

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA-CAMPUS ARARANGUÁ

MARIA LUÍSA TONETTO

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

ARARANGUÁ

2018

MARIA LUÍSA TONETTO

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL
UTILIZANDO CELULOSE BACTERIANA**

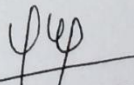
Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado à Universidade Federal de
Santa Catarina, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Engenheiro(a) de Energia.

Araranguá, 29 de junho de 2018.

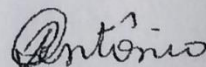
BANCA EXAMINADORA

Tatiana Pineda U.

Profa. Dra. Tatiana Gisset Pineda Vásquez (Orientadora)
Universidade Federal de Santa Catarina



Profa. Dra. Ana Elisa Casas Botero
Universidad Pontificia Bolivariana



Profa. Dra. Regina Vasconcellos Antonio
Universidade Federal de Santa Catarina

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL UTILIZANDO CELULOSE BACTERIANA

Maria Luísa Tonetto*

RESUMO

A indústria têxtil utiliza elevada quantidade de corantes em seu processos, grande parte dos corantes não é absorvida pelo produto e são liberados, juntamente com a água utilizada na etapa de tingimento, em águas residuais. Os efluentes têxteis possuem alta carga de contaminação, e uma forte coloração, essa que impede a penetração da luz no ambiente aquático, dificultando a fotossíntese e diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido. A adsorção é uma das técnicas que vem sendo empregada com sucesso. Devido ao alto custo de alguns adsorventes convencionais, pesquisas buscam o uso de adsorventes alternativos, como a Celulose Bacteriana (CB). O objetivo do presente trabalho foi analisar a remoção do corante Indigo Carmine (IC) utilizando CB. A metodologia experimental do estudo consistiu em realizar ensaios em batelada para verificar a capacidade de adsorção da CB. A cinética de adsorção e a termodinâmica da adsorção foram realizadas empregando uma concentração de adsorvente de 0,00082 g/mL variando a concentração inicial do IC (5, 15 e 25 mg/L) numa temperatura de 298 K. Com o intuito de verificar diferentes parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção realizaram-se as isotermas para diferentes temperaturas de 303, 313 e 323 K. O estudo cinético de adsorção demonstrou que os resultados apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem devido as características da superfície da celulose. As isotermas de adsorção ajustaram-se ao modelo de Freundlich e os parâmetros termodinâmicos demonstraram que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção. Os processos de adsorção foram de natureza exotérmica.

Palavras-chave: Indústria Têxtil. Adsorção. Indigo Carmine. Celulose Bacteriana.

* Graduanda do Curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Araranguá, Rodovia Governador Jorge Lacerda, 3201, Jardim das Avenidas Araranguá, Santa Catarina, Brasil, CEP 88900-000. E-mail: marialtonetto@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos devido à grande quantidade de água utilizada nos seus processos. Esse setor apresenta um considerado parque industrial instalado, gerando efluentes, os quais quando não corretamente tratados podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ et al., 2002). Os estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores polos têxteis em volume de produção do Brasil. Santa Catarina, atualmente possui um dos principais parques produtivos do setor têxtil nacional e tem significativa influência na economia do estado. Conforme os dados relatados pelo Sindicato das Indústrias de Fiação, Tecelagem e do Vestuário de Blumenau (SINTEX, 2015) pode-se ressaltar a completa integração dos segmentos têxteis do estado, sendo que existe uma quantidade elevadas de empresas desse setor, aproximadamente 4,9 mil indústrias instaladas, valor que representa 15,3% de todas as indústrias do setor no Brasil, obtendo uma geração de 465 mil toneladas de produtos têxteis.

O processamento têxtil é gerador de efluentes contendo elevada carga orgânica, forte coloração, uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, grandes concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO), considerável quantidade de metais pesados, compostos orgânicos clorados e surfactantes (HASSEMER; SENS, 2002; CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002).

Os corantes abrangem grande parte do problema de poluição hídrica, pois estima-se que 50% de sua totalidade não é fixado em fibras e são despejados em águas residuais (HARRELKAS et al., 2009). Os efluentes coloridos não só danificam a qualidade da água como reduzem a penetração da luz dificultando a fotossíntese dos organismos presentes nos corpos d'água, quando ali despejados. Alguns dos corantes presentes nesses efluentes possuem características tóxicas, alergênicas e até mutagênicas, uma vez que não fazem parte do conjunto de moléculas produzidas pelo metabolismo evolutivo que propicia a vida na Terra. Muitos desses elementos e seus produtos de degradação resultam em efeitos nocivos aos organismos vivos, podendo levar à eliminação seletiva de indivíduos e acarretar modificações na estrutura ecológica e funcional da comunidade biológica (AKAR; AKAR; ÇABUK, 2009; GAYLARDE; BELLINASSO; MANFIO, 2005). A disposição desses efluentes nos corpos de água sem o devido tratamento, também provocam a deterioração do recurso hídrico, inviabilizando seu uso para outros fins, além de colocar em risco a saúde da população (CALIJURI; CUNHA, 2013). Da grande

variedade de corantes têxteis altamente poluentes destaca-se corantes como o Indigo Carmine.

A eliminação dos corantes em efluentes é atualmente um dos mais importantes assuntos quando se trata de controle da poluição, e também um dos maiores desafios do setor têxtil (PORTO; SCHOENHALS, 2013) o que tem levado pesquisadores a buscar novas técnicas e ferramentas mais poderosas para diminuir ou eliminar a toxicidade dos efluentes formados em seus distintos processos, sempre levando em conta as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental. Um número considerável de procedimentos para tratamento foram propostos para resolver este problema. (HARRELKAS et al., 2009). Atualmente processos físico-químicos têm sido empregados e a literatura mostra uma grande quantidade destes bem documentados. A descoloração física ou química tradicional e métodos incluindo coagulação, floculação, troca iônica, irradiação, precipitação e ozonização ou uma combinação destes métodos são empregados para remoção de corantes de águas residuárias (AKAR; AKAR; ÇABUK, 2009). A maioria desses processos são custosos e podem produzir compostos ainda mais tóxicos após o tratamento, necessitando de grandes investimentos das empresas. Os processos de adsorção destacam-se como uma alternativa econômica e amplamente empregada, especialmente se o adsorvente for barato e prontamente disponível (LAKSHMI et al., 2009).

O fenômeno de adsorção é definido como um processo de separação onde uma fase aquosa é colocada em contato com uma fase particulada porosa sólida, onde na superfície dos sólidos, há forças desequilibradas de atração que são responsáveis pela adsorção (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010). A adsorção envolve acúmulo e/ou concentração de substâncias na superfície interfacial ou fronteira de fases (CECHETTI et al., 2010). Assim, tem-se um fenômeno físico, envolvendo interações eletrostáticas e as forças de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente e um fenômeno químico, no qual há reação química entre superfície ativa de adsorção e o adsorvente (BORGES et al., 2013). Como adsorventes mais empregados nesses processos tem-se o carvão ativado, polímeros e biopolímeros, como a CB.

O IC é um corante sintético azul amplamente utilizado na indústria para tingimento de jeans, estima-se que 30% da sua proporção de uso é liberado em águas residuais. Esse corante também é muito utilizado na indústria alimentícia e cosmética. No entanto, por apresentar alta toxicidade pode causar doenças aos seres humanos e provocar

reações mutagênicas a vida aquática (LAKSHMI et al., 2009; SECULA; CREŽESCU; PETRESCU, 2011).

Observando a importância do contexto apresentado, a proposta deste trabalho é avaliar a capacidade da CB produzida a partir de *Komagataeibacter hansenii* como adsorvente para o tratamento de águas residuais da indústria têxtil, como uma opção sustentável, buscando amenizar o impacto ambiental e minimizando os contaminantes do meio aquático.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade da celulose bacteriana como adsorvente para o tratamento de águas residuais da indústria têxtil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir a CB a partir da *Komagataeibacter hansenii*;
- Caracterizar físico-quimicamente a CB;
- Avaliar os parâmetros que influenciam no processo de adsorção, tais como: concentração do adsorvente e do adsorvato e temperatura;
- Realizar estudo termodinâmico do processo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo serão apresentadas informações sobre o processo de adsorção, setor têxtil, corantes, bem como alguns métodos de tratamento de efluentes. Será atribuída maior ênfase aos fundamentos de adsorção, seus mecanismos, cinética, isoterma e adsorventes por serem o tema central deste estudo.

3.1 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS

As águas residuárias industriais são efluentes provenientes de operações e processos em que se faz o uso de água sem que esta fique incorporada ao produto. Ficam acrescidas à água substâncias químicas correspondentes aos processos aos quais foi submetido o produto. As características e o grau de contaminação dessas águas variam muito para cada tipo de indústria. (CALIJURI; CUNHA, 2013). De acordo com informações do Ministério do Meio Ambiente, as indústrias: química, têxtil, de pesticida, tinta, medicamento, papel e celulose são os seguimentos com maior potencial poluidor no Brasil (BRASIL, 2013). Segundo Giordano (1999) devem ser levados em conta para a escolha do melhor tratamento do efluente: a legislação ambiental regional, o clima, a cultura local, os custos de investimento, os custos operacionais, a quantidade e a qualidade do lodo gerado na estação de tratamento de efluentes industriais, a qualidade do efluente tratado, a segurança operacional relativa aos vazamentos de produtos químicos utilizados ou dos efluentes, explosões, geração de odor, a interação com a vizinhança, confiabilidade para atendimento à legislação ambiental e possibilidade de reuso dos efluentes tratados.

