sonicação e hidrólise ácida, cujo melhor rendimento obtido foi no caldo com pH 7,0 e 5 dias de incubação. O tamanho hidrodinâmico médio obtido foi de 66,88±15,32 nm e índice de polidispersividade de 0,403±0,02. O potencial zeta apresentado pela BNC, em pH 7,0, foi de -18,433±3,350 mV. A temperatura de degradação da térmica da BNC foi de, aproximadamente, 170°C.

Quando empregado como adsorvente, a BNC foi capaz de remover 62,56% de Co(II), 39,12% de Ni(II), 61,64% de Cu(II) e 24,42% de Fe(III). E capacidade adsortiva, respectivamente, foi de 0,074, 0,250, 0,395 e 0,028 mg·g<sup>-1</sup>. O modelo de adsorção que melhor descreve o equilíbrio de adsorção do Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III) e a BNC é o modelo de Freundlich, sugerindo que a adsorção é não ideal em superfícies heterogêneas em multicamada. O modelo de cinética da adsorção que melhor descreve a adsorção dos metais estudados é o modelo de Elovich, ou seja, sugerindo que se trata de uma adsorção em sólidos reais que possuem superfícies energicamente heterogêneas.

Assim, foi possível concluir que há uma via de produção econômica e ambientalmente promissor para a BNC e, ainda, que ela foi capaz de adsorver os metais pesados em questão ainda que não fora realizada nenhuma modificação estrutural.

# 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBA, M.; IBRAHIM, Z.; CHONG, C. S.; ZAWAWI, N. A.; KADIR, M. A.; YUSOF, A. H. M.; RAZAK, S. I. A. Transdermal Delivery of Crocin Using Bacterial Nanoncellulose Membrane. **Fibers and Polymers**, v. 20, n. 10, p. 2025-2031. 2019.

ABBA, M.; NYAKUMA, B. B.; IBRAHIM, Z.; ALI, J. B.; RAZAK, S. I. A.; SALIHU, R. Physicochemical, Morphological and Microstructural Characterization of Bacterial Nanocellulose from *Gluconacetobacter xylinus* BCZM. Journal of Natural Fibers. 2020.

ABDEL-FATTAH, Y. R; SAEED, H. M.; GOHAR, Y. M.; EL-BAZ, M.A. Improved production of *Pseudomonas aeruginosa* uricase by optimization of process parameters through statistical experimental designs. **Process Biochemistry**, v. 40, p.1707-1714, 2005.

ABIRAMI, A.; NAGARANI, G.; SIDDHURAJU, P. Measurement of functional properties and health promoting aspects-glucose retardation index of peel, pulp and peel fiber from *Citrus hystrix* and *Citrus maxima*. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 4, n. 1, p. 16-26. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais – CFEM. Disponível em: <https://sistemas.anm.gov.br/arrecadacao/extra/relatorios/arrecadacao\_cfem.aspx>. Acesso em 28 de maio de 2022.

ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. African Journal of Biotechnology, v. 10, n. 3, p. 324-331. 2011.

AMORIM, J. D. P.; SOUZA, K. C.; DUARTE, C. R.; DUARTE, I. S.; RIBEIRO, F. A. S.; SILVA, G. S.; FARIAS, P. M. A.; STINGL, A.; COSTA, A. F. S.; VINHAS, G. M.; SARUBBO, L. A. Plant and bacterial nanocellulose: production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 851-869. 2020.

ARANTES, V.; SADDLER, J. N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolisis: the role of amorphogenesis. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 4, p. 2-11. 2010. ARTIOLI, Y. Adsorption. **Ecological Processes**, v. 60, p. 60-65, 2008.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-demethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 19-29, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA (CERVBRASIL). Dados do Setor Cervejeiro Nacional. Disponível em: <a href="http://www.cervbrasil.org.br/novo\_site/dados-do-setor/">http://www.cervbrasil.org.br/novo\_site/dados-do-setor/</a>. Acesso em 28 de maio de 2022.

ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-Química. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BASTOS, R. M. P. Nanotecnologia: Uma Revolução no Desenvolvimento de Novos
Produtos. Orientador: Prof. Marcos Martins Borges. 2006. 35 p. TCC (Graduação) – Engenharia
de Produção. Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2006.

BASU, A.; VADANAN, S. V.; LIM, S. Rational design of a scalable bioprocess platform bacterial cellulose production. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 684-693. 2019.

BOEHM, C. Rio Paraopeba tem nível de metais 600 vezes maior que o permitido. **Agência Brasil**, 2019. Disponível em: <a href="https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2019-02/rio-paraopeba-tem-nivel-de-metais-ate-600-vezes-maior-que-o-permitid">https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2019-02/rio-paraopeba-tem-nivel-de-metais-ate-600-vezes-maior-que-o-permitid</a>. Acesso em 07 de maio de 2022.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-AVILA, H. E. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. 1<sup>a</sup> ed. Springer International Publishing, 2017.

BONZANINI, R.; GONÇALVES, M. C. Preparação e Caracterização de Compósitos de Acetato de Celulose/Argila. **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**. P. 701-703. 2005.

BRANDÃO, L. V. Goma xantana obtida por fermentação da glicerina bruta residual do biodiesel: produção, caracterização e aplicação para fluido de perfuração de poços de petróleo. 184 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

BRIGGS, D. E.; BROOKES, P. A.; STEVENS, R.; BOULTON, C. Brewing: science and practice. Cambridge: Woodhead Publishing, 2004.

BRENES, R. G. R. Análise do Sinergismo Enzimático na Desconstrução da Parede Celular da Polpa Kraft para a Obtenção de Nanocelulose. Orientador: Prof.ª. Ninoska Ramírez e Prof. Nei Junior. 2021. 147 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Niterói, 2021.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Contribution from the Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University**, v. 60, p. 309-319. 1938.

CABALLERO-CÓRDOBA, G. M; PACHECO, M. T. B.; SGARBIERI, V. C. Composição química da biomassa de levedura integral (*Saccharomyces* sp.) e determinação do valor nutritivo da proteína em células íntegras ou rompidas mecanicamente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 2, p. 102-106. 1997.

CAI, Z.; KIM, J. Bacterial celulose/poly(ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility. **Cellulose**, v. 17, p. 83-91. 2010.

CAN, C.; JIANLONG, W. Investigating the interaction mechanism between zinc and *Sacchatomyces cerevisiae* using combined SEM-EDX and XAFS. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 79, p. 293-299. 2008.

CARIJO, P. M. Funcionalização da Palha de Milho com 3-Aminopropiltrietoxisilano para
Adsorção do Corante Vermelho Reativo 141. Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto.
2019. 72 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química. Universidade
Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2019.

CARREIRA, P.; MENDES, J. A. S.; TROVATTI, E.; SERAFIM, L. S.; FREIRA, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P. Utilization of residues from agro-forest industries in the production of high value bacterial cellulose. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7354-7360. 2011.

CASTRO, C.; ZULUAGA, R.; PUTAUX J.; CARO, G.; MONDRAGON, I.; GANÁN, 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.

ÇEÇEN, F.; AKTAS, O. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment. 1<sup>a</sup> ed. Alemanha: Wiley-VCH Verlag & Co; 2012.

CHEN, C.; WEN, D.; WANG, J. Cellular surface characteristics of *Saccharomyces cerevisiae* before and after Ag(I) biosorption. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 380-383. 2014.

CHEN, S.; ZOU, Y.; YAN, Z.; SHEN, W.; SHI, S.; ZHANG, X.; WANG, H. Carboxymethylated-bacterial cellulose for cooper and lead ion removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1355-1359. 2009.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption process using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n.4, p.399-447. 2008.

DAI, M. The effect of Zeta Potential of Activated Carbon on the Adsorption of Dyes from Aqueous Solution. Journal of Colloid and Interface Science, v. 164, p. 223-228. 1994.

DAS, S.; RAJ, R.; MANGWANI, N.; DASH, H. R.; CHAKRABORTY, J. 2-Heavy Metals and Hydrocarbons: Adverse Effects and Mechanism of Toxicity. In: **Microbial Biodegradation and Bioremediation**. 1 ed. Londres: Elsevier, 2014, p.23-54.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. London:Imperial College Press, 1998.

DOYLE, F. M.; LIU, Z. The effect of triethylenetetraamine (Trien) on the ion flotation of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. Journal of Colloid and Interface Science, v. 258, p. 396-403. 2003.