Os processos e despejos gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos e novas técnicas, e também de acordo com a demanda do consumo por outros tipos de tecidos e cores (HASSEMER; SENS, 2002).

Um dos principais problemas relativos às águas residuais têxteis é o colorido característico da água residual. Embora não particularmente tóxicos, corantes têm um efeito estético adverso porque eles são poluentes visíveis. A presença de cor irá reduzir a diversidade aquática, bloqueando a passagem de luz através da água. A principal fonte de poluição das águas residuais têxteis vem dos processos de tingimento e acabamento. Os principais poluentes incluem sólidos suspensos elevados (SS), demanda bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO), calor, cor, acidez, basicidade e outros contaminantes inorgânicos (AL-DEGS et al., 2000).

A maioria dos corantes utilizados na indústria possuem baixo nível de fixação, desta forma uma quantidade elevada de corante é liberada junto ao efluente (MORAIS, 1996). Esses resíduos devem ser limitados o máximo possível e receber o melhor tratamento para não afetar o ecossistema aquático (CALIJURI; CUNHA, 2013).

Os principais tratamentos de efluentes residuais da indústria têxtil podem ser divididos em primários, secundários, terciários e avançados. Os processos de tratamento objetivam clarificar os efluentes e reduzir a toxicidade inerente aos produtos químicos utilizados, a carga orgânica, os detergentes e a cor oriunda dos corantes aplicados (GIORDANO, 2004). Alguns dos principais tratamentos de efluentes têxteis estão indicados a seguir.

Quadro 1 - Resumo dos processos de tratamento de efluentes têxteis

Tratamento	Tipo de processo	Operação unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação/ Sedimentação
Secundário	Biológico	Lodos Ativado Filtros biológicos Lagoas de estabilização
	Físico-químico	Adsorção
Terciário	Químico	Coagulação/ Precipitação Ozonização Cloração
	Físico	Clarificação (carvão ativado) Ultrafiltração
Avançado	Físico	Osiose reversa Evaporação

Fonte: Adaptado de Giordano (2004)

Os tratamentos de sedimentação, coagulação e a filtração, que após passam por tratamento biológico ou com o carvão ativado, atualmente são os que mais se destacam em nível comercial utilizado pelas indústrias têxteis. A ozonização também têm sido empregada para a remoção da cor, porém a complexidade desses tratamentos, num todo, têm levado os pesquisadores a buscarem novas formas de tratar o efluente. Existe uma

variedade de métodos físicos, químicos e biológicos e a escolha do melhor método seguramente deve ser feita levando-se em conta os objetivos a serem alcançados com o tratamento e a legislação vigente (TOSATO JR; HALASZ, 2011).

3.1.1 Adsorção

Segundo informações da literatura, o processo de adsorção é um dos métodos mais utilizados e eficientes para a remoção dos poluentes em águas residuárias.

O termo adsorção foi inicialmente proposto por Bois-Reymond e Kayser o introduziu na literatura. Desde então este processo vem sendo amplamente utilizados para diversas finalidades (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010).

A adsorção entre um sólido-líquido ocorre devido a capacidade que alguns sólidos possuem de concentrar na sua superfície substâncias presentes em meio aquoso. A substância que será adsorvida é o adsorvato, e a substância sólida onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente. O processo decorre de ações interfaciais que permitem que as moléculas do adsorvato sejam transferidas para a superfície do adsorvente e fiquem ali retidas. A adsorção pode ser: química, quando há reação entre o sítio ativo de adsorção do adsorvente e do adsorvato e física: quando envolve forças de Van der Waals e interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (CALIJURI; CUNHA, 2013). Nesse processo as moléculas que estão em fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à presença de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. No processo adsorvativo algumas das espécies químicas do adsorvato se aderem ou não à área superficial do adsorvente nos dois principais níveis de interação (RUTHEN, 1984). A adsorção é uma técnica utilizada em processos de descontaminação de efluentes contendo corantes, e foi comprovado como uma das melhores tecnologias de tratamento de água em todo o mundo, pois é um processo com eficiência comprovado e não requer grandes investimentos. Uma vez que o corante é retirado da fase aquosa e transferido para uma fase sólida, ou seja, para o material adsorvente, esse processo é diretamente dependente da tensão superficial das soluções e sua intensidade é dependente da temperatura, da natureza e da concentração do adsorvato, bem como da natureza e o estado de agregação do adsorvente (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010).

O processo de adsorção vem sendo utilizado por apresentar um custo relativamente moderado e ser uma das técnicas físico-químicas mais eficazes que os

métodos convencionais. Outra vantagem é o menor tempo de processamento e as poucas variáveis a serem controladas (LIN; ALLIS; ELLEDGE, 1996; BANAT et al., 1996).

3.1.2 Isotermas de Adsorção

As determinações de isotermas de adsorção são normalmente realizadas para avaliar a capacidade do processo de adsorção. Estas constituem as primeiras informações experimentais que representam a relação de equilíbrio entre a concentração de um elemento que está na fase fluida e a sua concentração nas partículas superficiais do adsorvente, em uma temperatura específica (MORENO-CASTILLA, 2004). Para a determinação de valores da adsorção, para os adsorventes industriais é necessário informações sobre as propriedades de equilíbrio, obtidas através das isotermas de adsorção (PORTER; MCKAY; CHOY, 1999).

3.2 INDIGO CARMINE

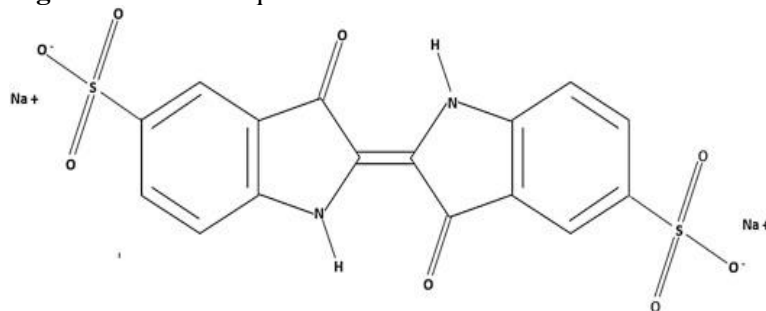
Corantes e pigmentos sempre estiveram presentes nas atividades industriais durante toda a humanidade. Os corantes sintéticos são compostos orgânicos extensivamente usados em diversas áreas, dentre as quais podemos destacar a indústria têxtil, farmacêutica, de cosméticos, de plásticos, de couros, fotográfica, automobilística, de papel e alimentícia. Esses elementos são utilizados em substituição aos corantes naturais desde 1856, após a síntese do primeiro corante artificial levada a cabo por W. H. Perkin, na Inglaterra. O emprego predominante de corantes sintéticos nas indústrias em substituição aos naturais é motivado pelo menor custo de produção, pela diversidade de cores, alta fixação, síntese com grupos diferenciados e fidelidade de cor. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (2008) o Brasil produz uma quantidade considerável de corantes, porém essa quantidade ainda não é suficiente para a demanda exigida. Em torno de 20% a 50% dos corantes que são empregados atualmente na indústria têxtil são despejados no efluente devido à má fixação e, como resultado, cerca de meia tonelada dessa classe química é lançada diariamente no ambiente (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Além de que os corantes azo e seus derivados são constantemente relacionados a efeitos carcinógenos (CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002).

Indigo Carmine (IC) é um corante pertencente a classe dos indigóides, esses que possuem uma estrutura molecular mais complexa, e que os tornam mais estáveis

quimicamente e mais resistente aos processos de biodegradação natural. O IC é um corante azul sintético que é utilizado em larga escala para tingimento de roupas jeans, e é encontrado em águas residuais da indústria têxtil, essa água pode levar a problemas adversos na vida aquática. Devido a sua toxicidade elevada seu contato pode causar irritações na pele e nos olhos. Estudos mostram que essa classe de corantes tem grande potencial para acarretar em diversas doenças ao ser humano, como doenças neurológicas e desenvolvimento de tumores (BAGTASH; ZOLGHARNEIN, 2018; LUBIS; SURYA; MAULANA, 2018; ZAOUAK; NOOMEN; JELASSI, 2018).

A estrutura química do IC é caracterizada pela isomerização cis-trans, apresenta fórmula química $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (EL-MANSY, 2017). Sua estrutura inclui dois anéis benzênicos e dois anéis pirrol, unidos por uma dupla ligação e dois grupos sulfonados com carga negativa, conforme ilustrado na Figura 1:

Figura 1 - Estrutura química do IC



Fonte: PUBCHEM (2018)

Na literatura vários processos são demonstrados para remoção do IC de águas residuais, tais como: eletrocoagulação (SECULA; CREŽESCU; PETRESCU, 2011), eletrooxidação (PALMA-GOYES et al., 2014) métodos fotoquímicos (SUBRAMANI et al., 2007) e eletroquímicos (FANJUL-BOLADO et al., 2008).

3.3 ADSORVENTES

Adsorventes são materiais com potencialidade de retenção de corantes da indústria têxtil. Diversos trabalhos relatam a remoção de corantes em efluentes têxteis por meio da adsorção. A alta afinidade dos corantes por materiais adsorventes, como carvão ativado,

sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, e também por elementos de baixo custo como derivados de celulose torna possível a remoção de corantes em efluentes industriais, tornando viável seu despejo (FERNANDES; CUNHA; CRAVEIRO, 2010).