DUARTE, E. B.; ANDRADE, F. K.; LIMA, H. L. S.; NASCIMENTO, E. S.; CARNEIRO, M. J. M.; BORGES, M. F.; LUZ, E. P. C. G.; CHAGAS, B. S.; ROSA, M. F. Celulose Bacteriana: Propriedades, Meios Fermentativos e Aplicações. EMBRAPA, 1ª ed., 2019.

DUARTE-NETO, J.F.; CARTAXO, J.M., NEVES, G.A.; MENEZES, R.R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1 p. 51–59. 2014.

EMBRAPA. **Celulose Bacteriana: Propriedades, Meios Fermentativos e Aplicações.** 1 ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2019. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1109174/1/DOC19001.pdf >. Acesso em 28 de maio de 2022.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de N-(2-Hidroxil) Propil-3-Trimetil Amônio Quitosana Como Adsorvente de Corante Reativos em Solução Aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476-1481. 2010.

FELLAH, A.; ANJUKANDI, P.; WATERLAND, M. R.; WILLIAMS, M. A. K. Determining the degree of methylesterification of pectin by ATR/FT-IR: Methodology optimisation and comparison with theoretical calculations. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 4, p. 847-853. 2009.

FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; PINHO, O.; VIEIRA, E.; TAVARELA, J. G. Brewer's *Saccharomyces* yeast biomass: characteristics and potential applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 2, p. 77-84. 2010.

FIGUEROA, M. J. M. **Coeficientes de Modificação das Propriedades Mecânicas da Madeira devidos à Temperatura.** Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Poliana Dias de Moraes. 2012. 259 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G. Water, wastewater and waste management in brewing industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 5, p.463-471. 2006.

FOUST, A.S., WENZEL, L. A., CLUMP, C.W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B. **Princípio das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.

GALDÁMEZ, E. V. C. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002.

GEORGE, J.; RAMANA, K. V.; BAWA, A. S.; SIDDARAMAIAH. Bacterial celulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, p. 50-57. 2011.

GHALANDARI, B.; MONAJJEMI, M.; MOLLAAMIN, F. Theoretical Investigation of Carbon Nanotube Binding to DNA in View of Drug Delivery. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, v. 8, n. 7, p. 1212-1219. 2011.

GOES, T. S. **Obtenção de nanocelulose bacteriana de kombucha**. Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Adriana de Oliveira Delgado Silva. 2020. 92 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 2020.

GOMES, A. C.; CAVALCANTE, A. J. **Produção de Cerveja: Etapas, Características e a Química da Cerveja**. P&Q Engenharia Jr. Disponível em: <https://peqengenhariajr.com.br/processo-de-producao-de cerveja/#:~:text=As%20etapas%20s%C3%A3o%20as%20seguintes,um%20repouso%20de%2 05%20dias>. Acesso em 25 de maio de 2022.

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

GÓMEZ, C.; SERPA, A.; VELÁSQUEZ-COCK, P.; GAÑÁN, C.; VÉLEZ, L.; ZULUAGA, R. Vegetable nanocellulo in food Science: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 178-186. 2016.

GRANDE, C. J.; TORRES, F. G.; GOMES, C. M.; 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. 2009.

GRAY, N. F. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. **Environmental Geology**, v. 30, n. 1, p.62-71.1997.

GUPTA, H., SINGH, S. Kinetics and thermodynamics of phenanthrene adsorption from water on orange rind activated carbon. **Environmental Technology and Innovation**, v. 10, p. 208– 214. 2018.

GUPTA, J. Nanotechnology applications in medicine and dentistry. **Journal of Investigative** and Clinical Dentistry, v. 2, p. 81–88, 2011.

GURGEL, L. V. A. Mercerização e Modificação Química de Celulose e Bagaço de Cana-de-Açúcar com Anidrido Succínico e Trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil. 2007. 203 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos. Ouro Preto, 2007.

GURGEL, L. V. A.; JÚNIOR, O. K.; GIL, R. P. F.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. **Bioresource Technology**, v.99, p. 3077-3083. 2008.

HA, J. H.; SHEHZAD, O.; KHAN, S.; LEE, S. Y.; PARK, J. W.; KHAN, T.; PARK, J. K. Production of bacterial cellulose by a static cultivation using the waste from beer culture broth. **Korean Jouranl of Chemical Engineering**, v. 25, n. 4, p. 812-815. 2008.

HASHEMI, S., REZAEE, A., NIKODEL, M., GANJIDOST, H., MOUSAVI, S.M. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of sodium dodecyl sulfate from aqueous solution using bone char. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis,** v.109, n. 2, p.443-446, 2013.

HO, Y.S.; MCKAY, G .The sorption of lead (II) ions on peat. Water Research, v.33, n. 2, p .578-584.1999.

HOKKANEN, S.; REPO, E.; SILLANPÄÄ, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 40-47. 2013.

HONG, G.; QIU, K. An alternative carbon source from konjac powder for enhancing production of bacterial cellulose in static cultures by a model strain *Acetobacter aceti* subsp. *Xylinus* ATCC 23770. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 3, p. 545-549. 2008.

HU, J. C. M.; ARYAL, S.; ZHANG, L. Nanoparticle-assisted combination therapies for effective cancer treatment. **Therapeutic Delivery**, v. 1, n. 2, p, 323-334. 2010.

HUANG, Y.; ZHU, C.; YANG, J.; NIE, Y.; CHEN, C.; SUN, D. Recent advances in bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 1-30. 2014.

HUHEEY, J. E. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. New York, 4<sup>th</sup> ed. Harper-Collins. 1050 p. 1993.

HUTCHENS, S. A.; LEÓN, R. V.; O'NEIL, H. M.; EVANS, B. R. Statistical analysis of optimal culture conditions for *Gluconacetobacter hansenii* cellulose production. Letters in Applied Microbiology, v. 44, p. 175-180. 2007.

IN, M-J.; KIM, D. C.; CHAE, H. J. Downstream process for the production of yeast extract using brewer's yeast cells. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 10, n. 1, p. 85-90. 2005.

INCE, N.H.; APIKYAN, I.G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. **Water Research**, v.34, n.17, p. 4169-4176, 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). **Exportação de minérios foi crucial para manter saldo da balança comercial positivo em 2021.** Disponível em: < https://ibram.org.br/noticia/exportacao-minerios-saldo-balancacomercial-positivo-2021/>. Acesso em 29 de maio de 2022.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Technical Committee. ISO/TC 229. Disponível em: <a href="https://www.iso.org/committee/381983.html">https://www.iso.org/committee/381983.html</a>. Acesso em 31 de maio de 2022.

JESUS, C. A. G. Ferro/Aço. **Agência Nacional de Mineração**. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: < https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/exploracaomineral>. Acesso em 28 de maio de 2022.

KACURAKOVA, M.; CAPEK, P.; SASINKOVÁ, V.; WELLNER, N.; EBRINGEROVÁ, A. FT-IR study of plant cell model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 2, p. 195-203. 2000.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358-3393. 2005.

KONDO, T.; RYTCZAK, P.; BIELECKI, S. Chapter 4 – Bacterial NanoCellulose Characterization. **Bacterial Nanocellulose**, p. 59-71. 2016.

KONDOR, A.; SANTMARTI, A.; MAUTNER, A.; WILLIAMS, D.; BISMARCK, A.; LEE, K. On the BET Surface Area of Nanocellulose Determined Using Volumetric, Gravimetric and Chromatographic Adsorption Methods. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 3. 2021.

KOOLMAN, J.; ROEHM, K. Color Atlas of Biochemistry. New York: Thieme Stuttgart, 2005.

KUMBHAR, J. V.; RAJWADE, J. M.; PAKNIKAR, K. M. Fruit peels support higher yield and superior quality bacterial cellulose production. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n 16, p. 6677-6691. 2015.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 1, p. 52-60. 2005.

KUSWANDI, B. Environmental friendly food nano-packaging. Environmental Chemistry Letters, v. 15, n. 2, p. 205-221. 2017.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of kaolinite of solute substances. **Kung Svenska Vetenskaps Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39. 1898

LATIMER, J. Official Methods of Analysis of AOAC International. AOAC International, 19<sup>a</sup> ed, 2012.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735-764. 2012.

LEHNINGER, T. M.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. 6<sup>a</sup>. ed., Porto Alegre: Editora Artmed, 2014.