O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado. A alta capacidade de adsorção do carvão ativado está associada à elevada área superficial e a estrutura dos poros. Além dessas características físicas, a capacidade de adsorção é dependente da fonte de matéria orgânica empregada para produção do carvão ativo bem como às condições experimentais empregadas no processo de ativação (PAVAN et al., 2008). Porém, possui alto custo sendo este um dos fatores pelos quais vêm sendo estudados outros adsorventes para a sua substituição (YAGUB et al., 2014).

O custo é um parâmetro importante para comparar os materiais adsorventes a serem utilizados, em geral, um adsorvente que pode ser considerado de baixo custo requer pouco processamento, é abundante na natureza ou de rápida renovação ou é um subproduto de outra indústria (BAILEY et al., 1999).

3.3.1 Biopolímeros

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo o qual leva milhares de anos para se formar. Estes são altamente valorizados por serem renováveis e biodegradáveis. Durante os últimos anos os polímeros biodegradáveis que são derivados de recursos renováveis despertaram interesses para servir de substitutos dos derivados do petróleo (ZHANG et al., 2018).

Alguns fatores ambientais e socioeconômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são: os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e aumento do seu preço.

A celulose é o biopolímero mais abundante do mundo e apresenta uma grande variabilidade química devido a presença de diversos grupos hidroxilas (BEZERRA, 2016).

3.3.1.1 Celulose Bacteriana

A fonte natural de celulose mais explorada comercialmente é a madeira, devido sua grande disponibilidade que atende as demandas da indústria do papel. Porém, a celulose também é sintetizada por organismos incluindo algumas bactérias, fungos, a maioria das algas e alguns animais (BROWN JR; SAXENA; KUDLICKA, 1996). A CB é um polímero que consiste de moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas β -(1-4), celulose é o mais abundante recurso renovável na Terra produzido por um conjunto diversificado de organismos (DAYAL; CATCHMARK, 2016).

De acordo com Brown (1886) o primeiro relato de produção de celulose por bactérias ocorreu através da fermentação de vinagre em que foi verificada uma superfície gelatinosa se formando, essa bactéria foi denominada *Acetobacter xylinum*, e atualmente é denominada *Komagataeibacter hansenii*. Estas são bactérias não patogênicas e Gram-negativas. A celulose produzida pela *K. hansenii* é de pureza excepcionalmente alta e se assemelha, devido a sua estrutura cristalina e largura média microfibrilar, a de celulose produzida por plantas e algas.

A CB é de interesse comercial por diversas razões (ROSS; MAYER; BENZIMAN, 1991). Este biopolímero tornou-se um dos mais utilizados devido às suas fascinantes propriedades físicas e estruturais e sua biocompatibilidade. Estas propriedades surgem das interações múltiplas da ligação do hidrogênio que resultam em um polímero semicristalino contendo regiões cristalinas altamente estruturadas, que formam materiais com alta resistência a tração, porosidade elevada e capacidade de adsorção de líquidos. As pesquisas mostram diversas aplicações da celulose na última década e dentre essas tem se mostrado uma ótima alternativa para adsorção nos dias de hoje pois é uma matéria prima natural e renovável mais prontamente disponível (ISIK; SARDON; MECERREYES, 2014; NAGARAJ; SADASIVUNI; RAJAN, 2017).

3.4 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil, incluindo confecções e vestuário, tem grande importância na economia brasileira, por ser um forte gerador de empregos, com grande volume de produção e exportações crescentes. Contudo, o setor viveu e ainda vive um processo de mudança. Com a liberação comercial que trouxe a globalização do mercado doméstico, o setor sofreu um choque estrutural, além disso, o Brasil vive uma invasão de produtos

importados asiáticos, que apresentam um percentual de crescimento constante até o momento atual (FUJITA; JORENTE, 2015).

Apesar disso, atualmente de acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções (2017), esse setor é grande influenciador para a economia do país, com 29 mil empresas em todo o país (formais). Atualmente o Brasil está entre os dez maiores mercados de indústria têxtil mundial, sendo o segundo maior produtor e o terceiro maior consumidor de denim do mundo. Os setores de confecções e da indústria têxtil também exercem expressiva participação no Produto Interno Bruto (PIB) nacional, cerca de 3,5% do PIB total do país.

3.4.1 Indústria Têxtil de Santa Catarina

Segundo Amorim (2003), o setor têxtil em Santa Catarina, começou a se desenvolver juntamente com a imigração Alemã no estado. Em meados do século XIX, esses imigrantes se estabeleceram distantes dos grandes centros produtores e a partir da acumulação baseada na pequena produção agrícola mercantil, conseguiram iniciar a instalação de pequenas manufaturas, empregando o trabalho familiar e contando com o apoio, para a aquisição de máquinas e equipamentos, de amigos e parentes que haviam permanecido nas regiões germânicas de origem. No entanto, enfrentavam dificuldades relativas a sua situação periférica, dificuldade de acesso aos mercados consumidores, escassez de crédito e pouca influência política nacional. Por consequência, se desenvolveram no estado as pequenas regiões autossuficientes, destacando-se a região de Blumenau e também a região do sul do estado (PIMENTA, 2011). Atualmente, segundo dados do Governo do Estado de Santa Catarina, o estado é o segundo polo têxtil e de vestuário do Brasil.

Em Araranguá, município localizado no sul do estado de Santa Catarina, a participação da indústria é de extrema importância para o PIB do município, representando a segunda maior atividade que mais contribui para o PIB. Segundo dados da Prefeitura Municipal de Araranguá, o setor têxtil que abrange indústrias de lavanderia e confecções é altamente próspero (ARARANGUÁ, 2010).

3.4.2 Uso da água na indústria têxtil

A água é utilizada na indústria têxtil, como meio de dissolução aos produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção dos excessos daqueles produtos considerados indesejáveis para o fio ou para o tecido. De acordo com Harrelkas et al. (2009), a quantidade de água utilizada nesta atividade é de aproximadamente 117 a 150 litros por quilo de tecido produzido na indústria, sendo que 80% deste volume é descartado como efluente e apenas 12% do total compõe as perdas por evaporação. Assim, a contaminação dos corpos de água e o consequente comprometimento destes é inevitável. Dessa maneira, é imprescindível o desenvolvimento de estratégias eficientes e de baixo custo com o intuito de minimizar a toxicidade deste tipo de efluente.

O consumo de água nos processos industriais tende a ser crescente. Em virtude do aumento populacional e da mudança do estilo de vida das pessoas, sendo fundamental que nos processos produtivos sejam implantadas intervenções concretas relativas à gestão da água, pois, para que a crise hídrica possa ser controlada, tem de haver uma compatibilização entre a disponibilidade hídrica e as demandas atuais e futuras (ALEXANDRE et al., 2018).

3.4.3 Legislação Vigente

A Lei 6.938, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1981), conceitua a poluição como:

A degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) Afetem desfavoravelmente a biota;
- d) Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) Lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

A legislação brasileira, ainda vigente, de proteção aos recursos hídricos é bastante ampla. O principal instrumento é o Decreto nº 24.643, de 17 de julho de 1934 (Código de Águas), que em seus artigos 109/118, estabelece um sistema pelo qual aquele que “conspurcar ou contaminar as águas que não consome em prejuízo de terceiros” deve arcar com o ressarcimentos dos prejuízos e com os custos de recuperação da qualidade

das águas, ou seja, compete ao poluidor a recomposição da biota agredida e se o dano ambiental tenha sido provocado por um comportamento criminalmente reprovável o poluidor deve responder pelos seus atos perante o juízo do crime (ANTUNES, 2016).

Segundo a Resolução Federal nº 357 de 17.03.05 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e complementados pela Resolução nº 430 de 13.05.2011, para realização de análises de contaminação dos efluentes industriais alguns parâmetros principais são analisados, tendo referências para análise da qualidade da água as características: vazão, DQO, DBO, SS, pH e temperatura. Tendo controlado esses parâmetros os impactos ao meio ambiente do processo de beneficiamento são reduzidos. (ANTUNES, 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

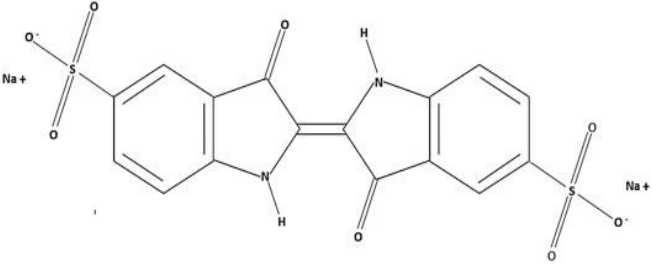
Neste capítulo será apresentado a metodologia experimental e os materiais utilizados no processo de adsorção do Indigo Carmine. Também serão relatados os métodos utilizados para a determinação das isothermas, cinética e parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante IC. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Bioquímicos e Biotecnológicos (PROBBIOTEC) – UFSC Araranguá.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Indigo Carmine

O corante utilizado para realizar os experimentos de adsorção foi o Indigo Carmine (IC - 73015) da marca NEON Comercial. No Quadro 2 estão descritas algumas das suas principais propriedades. Preparou-se soluções aquosas nas seguintes concentrações 5, 10, 15, 20 e 15 mg/L utilizando o corante sintético IC.