LEITE, A. J. B.; LIMA, E. C.; DOS REI, G. S.; THUE, P. S.; SAUCIER, C.; RODEMBUSCH, F. S.; DIAS, S. L. P.; UMPIERRES, C. S.; DOTTO, G. L. Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n.5, p. 4307-4318. 2017.

LENGOWSKI, E. C. **Caracterização e Predição da Cristalinidade de Celulose Através de Espectroscopia no Infravermelho e Análise Multivariada**. Orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães. 2012. 109 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

LIMA, L. F. S. Síntese e Modulação de Propriedades Texturais de Nanocompósitos Sílica/Pentóxido de Nióbio. Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Nelcy Della Santina Mohallem. 2020. 116 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2020.

LIMA, L. R.; SATOS, D. B.; SANTOS, M. V.; BARUD, H. S.; HENRIQUE, M. A.; PASQUINI, D.; PERCORARO, E.; RIBEIRO, S. J. L. Nanocristais de Celulose a Partir de Celulose Bacteriana. **Química Nova**, v. 38, n. 9, p. 1140-1147. 2015.

LIN, D.; LOPEZ-SANCHEZ, P.; LI, R.; LI, Z. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* CGMCC 3917 using only waste beer yeast as nutrient source. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 113-119. 2014.

LIU, P.; SEHAQUI, H.; TINGAUT, P.; WICHSER, A.; OKSMAN, K.; MATHEW, A. P. Cellulose and chitin nanomaterials for capturing silver ions (Ag<sup>+</sup>) from water via surface adsorption. **Cellulose**, v. 21, p. 449-461. 2014.
LIU, P.; BORRELL, P. F.; BOŽIČ, M.; KOKOL, V.; OKSMAN, K.; MATHEW, A. P. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> from industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 294, p. 177-185. 2015.

LUZ, A. D. Aplicação de Coluna de Adsorção em Leito Fixo para Remoção de Compostos BTX Multicomponentes Presentes em Efluentes Petroquímicos. Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza. 2012. 193 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

MADALOZZO, E. S.; ALMEIDA, D. M.; JUNIOR, G. DOS S.; LEAL, E. S.; CARNEIRO, P. I. B. Obtenção de cepas de *Acetobacter xylinum* a partir da folha de capim-limão in natura, **Série em Ciência e Tecnologia de Alimentos:** agroindústria, energia e meio ambiente - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Ponta Grossa, Paraná, v. 2, n. 12. 2008.

MARSON, G. V.; MACHADO, M. T. C.; CASTRO, R. J. S.; HUBINGER, M. D. Sequential hydrolisis of spent brewer's yeast improved its physico-chemical characteristics and antioxidant properties: A strategy to transform waste into added-value biomolecules. **Process Biochemistry**, v. 84, p. 91-102. 2019.

MATA, V. L. G. Caracterização de Meios Porosos: Porosimetria, Modelização 3D e Tomografia Seriada. Aplicações e Suportes Catalíticos. Orientador: Alírio Egídio Rodrigues.
1998. 335 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade do Porto. Porto, 1998.

MATHIAS, T. R. S.; ALEXANDRE, V. M. F.; CAMMAROTA, N. C.; MELLO, P. P. M.; SÉRVULO, E. F. C. Characterization and determination of brewer's solid wastes composition. Journal of Institute of Brewing & Distilling, v, 121, p. 400-404. 2015.

MAUTNER, A.; KWAW, Y.; WEILAND, K.; MVUBU, M.; BOTHA, A.; JOHN, M. J.; MTIBE, A.; SIQUEIRA, G.; BISMARCK, A. Natural fibre-nanocellulose composite filters for

the removal of heavy metal ions from water. **Industrial Crops and Products**, v. 133, p. 325-332. 2019.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C., HARRIOTT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**. Boston: McGraw-Hill, 2005.

MEIRELES, C. S. Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados. Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho. 2007. 80 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2007.

MELO, K. R. B.; ANDRADE, R. G. S. A.; BARBOSA, F. D. S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Obtenção de Curvas de Ruptura na Adsorção do Azul de Metileno em Carvão Ativado do Endocarpo do Coco. Universidade Federal de Alagoas *in* **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Cinetífica:** São Carlos, 2017.

MESQUITA, P. L. Uso de Carvão de Ossos Bovinos na Remoção de Contaminantes Orgânicos de Concentrados de Eletrodiálise e sua Contribuição ao Reuso de Água na Indústria de Petróleo. Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Sônia Denise Ferreira Rocha. 2016. 212 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Anuário da Cerveja 2019/2020. Disponível em: <a href="https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/com-crescimento-de-14-4-em-2020-numero-de-cervejarias-registradas-no-brasil-passa-de-1-3-mil/anuariocerveja2.pdf">https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/com-crescimento-de-14-4-em-2020-numero-de-cervejarias-registradas-no-brasil-passa-de-1-3-mil/anuariocerveja2.pdf</a> >. Acesso em 28 de maio de 2022.

MONTGOMERY, D. C. Introdução ao controle estatístico da qualidade. 4<sup>a</sup>. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MOHAMMADKAZEMI, F. Surface Properties of Bacterial Nanocellulose Using Spectroscopic Methods and X-Ray Diffraction. **American Journal of Applied and Industrial Chemistry**, v. 1, p. 10-13. 2017.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NIED, C.O. **Precursores de glicose em ruminantes: aplicações em vacas leiteiras.** 2016. 14p. Seminário. Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2016. 14 p.

NOGI, M.; ABE, K.; HANDA, K.; NAKATSUBO, F.; YANO, H. Property enhancement of optically transparent bionanofiber composites by acetylation. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 23, 4 p. 2006.

NOLASCO, L. R.; MARTINS, G. Abrandamento de Água Dura por Adsorção em Carvão de Osso Bovino. Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Patrícia da Luz Mesquita. 2019. 9 p. TCC (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Federal de São João del-Rei. Ouro Branco, 2019.

NORDE, W., Colloids and interfaces in life sciences. CRC Press: New York, 2003.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; NASCIMENTO, B. B.; BARRETO, J. A.; VALESQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfície de resposta – parte I: variáveis de processo. **Revista Virtual de Química**, v. 9,2017.

OGATA, B. H. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. Orientador: Prof. Dr. Antônio Sampaio Baptista. 2013. 109 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências – Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos. Escola Superior de Agricultura. Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2013.

OLAJIRE, A. A. The brewing industry and environmental challenges. Journal of Cleaner **Production**, v. 256, p. 1-21. 2020.

OLIVEIRA, M. A. Síntese de nanopartículas à base do polissacarídeo Anadenanthera *macrocarpa* (angico) como matriz para incorporação de fármacos. Orientador: Prof.ª. Dr.ª. Regina Célia Monteiro de Paula. 2010. 127 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.

ORGANIZAÇÕES DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. Disponível em: <a href="https://brasil.un.org/pt-br/sdgs">https://brasil.un.org/pt-br/sdgs</a>. Acesso em 07 de maio de 2022.

Origin(Pro), Version 2022. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA. Free Version for Students.

ÖZTÜRK, A; MALKOC, E. Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile. **Applied Surface Science**, v. 299, p. 105-115. 2014.

PANHOTA, R. S. **Degradação da Glicose pelo Bacterioplâncton: Mineralização e Formação de Produtos Intermediários.** Orientador: Prof. Dr. Irineu Bianchini Jr. 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Ecologia e Recursos Naturais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.

 PEDRALLI, L.; SOUZA, C. F. V. Desidratação e caracterização de levedura residual cervejeira.

 **20ª Salão de Iniciação Científica PUCRS**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do

 Sul.
 Disponível
 em:
 <</td>

 https://editora.pucrs.br/edipucrs/acessolivre/anais/sic/assets/edicoes/2019/arquivos/379.pdf>.

 Acesso em 24 de maio de 2022.

PIRES, A. C. D. S.; DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. D. C., Physical Chemistry of Colloidal Systems Applied to Food Engineering. In **Engineering aspects of milk and dairy products**, Group, T. F., Ed. Boca Raton, p. 1-26. 2009.

POLICARPO, F. F. **Minério de ferro: desafios para as indústrias mineral e siderúrgica.** Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Maria José Gazzi Salum. 2012. 64 p. Monografia (Especialização). Engenharia de Recursos Minerais. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.