Quadro 2 - Propriedades do IC

Propriedade	Indigo Carmine
Fórmula Molecular	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Peso Molecular	466,36 g/mol
Solubilidade em água	10 g/L (298 K)
Estrutura Molecular	

Fonte: Adaptado de PUBCHEM (2018)

4.1.2 Produção de CB utilizada como adsorvente

Para o preparo da celulose bacteriana foi empregada a bactéria *K. hansenii*, linhagem ATCC 23769. O meio de cultivo para crescimento e biossíntese da CB continha: peptona 5 g/L, extrato de levedura 5g/L, ácido cítrico 1,15g/L, $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ 0,2 g/L, glicose 20 g/L. 100 mL do meio foram distribuídos em frascos de erlenmyer de 500mL, fechados com tampão de algodão e recobertos com papel alumínio.

Após esse processo, os frascos foram esterilizados em autoclave a 121 °C, 1 atm durante 20 minutos. Com os frascos resfriados à temperatura ambiente, 5 mL de uma suspensão bacteriana contendo a bactéria *K. hansenii* foi inoculada ao meio de cultivo. Os frascos foram mantidos devidamente fechados com tampões de algodão e cobertos com papel alumínio, conforme mostrado na Figura 2. Em seguida o cultivo permaneceu em condições estáticas por duas semanas à temperatura de 25°C.

Figura 2 - Meio de cultivo da bactéria *K. hansenii* após inoculação



Fonte: Autora

4.1.3 Separação e purificação da CB

Para a purificação da CB, as membranas foram retiradas do meio de cultura, e lavadas abundantemente com água filtrada. Posteriormente foi adicionada uma solução de NaOH 0,1 M e levada para aquecimento na autoclave a 90°C durante 1 hora, para remover as células bacterianas e outras impurezas. Após o tratamento alcalino as membranas foram novamente lavadas abundantemente com água destilada até a obtenção de um pH neutro.

Figura 3 – Membrana de CB após purificação



Fonte: Autora

As membranas de CB foram processadas em um mixer para obtenção de uma suspensão homogênea. Esta pasta foi utilizada para o processo de adsorção como o adsorvente.

4.1.4 Caracterização da membrana de CB

4.1.4.1 Determinação da dosagem de CB em suspensão

Foram retirados 30 mL da suspensão de celulose e distribuídos em 3 tubos de ensaio previamente secos e pesados, a dosagem de CB utilizada para cada teste de 10 mL de suspensão foi de 0,0082 g/mL

4.1.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível obter a microfotografia da estrutura física das amostras de CB. Este ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica - LCME da UFSC, utilizando um

microscópio eletrônico de varredura, equipado com EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X).

4.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO

4.2.1 Preparação da CB para adsorção

Para realização desta etapa 2 mL da suspensão de CB foram dispostos em tubos de 15 mL de volume total e ajustados até um volume de 10 mL com a solução simulada do IC.

4.2.2 Preparação das soluções do corante IC

A partir de uma solução 1000 mg/L do respectivo corante, foram preparadas diferentes concentrações, sendo elas: 5 mg/L, 15 mg/L e 25 mg/L. Conforme Figura 4:

Figura 4 - Concentrações do IC



Fonte: Autora

As diferentes concentrações foram adicionadas aos tubos contendo 2 mL de suspensão de CB, e levadas a um agitador multifuncional da marca MARQLABOR com uma velocidade aproximadamente de 120 rpm a uma temperatura de 25°C controlada numa incubadora da marca Nova ética modelo 430-RD durante três diferentes tempos: 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Verificou-se pH 6,0 nas amostras. Após cada período, os tubos foram centrifugados em centrífuga da marca Excelsa II modelo 206-BL (FANEM) durante 10 min a 3500 rpm e a absorbância do sobrenadante foi lida em espectrofotômetro digital modelo GTA-96 da marca Global Trade technology, com um comprimento de onda de 610 nm. A Figura 5 mostra o teste de adsorção no agitador multifuncional.

Figura 5 - Disposição dos tubos para adsorção no agitador



Fonte: Autora

4.3 PARÂMETROS DE ANÁLISE

4.3.1 Determinação da capacidade de adsorção (q) do IC na celulose bacteriana

Segundo Arenas et al. (2017) para determinação da quantidade de corante adsorvido em miligramas por grama de adsorvente em um dado tempo t , é necessário a concentração inicial do IC (C_0 em mg/L), a concentração após o teste de adsorção (C_e em mg/L), a massa de adsorvente utilizado (g) e o volume total da amostra V (L). Estes resultados foram calculados por meio da Equação 1 indicada a seguir:

$$q = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \cdot V \quad (1)$$

A porcentagem de remoção do IC (Y) foi determinada pela Equação 2 em que C_o e C_e são determinados em mg/L.

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

4.3.2 Cinética de adsorção

Para dimensionar um sistema de tratamento de poluentes da indústria têxtil e determinar a velocidade com que o soluto é removido da solução, ou seja, o tempo para que o adsorvato consiga acumular-se na superfície do adsorvente, dados como taxa de remoção é imprescindível nesta análise (HO; MCKAY, 1998). Para estudos da cinética de adsorção de corantes o modelo de pseudo-segunda ordem é o modelo que mais adequa-se neste tipo de processo, portanto neste estudo verificou-se se este modelo descreve a taxa de remoção do IC na CB.

4.3.2.1 Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é expresso por:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

De acordo com Anirudhan e Radhakrishnan (2008) q_e indica a quantidade adsorvida do corante assim que o equilíbrio é estabelecido, em mg/g; k_2 é uma constante de velocidade (g/(mg.min)) e o tempo t (min). A taxa de adsorção inicial, h (mg/g.min), é definida pela Equação 4:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

4.3.3 Isotermas de Adsorção

Para a realização das isotermas de adsorção foram utilizadas cinco diferentes concentrações de IC: 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L e 25 mg/L, preparadas a partir de uma concentração mãe de 1000 mg/L. A quantidade de adsorvente permaneceu fixa com uma dose de 0,00082 g/mL.

Os tubos contendo cada uma das concentrações ficaram sob agitação no agitador multifuncional e os testes foram realizados em três temperaturas diferentes: 303, 313 e 323 K. Os ensaios foram realizados em triplicata. Após os 30 min, em cada temperatura os tubos foram centrifugados durante 10 min a 3500 rpm e as amostras lidas em espectrofotômetro a 610 nm.

As isotermas de adsorção descrevem como o adsorvato interage com o adsorvente. Segundo Arenas et al. (2017) a análise matemática destes dados foram feitas a partir do modelo teórico das isotermas de Langmuir e Freundlich.

4.3.3.1 Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de corante, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (DOTTO et al., 2011). O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação 5:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (5)$$

As constantes $q_{m\acute{a}x}$ e k_L são características da equação de Langmuir e são determinadas da expressão linear representada pela Equação 6:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (6)$$

Na qual C_e é a concentração do adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/L), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/g) e $q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) e k_L (L/mg) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

As isotermas foram determinadas com auxílio do programa Excel, onde graficou-se C_e em função de q_e . A equação da reta obtida apresenta o coeficiente angular correspondente a $1/q_{m\acute{a}x}$ e coeficiente linear correspondente a $1/q_{m\acute{a}x}k_L$.

4.3.3.2 Isoterma de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich é usado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas. O modelo é representado pela seguinte Equação 7:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (7)$$

O modelo de Freundlich assume que C_e é a concentração do adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/L), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/g) enquanto K_f e n são as constantes de Freundlich indicando capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de K_f e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\ln q_e$ vs $\ln C_e$ (ANIRUDHAN; RADHAKRISHNAN, 2007). A Equação 8 mostra a forma linear da isoterma de Freundlich.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

4.3.4 Parâmetros Termodinâmicos

Segundo Anirudhan e Radhakrishnan (2007) os parâmetros termodinâmicos de adsorção são descritos conforme as Equações 9, 10 e 11:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (10)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

Onde K_c é a constante aparente de equilíbrio, C_a é a concentração do IC adsorvido no adsorvente (mg/L) e C_e é a concentração na solução no equilíbrio (mg/L).

A energia livre de Gibbs é representada por (ΔG) em J/mol, R é a constante universal dos gases 8,314 J/mol.K. A entropia do sistema é representada por (ΔS) em J/mol.K e (ΔH) é a mudança de entalpia J/mol.