QUEIROZ, H. M.; NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ALMEIDA, L. S.; ROMERO, T. B.; SANTAELLA, S. T.; BERNARDINO, A. F.; OTERO, X. L. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Science of the Total Environment**, v. 637-38, p. 498-506. 2018.

RASHMY, R.; EAPEN, P.; DEEPA, T.; ARAVIND, M.; RAVEENDRAN, S.; PARAMESWARAN, B.; SUNITA, V.; MUKESH, K. A.; ASHOK, P. Bacterial nanocellulose: engineering, production and applications. **Bioengineered**, v. 12, n. 2, p. 11463-11483. 2021.

RASPOR, P.; GORANOVIČ, D. Biotechnological Applications of Acetic Acid Bacteria. Critical Reviews in Biotechnology, v. 28, p. 101-124. 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos & Otimização de **Processos**. 2<sup>a</sup>. ed., Campinas: Cárita, 2009.

ROMAN, M.; WINTER, W. Effect of Sulfate Groups from Sulfurci Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1671-1677. 2004.

RÖMLING, U. Molecular biology of cellulose production in bacteria. **Research in Microbiology**, v. 153, p. 205-212. 2002.

SAITO, T.; ISOGAI, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p. 183-190. 2005.

SAKWISES, L., N. RODTHONGKUM, AND S. UMMARTYOTIN. Sno<sup>2-</sup> and Bacterial-Cellulose Nanofiber-Based Composites as a Novel Platform for Nickel-Ion Detection. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p.246–252. 2017.

SANCHIS, M., M. CARSÍ, C. GÓMEZ, M. CULEBRAS, K. GONZALES, AND F. TORRES. Monitoring Molecular Dynamics of Bacterial Cellulose Composites Reinforced with Graphene Oxide by Carboxymethyl Cellulose Addition. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p.353–360. 2017.

SANTOS, I. J. B. **Parâmetros Termodinâmicos da Interação de Ácido Húmico com Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas, Argilas, óxidos e Albumina Soro Bovina.** Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Mendes da Silva. 2013. 163 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2013.

SCHIMMEL, D. Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial. Orientador: Prof. Dr. Edson Antônio da Silva. 2008. 99 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

SCHONS, E. Fenômenos Interfaciais: Aula 5 – Adsorção, isotermas e filmes monomoleculares. S.D. Disponível em: < https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/596/o/fen\_int\_5.pdf>. Acesso em 25 de maio de 2022.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, p. 786-794. 1959.

SENA, M. M. Adsorção Individual, Competitiva e Estudos Cinéticos e Termodinâmicos de Cobre, Chumbo e Níquel em Solos de uma Topossequência do Cerrado. Orientador: Prof.
Dr. Fernando Fabriz Sodré. 2018. 138 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2018.

SHAHNAZ, T.; SHARMA, V.; SUBBIAH, S.; NARAYANASAMY, S. Multivariate optimization of Cr(VI), Co(III) and Cu(II) adsorption onto nanobentonite incorporated nanocellulose/chitosan aerogel using response surface methodology. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, 12 p. 2020.

SHARMA, A.; THAKUR, M.; BHATTACHARYA, M.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, v. 21, e00316. 2018.

SHEZAD, O.; KHAN, S.; KHAN, T.; PARK, J. K. Physicochemical and mechanical characterization of bacterial cellulose produced with an excellent productivity in static conditions using a simple fed-batch cultivation strategy. **Carbohydrate Polymers**, v, 82, n. 1, p. 173-180. 2010.

SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G. D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5. 2018. Disponível em: <a href="http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/VicenteNoPrelo.pdf">http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/VicenteNoPrelo.pdf</a> Acesso em 27 de maio de 2022.

SOUZA, F.S, GIACOMELLI, C., GONÇALVES, R.S., SPINELLI, A. Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper. Materials Science and Engineering: C, Vol. 32, n. 8, p. 2436–2444. 2012.

SOSMAN, L. P.; TAVARES, A. D.; SILVA, S.; ABRITTA, T. Optical Spectroscopy of MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Fe<sup>3+</sup>. **Physica Status Solidi**, v. 176, p. 1085-1088. 1999.

SRIVASTAVA, V.C., MALL, I.D., MISHRA, I.M. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, p. 370–379. 2009.

TAKALLOO, Z.; NIKKHAH, M.; NEMATI, R.; JALILIAN, N., SAJEDI, R. H. Autolysis, plasmolysis and enzymatic hydrolysis of baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*): a comparative study. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, p. 36-68. 2020.

TAM, K. C.; WYN-JONES, E. Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 8, p. 693-709. 2006.

TANIGUCHI, N. On the basic concept of "nano-technology". **Proceedings of the International Conference on Production Engineering**. Tokyo, Part II, JSPE, p. 18-23. 1974.

TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**. 2005.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **IUPAC Technical Report Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p.9-10.2015.

TORGBO, S.; SUKYAI, P. Biodegradation and thermal stability of bacterial cellulose as biomaterial: The relevance in biomedical applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 179. 2020.

UDDIN, T.; RUKANUZZAMAN; KHAN, M. R.; ISLAM, A. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artcarpus heteropyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3443-3450. 2009.

UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 2, p. 348-353. 2011.

ULLAH, M. W.; MANAN, S.; KIPRONO, S. J.; UI-ISLAM, M.; YANG, G. 4- Synthesis, Structure and Properties of Bacterial Cellulose. *In*: **Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials**. 1 ed. China: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019, p. 81-113.

VALENTIM, R. M. B. **Síntese e caracterização de cerâmicas bifásicas de fosfatos de cálcio HÁA/β-TCP) a partir de nanocelulose do tegumento do açaí (***Euterpe oleracea* **<b>Mart.).** Orientador: Prof. Dr. Marcos Alan Leite dos Reis. 2018. 105 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Pará. Belém, 2018.

VELASCO-BEDRÁN, H.; LÓPEZ-ISUNZA, F. The unified metabolism of *Gluconacetobacter entanii* in continuous and batch processes. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 1180-1190. 2007.

VENÄLÄINEN, S.H.; HARTIKAINEN, H. Retention of metal and sulphate ions from acidic mining water by anionic nanofibrillated cellulose. **Science of the Total Environment**, v. 599-600, p.1608-1613. 2017.

WICKLEIN, B.; KOCJAN, A.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; CAROSIO, F.; CAMINO, G.; ANTONIETTI, M.; BERGSTRÖM, L. Thermally insulating fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose an graphene oxide. **Nature Nanotechnology**, v. 10, p. 277-283. 2014.

WOLFF, A. P. **Caracterização de Rejeitos de Minério de Ferro de Minas da Vale.** Orientador: Prof. Dr. Geraldo Magela da Costa. 2009. 107 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

WORCH, E. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes and Modeling. 1<sup>a</sup> ed. Alemanha: Walte de Gruyter CmbbH & Co.; 2012.

XU, Q.; WANG, Y.; JIN, L.; WANG, Y.; QIN, M. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose. **Journal of Hazardous Materials**, v. 339, p. 91-99. 2017.

ZHU, h.; ZHIQIANG, F.; PRESTON, C.; LI, Y.; HU, L. Transparent paper: fabrications, properties and devices applications. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 1, p. 269-287. 2014.

ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. **Progress In Polymer Science**, v. 26, p. 1341-1417, 2001.

## 8. ANEXOS



Figura 1A: Isoterma de adsorção para o sistema BNC-Co no intervalo de 0 a 10 mg/mL: T=25,0±0,1°C, pH=2,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm, tempo=24h.



Figura 2A: Isoterma de adsorção para o sistema BNC-Ni no intervalo de 0 a 10 mg/mL: T=25,0±0,1°C, pH=5,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm, tempo=24h.



Figura 3A: Isoterma de adsorção para o sistema BNC-Cu no intervalo de 0 a 10 mg/mL: T=25,0±0,1°C, pH=4,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm, tempo=24h.



Figura 4A: Isoterma de adsorção para o sistema BNC-Fe no intervalo de 0 a 10 mg/mL: T=25,0±0,1°C, pH=2,0±0,03, agitação orbital de 140±1rpm, tempo=24h.



Figura 5A: Gráfico de Pareto - Box-Behnken para adsorção BNC-Co.



Figura 6A: Gráfico de Pareto – Box-Behnken para adsorção BNC-Ni.



Figura 7A: Gráfico de Pareto – Box-Behnken para adsorção BNC-Cu.



Figura 8A: Gráfico de Pareto - Box-Behnken para adsorção BNC-Fe.