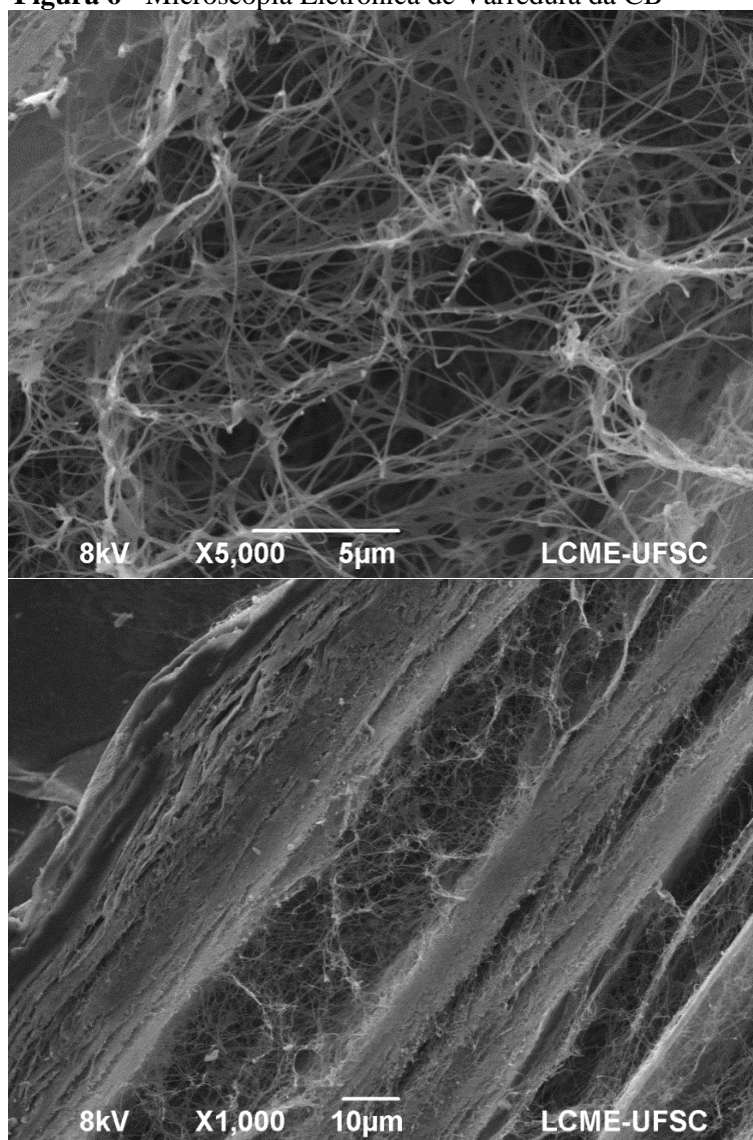
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do processo de adsorção.

5.1 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO ADSORVENTE

A microestrutura da CB na Figura 6, apresentou morfologia altamente porosa, com alta razão de aspecto diâmetro - comprimento (D/L). Estudos indicam que essa porosidade da celulose consiste numa rede interconectada de microfibrilas de celulose e feixes de microfibrilas (CASABURI et al., 2018) apresentando igualmente baixa densidade e uma grande superfície reativa de grupos laterais -OH que facilitam a adsorção de espécies químicas.

Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura da CB

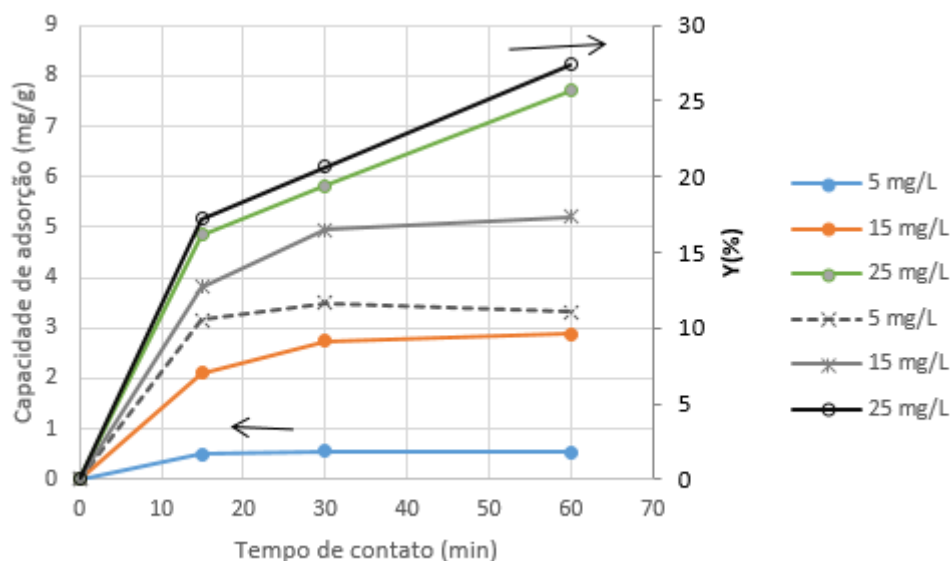


Fonte: Recouvreux (2018)

5.2 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO IC NA ADSORÇÃO

Na Figura 7, apresenta-se o efeito do tempo de contato e da concentração inicial do IC na porcentagem de remoção (Y%) e na capacidade de adsorção da celulose q (mg/g).

Figura 7 - Efeito da concentração inicial do IC na adsorção e na capacidade de adsorção da CB



Fonte: Autora

Pode observar-se que a adsorção acontece nos primeiros 15 minutos de contato atingindo-se o equilíbrio praticamente aos 30 minutos de incubação para as diferentes concentrações (5, 15 e 25 mg/L). Este fato pode ser explicado pelo grande número de locais disponíveis para adsorção, apesar da concentração de CB utilizada para cada teste ter sido pequena 0,00082 g/mL. Jiwalak et al. (2010) também observaram essa característica para a adsorção do IC sobre seda. Essa análise é importante para verificar a eficiência do processo para tratamento de efluentes. Quanto mais rápido ocorre a adsorção mais vantajoso será o processo.

Da mesma forma, também foi possível verificar que conforme se aumentou a concentração do adsorvato, a capacidade de adsorção da CB aumentou de 11,1 para 27,4 mg/g para as concentrações iniciais de 5 e 25 mg/L, respectivamente. Frequentemente este fenômeno é observado nos processos de adsorção, devido principalmente a utilização mais eficiente dos locais de adsorção, por haver uma maior força motriz devido ao gradiente de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Para a superfície inicial a qual não tem presença de pigmentos do IC, apesar da concentração de CB utilizada ter sido de 0,00082 g/mL, a probabilidade de aderência foi grande e, conseqüentemente, a adsorção prosseguiu com uma alta taxa.

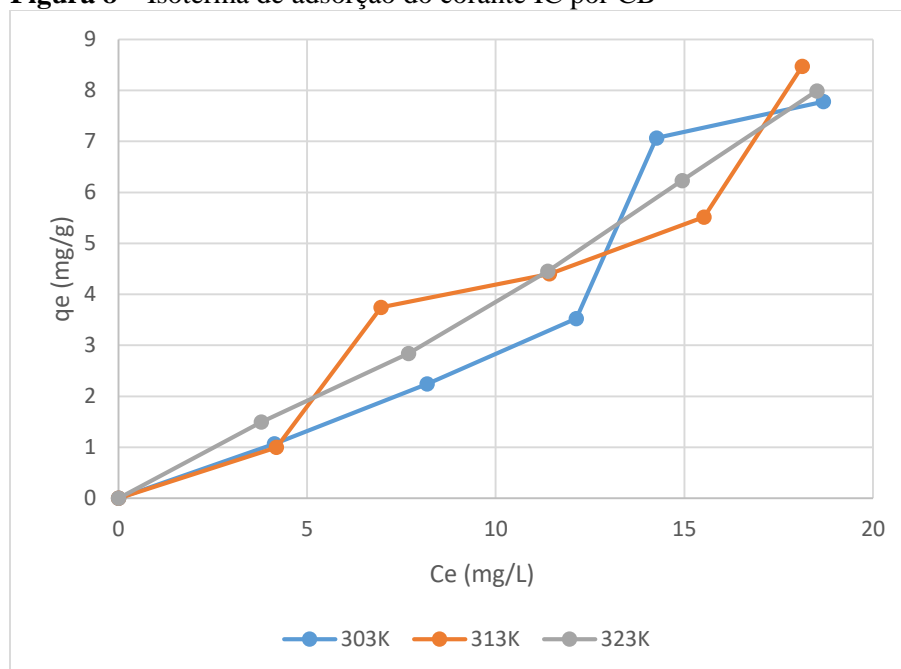
Estudos mostram que a alta concentração inicial resulta em uma maior interação entre as moléculas, o que atua como uma força motriz para transferir as moléculas do corante para o adsorvente (TOOR; JIN, 2012). Wagh e Shrivastava (2015) também

verificaram que aumentando a concentração de IC de 20 mg/L para 40 mg/L a porcentagem de remoção do carvão ativado de celulose de madeira aumentou em 92%. Portanto a porcentagem de adsorção é altamente dependente da concentração inicial de adsorvato.

5.3 EFEITO DA TEMPERATURA

O processo de adsorção de corante foi analisado para as temperaturas de 303, 313 e 323 K os resultados podem ser observados na Figura 8:

Figura 8 – Isoterma de adsorção do corante IC por CB



Fonte: Autora

A capacidade de adsorção é afetada pela temperatura pois observa-se que esta aumentou aproximadamente de 7,7 para 8,5 (mg/L) principalmente com uma mudança na temperatura de 303 para 313 K na concentração inicial de IC de 25 mg/L.

Pode-se verificar que na temperatura de 323 K a isoterma apresentou forma aproximadamente linear devido a difusão, que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente é facilitado em maiores temperaturas, os íons de IC em maior movimento nessa temperatura aderiram-se mais rapidamente a superfície heterogênea da celulose.

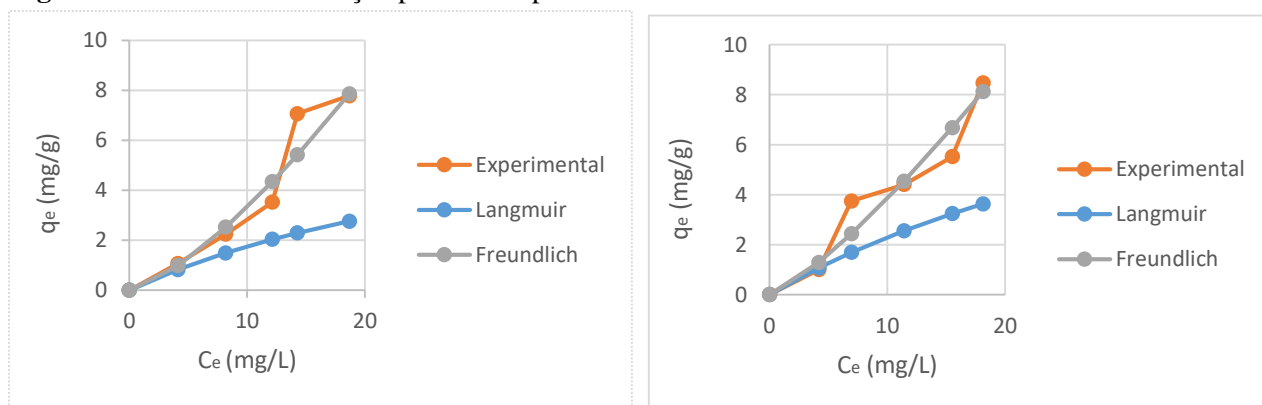
Normalmente, a adsorção é um processo que ocorre mais facilmente a baixas temperaturas. Seria esperado que um aumento na temperatura resultaria em uma diminuição na capacidade de adsorção do adsorvente. Porém o processo apresentou aspectos diferentes devido as características do adsorvente, resultado esse que também foi verificado no processo de adsorção do IC por casca de arroz (LAKSHMI et al., 2009) a qual possui uma superfície heterogênea com concentrações de celulose de aproximadamente 20%.

Segundo Gregg e Sing (1982), essas isotermas apresentam um comportamento do tipo H2 segundo a classificação da IUPAC à qual é associada a uma estrutura mais complexa e apresenta tamanho de poro e forma da superfície não tão bem definidas como foi encontrado na CB neste estudo.

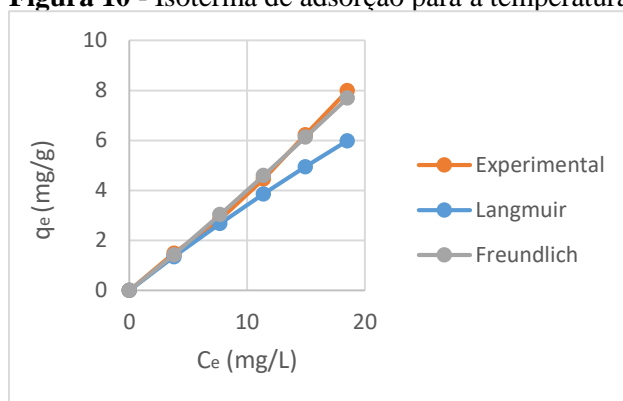
5.3.1 Isotermas de Adsorção

As Figuras 9 e 10 mostram os resultados para o estudo da isoterma de adsorção para as temperaturas de 303, 313 e 323 K. Os resultados foram avaliados para os modelos de Langmuir e Freundlich, e foram aplicados de acordo com as suas Equações de linearização apresentadas nos subcapítulos 4.3.3.1 e 4.3.3.2.

Figura 9 - Isoterma de adsorção para as temperaturas de 303 K e 313K



Fonte: Autora

Figura 10 - Isoterma de adsorção para a temperatura de 323 K

Fonte: Autora

Os parâmetros que foram retirados das análises para os dois modelos são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 - Parâmetros isotérmicos da adsorção do IC por CB

Langmuir			
T (K)	q _{máx} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
303	8,1900	0,0272	0,6997
313	12,936	0,0215	0,2437
323	50,505	0,0072	0,5821
Freundlich			
T (K)	K _f ((mg/g)/(mg/L) ^{1/n})	1/n _f	R ²
303	0,1402	1,3750	0,9508
313	0,2115	1,2589	0,8887
323	0,3493	1,0596	0,9950

Fonte: Autora

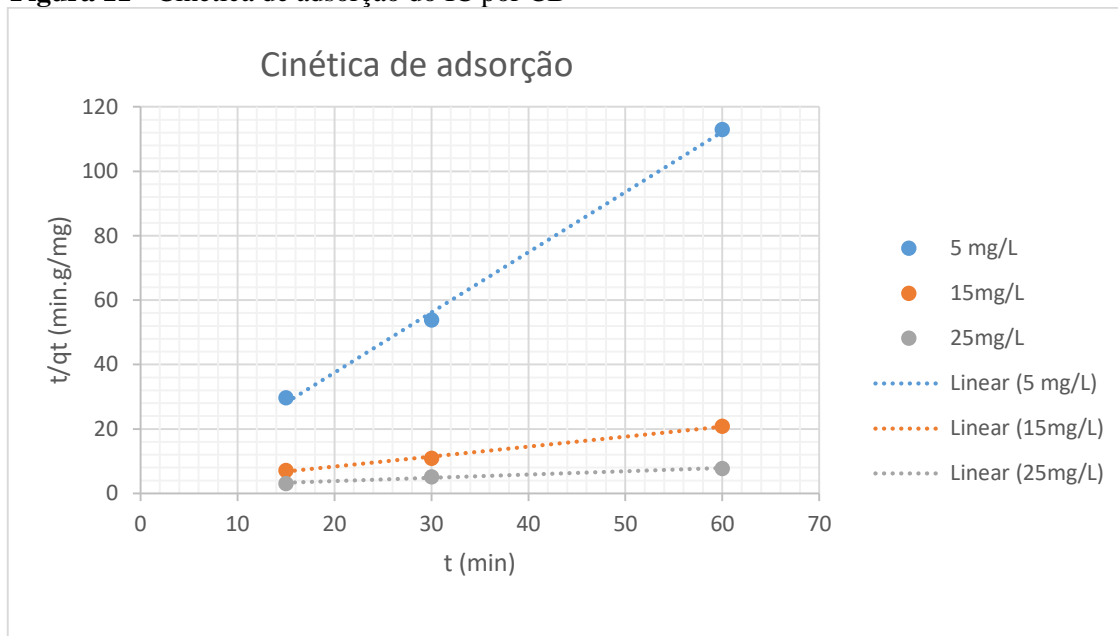
Para verificar os resultados obtidos a partir da expressão linear, foram feitos os cálculos a partir dos modelos não linearizados. O modelo de Freundlich, tanto na forma linear quanto na não-linear, fornece um melhor ajuste aos dados experimentais. Observa-se de acordo com os gráficos e aos valores dos coeficientes de correlação, R² (> 0,98), a melhor adequação ao modelo de Freundlich. Os valores dão uma boa indicação da adequação dos dados experimentais ao modelo proposto para todas as temperaturas. Quanto maior for o valor de K_F, maior será a capacidade de adsorção do adsorvente. Os

mesmo parâmetros foram analisados por Silva (2010) que avaliou a adsorção de corante azul têxtil para pseudocaule da bananeira e obteve o melhor ajuste ao modelo de Freundlich devido as características da superfície do adsorvente.

Lakshmi et al. (2009) avaliaram o processo de adsorção do IC em cinza de casca de arroz utilizando pH 5,5 e também encontraram que o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste devido à heterogeneidade do adsorvente, para a remoção de bentonita esse resultado também repetiu-se devido ao caráter heterogêneo da cinza da casca de arroz (TOOR; JIN, 2012). Esses resultados são compatíveis com a micrografia apresentada na Figura 6 que sugerem então uma aplicabilidade do modelo de Freundlich no processo de adsorção de IC à CB.

5.4 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Observa-se que a Figura 11, a qual descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a adsorção do IC por CB, apresentou uma relação linear com coeficientes R^2 perto da unidade para todas as concentrações iniciais, o que significa que esse modelo foi o mais adequado para descrever tal processo de adsorção. A inclinação e a intercepção de (t/qt) versus t foram usadas para calcular as constante do modelo que considera que a reação de adsorção acontece dentro da superfície do adsorvente o qual é a etapa que controla o processo. O mecanismo de adsorção de pseudo-segunda ordem é predominante no processo de adsorção do IC (WAGH; SHRIVASTAVA, 2015).

Figura 11 - Cinética de adsorção do IC por CB

Fonte: Autora

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda ordem podem ser verificados na Tabela 2:

Tabela 2 - Modelo cinético de adsorção do IC na CB

Modelo pseudo-segunda ordem				
Co (mg/L)	q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)	h (mg/g.min)	R ²
5	0,5353	22,0200	6,3091	0,9977
15	3,2383	0,0443	0,4649	0,9966
25	9,8425	0,0057	0,5582	0,9851

Fonte: Autora

Verifica-se que a taxa constante de adsorção K_2 decresce de 22,02 a 0,0057 (g/mg.min) conforme aumento da concentração inicial provavelmente devido as interações entre o adsorvato-adsorvato as quais aumentam na presença de maior concentração do IC. Este fato também foi observado por Anirudhan e Radhakrishnan (2008) no qual há competição entre os sítios ativos. Da mesma forma se observou que a

velocidade inicial de adsorção (h) diminui com o aumento da concentração de 6,31 para 0,56 (mg/g.min).

De outra forma, a capacidade de adsorção (q_e) passou de 0,5353 para 9,8425 (mg/g) comprovando que houve uma maior disponibilidade de sítios ativos na celulose para o processo de adsorção. Portanto, esses resultados refletem na natureza heterogênea da celulose bacteriana fato esse que também ocorre com a celulose presente na casca do arroz (CHOWDHURY et al., 2011).

5.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de IC na celulose bacteriana. Encontrou-se que para as condições testadas os valores da energia de Gibbs (ΔG) foram positivos indicando que o processo de adsorção é um processo que acontece de forma não espontânea e precisa de um aumento da temperatura já que com o aumento da temperatura a porcentagem de remoção do IC foi favorecido e os valores da energia de Gibbs diminuíram de 3,8 para 2,7 kJ/mol com o aumento de 10 K na temperatura.

O favorecimento devido ao aumento da temperatura foi provavelmente ocasionado por uma maior difusão do adsorvato entre a interação adsorvato e adsorvente. Este efeito também foi observado na adsorção de IC por quitina devido a estrutura molecular desse adsorvente (PRADO et al., 2004).

Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do IC por CB

T (K)	ΔG_{adsk} (kJ/mol)	ΔH_{ads} (kJ/mol)	ΔS_{ads} (kJ/mol.K)	R^2
303	3,7768			
313	3,3258	-20,1930	0,0540	0,9933
323	2,6912			

Fonte: Autora

A celulose bacteriana possui propriedades de natureza físico - química (ESA; TASIRIN; RAHMAN, 2014). O valor negativo de entalpia (ΔH) indicam natureza

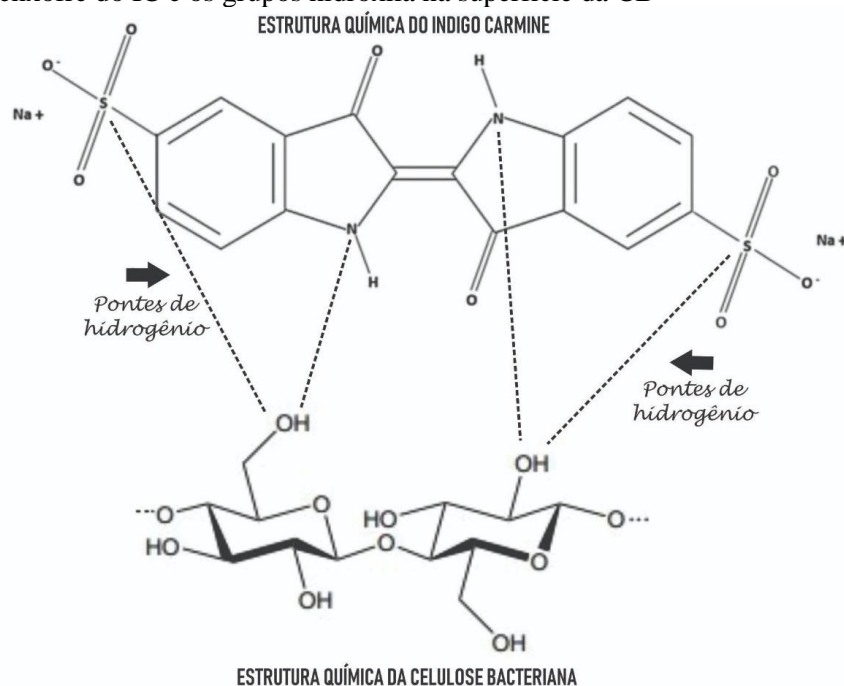
exotérmica do processo, esse efeito também foi observado por Piccin, Dotto e Pinto (2011), o que caracteriza uma maior afinidade com o processo de difusão química.

Os valores positivos para entropia (ΔS) mostrou uma alta afinidade do material para as moléculas de corante e uma desordem na interface adsorvente/adsorvato durante o processo de adsorção (BESSAHA; BOURAADA; DEMÉNORVAL, 2017). O que indica que a CB apresenta afinidade para esse processo.

5.6 MECANISMO DE ADSORÇÃO

Com os dados obtidos neste trabalho seria necessário uma análise maior, por exemplo, com uma análise de espectroscopia no infravermelho, porém, intuitivamente pode-se indicar que os principais mecanismos que influenciam na adsorção do IC pela celulose bacteriana consistem na migração do IC da solução para o adsorvente pela diferença de concentração do IC seguido da difusão do IC dentro da superfície da celulose devido a presença de grupos funcionais $-OH$ nesta superfície os quais podem estabelecer pontes de hidrogênio com as moléculas de oxigênio, enxofre e nitrogênio presentes na estrutura química do IC, conforme apresentado na Figura 12:

Figura 12 - Representação esquemática da ligação de hidrogênio entre átomos de nitrogênio e enxofre do IC e os grupos hidroxila na superfície da CB



6 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstra a potencial aplicação da CB para remoção do IC contido em efluentes industriais. A celulose se mostrou como uma solução viável para a remoção, apesar de ser utilizado uma pequena concentração de celulose para os testes, encontrou-se que a celulose conseguiu adsorver o IC nos primeiros 15 minutos e que a partir de uma concentração inicial de 25mg/L, aproximadamente 30% desta substância foi adsorvida, este material pode ser considerado como um potencial adsorvente para a remoção do IC, sendo um abundante recurso renovável produzido por bactérias.

Foi verificado também que quanto maior a concentração do adsorvato maior é a porcentagem de remoção, devido as características porosas da celulose. Além disso, a temperatura da solução mostrou um efeito positivo no processo de adsorção, pois com o aumento da temperatura a capacidade de adsorção também aumentou.

A partir do estudo das isotermas de adsorção encontrou-se que o modelo de Freundlich mostrou-se o mais adequado para descrever a adsorção do IC na celulose bacteriana devido a característica porosa e heterogênea do adsorvente.

A adsorção do IC por celulose bacteriana seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem devido a heterogeneidade da CB.

Os dados dos estudos termodinâmicos mostraram que os valores de energia de Gibbs (ΔG) são indicativos de que a natureza do processo de adsorção do IC é não espontânea, precisa de entrada de energia para ocorrer, os valores de entalpia (ΔH) indicaram que o processo é exotérmico, ou seja, a energia final foi menor devido ao processo apresentar características difusivas e sua entropia (ΔS) favoreceu o processo pois houve uma maior desordem entre as moléculas.

O uso da CB como adsorvente ajudaria a reduzir o uso de adsorventes mais caros e não biodegradáveis.

TREATMENT OF RESIDUAL WATERS OF THE TEXTILE INDUSTRY USING BACTERIAL CELLULOSE

ABSTRACT

The textile industry uses a large amount of water during the processes of product processing. Dyes are widely used and the industrial effluents that are dumped have a high contamination load, which can cause not only visual pollution but mutagenic processes and interference in natural photosynthetic processes. Adsorption is one of the techniques that has been used successfully. Due to the high cost of some conventional adsorbents, researches seek the use of alternative adsorbents, such as bacterial cellulose. This paper has as its objective to analyze the removal of Indigo Carmine dye (IC) using bacterial cellulose. The experimental methodology of the study consisted in performing batch tests to verify the adsorption capacity of bacterial cellulose (BC). Adsorption kinetics and thermodynamics of the adsorption were performed using an adsorbent concentration of 0.00082 g/mL varying the initial concentration of the IC (5, 15 and 25 mg/L) at a temperature of 298 K. In order to verify different thermodynamic parameters in the adsorption process the isotherms were carried out at different temperatures of 303, 313 and 323 K. The adsorption kinetic study showed that the results presented a better fit to the Pseudo-second order model due to the cellulose surface characteristics. The adsorption isotherms were adjusted to the Freundlich model and the thermodynamic parameters showed that the temperature increase favored the adsorption. The adsorption processes were exothermic in nature.

Keywords: Textile Industry. Adsorption. Indigo Carmine. Bacterial Cellulose.

REFERÊNCIAS

- AKAR, S. T.; AKAR, T.; ÇABUK, A. Decolorization of a textile dye, reactive red 198 (RR198), by *Aspergillus parasiticus* fungal biosorbent. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 26, n. 2, p. 399–405, 2009.
- AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927–935, 2000.
- ALEXANDRE, M. et al. Water footprint of the jeans processing industry in the Agreste of Pernambuco. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 3, n. 1, p. 61–68, 2018.
- AMORIM, E.R.A. **No limite da terceirização? terceirização e trabalho feminino na indústria de confecção**. 2003. 222 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Sociologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 4, p. 702–709, 2007.
- ANTUNES, P. de B. **Direito Ambiental**. 18 ed. São Paulo: Atlas, 2016.
- ARARANGUÁ. **Plano diretor municipal 2010**. Disponível em <<http://www.ararangua.net/>>. Acesso em: 10 mar. 2018.
- ARENAS, C. N. et al. Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA). **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, n. 21, p. 224-238, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÕES. **Perfil do setor**. Disponível em: < <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 12 mar. 2018.
- _____. **Página principal**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br>>. Acesso em: 12 mar. 2018.
- BAGTASH, M.; ZOLGHARNEIN, J. Crossed mixture-process design for optimization of simultaneous adsorption of Tartrazine and Indigo carmine dyes by cobalt hydroxide nanosorbent. **Journal of Chemometrics**, v. 32, n 3, p. 1–18, 2018.
- BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, 1999.
- BANAT, I. M. et al. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217-227, 1996.
- BESSAHA, H.; BOURAADA, M.; DEMÉNORVAL, L. C. Removal of indigo carmine and green bezanyl-F2B from water using calcined and uncalcined Zn/Al + Fe layered

double hydroxide. **Journal of water reuse and desalination**, v. 7, n. 2, p. 152–161, 2017.

BEZERRA, R. de. D. S. **Biopolímeros derivados da celulose para a aplicação na adsorção/dessorção do fármaco amitriptilina em meio aquoso**. 2016. Dissertação (Doutorado) - Programa de pós-graduação em biotecnologia, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. **Chemical engineering journal**, v. 157, n. 2–3, p. 277–296, 2010.

BORGES, J. M. et al. Estudo da cinética de adsorção de azul de metileno por palha de milho. **Anais do Sepei 2013- Seminário de pesquisa, extensão e inovação do IFSC**, n. 1, p. 1–4, 2013.

BRASIL. Lei n. 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e da outras providências. **Diário Oficial**, 2 set. 1981.

_____. Ministério do meio ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos. Agência Nacional de Águas. **Plano Nacional de Recursos Hídricos**. 383 p. Novembro. Brasília

BROWN, A. J. An acetic ferment which forms cellulose. **Journal of the Chemical Society**, v. 49, n. 545, p. 432–439, 1886.

BROWN JR, M.; SAXENA, I.; KUDLICKA, K. Cellulose biosynthesis in higher plants. **Trends in Plant Science**, v. 1, n. 5, p. 149–156, 1996.

CALIJURI, M. do C.; CUNHA, D. G. F. (Coord.). **Engenharia Ambiental**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

CARDOSO, J. C.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 96-102, 2010.

CASABURI, A. et al. Carboxymethyl cellulose with tailored degree of substitution obtained from bacterial cellulose. **Food Hydrocolloids**, v. 75, n. 17, p. 147–156, 2018.

CECHETTI, R. et al. Utilização de adsorventes alternativos de baixo custo para a remoção de corantes têxteis. **Anais do II Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica**. Toledo, 2010.

CHOWDHURY, S. et al. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 159–168, 2011.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dyes of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393, 2002.

DAYAL, M. S.; CATCHMARK, J. M. Mechanical and structural property analysis of bacterial cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 144, n. 6, p. 447–453, 2016.

DOTTO, L. G. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo E amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.

EL-MANSY, M. A. M. Quantum chemical studies on structural, vibrational, nonlinear optical properties and chemical reactivity of indigo carmine dye. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 183, n. 5, p. 284–290, 2017.

ESA, F.; TASIRIN, S. M.; RAHMAN, N. A. Overview of bacterial cellulose production and application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, n. 16 p. 113–119, 2014.

FANJUL-BOLADO, P. et al. Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 10, p. 3635-3642, 2008.

FERNANDES A. C. P.; CUNHA, D. V.; CRAVEIRO, I. P. **Tratamento de efluentes da indústria têxtil por adsorção em materiais de baixo custo**. 2010. Dissertação - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2010.

FUJITA, M.; JORENTE, M. J. V. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda palavra e periódico**, v. 8, n. 15, p. 153–174, 2015.

GAYLARDE, C. C.; BELLINASSO, M. de. L.; MANFIO, G. P. Biorremediação: Aspéctos Biológicos e Técnicos da Biorremediação de Xenobióticos. **Biociência e Desenvolvimento**, v.1, n. 34, p. 36–43, 2005.

GIORDANO, G. **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle de poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos**. 137 p, Niterói, Rio de Janeiro, 1999.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – Universidade do estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorção, Superfície e Porosidade**. Londres: Academic Press, 1982.

HARRELKAS, F. et al. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**, v. 235, n. 1, p. 330–339, 2009.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1, p. 30–36, 2002.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Canadian journal of chemical engineering**, v. 76, n. 4, p. 822–827, 1998.

ISIK, M.; SARDON, H.; MECERREYES, D. Ionic liquids and cellulose: Dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials. **International journal of molecular sciences**, v. 15, n. 7, p. 11922–11940, 2014.

JIWALAK, N. et al. Equilibrium and kinetic modeling of the adsorption of indigo carmine onto silk. **Fibers and Polymers**, v. 11, n. 4, p. 572–579, 2010.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LAKSHMI, U. R. et al. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 2, p. 710–720, 2009.

LIN, R.; ALLIS, C. D.; ELLEDGE, S. J. PAT1, an evolutionarily conserved acetyltransferase homologue, is required for multiple steps in the cell cycle. **Genes to Cells**, v. 1, n. 10, p. 923–942, 1996.

LUBIS, S.; MAULANA, I.; MASYITHAH. Synthesis and characterization OFtTiO₂/α-Fe₂O₃ composite using hematite from iron sand for photodegradation removal of dye. **Jurnal Natural**, v. 18, n. 2, p. 38–43, 2018.

MORAIS, L. C. P. **Tratamento de efluentes têxteis simulados usando técnicas de adsorção**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Ambiental, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1996.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.

NAGARAJ, A.; SADASIVUNI, K. K.; RAJAN, M. Investigation of lanthanum impregnated cellulose, derived from biomass, as an adsorbent for the removal of fluoride from drinking water. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. 46, p. 402–410, 2017.

PALMA-GOYES, R. E. et al. Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes. **Electrochimica Acta**, v. 140, n. 55, p. 427–433, 2014.

PAVAN, F. A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 703–712, 2008.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of fd&c red n° 40 binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, p. 295 - 304, 2011.

PIMENTA, M. de C. A. **Reestruturação produtiva e espaço regional no sul do brasil**. Disponível em:
<<http://observatoriogeograficoamericalatina.org.mx/egal8/Geografiasocioeconomica/Ge>

ografiaregional/03.pdf>. Acesso em: 17 maio. 2018.

PORTER, J. F.; MCKAY, G.; CHOY, K. H. The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 24, p. 5863–5885, 1999.

PORTO, A. E. B.; SCHOENHALS, M. Tratamento de efluentes, reúso de água e legislação aplicada em lavanderia têxtil industrial. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 10, n. 2, p. 68–80, 2013.

PRADO, A. G. S. et al. Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. **Journal of colloid and interface science**, v. 277, n. 1, p. 43–47, 2004.

PUBCHEM. **Indigo Carmine**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indigo_carmine>. Acesso em: 20 abr. 2018.

RECOUVREUX, D. de O. S. Micrografia da celulose bacteriana. **Acervo pessoal**, imagem cedida, 2018.

ROSS, P.; MAYER, R.; BENZIMAN, M. Cellulose Biosynthesis and Function in Bacteria. **Microbiological Reviews**, v. 55, n. 1, p. 35–58, 1991.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. Nova York: John Wiley & Sons, 1984.

SECUŁA, M. S.; CREŹESCU, I.; PETRESCU, S. An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 227–235, 2011.

SILVA, F. M. da. et al. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (musa sp). **Caderno de Pesquisa - UFMA**, v. 17, n. 3, p. 71-78, 2010.

SINTEX. **Indústria têxtil de Santa Catarina, perspectivas e desafios para o crescimento**. Disponível em: <http://www.sintex.org.br/arquivos/249_ap_sintex-2015_final.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2018.

SUBRAMANI, A. K. et al. Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon. **Materials Science**, v. 30, n. 1, p. 37-41, 2007.

TOOR, M.; JIN, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, n. 10, p. 79–88, 2012.

TOSATO JR, J. C.; HALASZ, M. R. T. Tratamento de efluentes têxteis utilizando processos físico-químicos e oxidativos avançados. **Anais do III International Workshop Advances in Cleaner Production**, p. 1–9, 2011.

WAGH, P. B.; SHRIVASTAVA, V. S. Removal of Indigo Carmine dye by using palm wood cellulose activated carbon in aqueous solution: a kinetic and equilibrium study.

International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science - IJLTEMAS, v. 4, n. 7, p. 106–114, 2015.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, n. 7, p. 172-184, 2014.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (Org.). **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZAOUAK, A.; NOOMEN, A.; JELASSI, H. Gamma-radiation induced decolorization and degradation on aqueous solutions of Indigo Carmine dye. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 317, n. 1, p. 37–44, 2018.

ZHANG, Y. et al. Biodegradable regenerated cellulose-dispersed composites with improved properties via a pickering emulsion process. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, n. 1, p. 86–92, 2018.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me dar o privilégio de estar concluindo este trabalho e estar do meu lado nos momentos mais difíceis me dando força ao longo dessa árdua caminhada até o fim da graduação.

Com muito carinho, dedico este trabalho aos meus pais Angelo Antonio Tonetto e Adelaine Maragno Tonetto, os quais me incentivaram a buscar de modo contínuo o caminho correto, por toda confiança depositada em mim e por me ajudarem a me tornar uma pessoa melhor a cada dia. Obrigada também as minhas queridas avós Maria e Adir pelas inúmeras orações e palavras de conforto. Por essa razão, gostaria de dedicar e reconhecer a vocês, minha imensa gratidão e o amor que sinto por vocês.

Agradeço ao meu namorado, Fernando Colonetti, pela paciência que teve comigo nos momentos de ausência e pelo apoio incondicional ao longo desse período, e também toda sua família, por serem minha segunda família, não medindo esforços para me agradar.

Agradeço à minha orientadora Professora Dr^a. Tatiana Pineda, pelas contribuições, pelo tempo e esforço despendido, às sugestões, aos materiais e pelas orientações que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Também agradeço à Professora Dr^a. Regina Vasconcellos Antônio pela sua atenção e, principalmente, por passar seu conhecimento para a realização desse trabalho.

Aos meus amigos por todo apoio prestado e a todos aqueles que indiretamente me ajudaram a passar por essa fase importante da minha vida, meus agradecimentos sinceros.