

Produção e avaliação cinética da Celulose Bacteriana na remoção do Corante Amarelo Reativo B2R

Cecilia Claudete Ricaczeski (UTFPR) ceciliaricaczeski@yahoo.com.br

Juliana M. T. de Abreu Pietrobelli (UTFPR) jpietrobelli@utfpr.edu.br

Resumo:

Neste trabalho foi realizada a produção e purificação da Celulose Bacteriana produzida pela *Gluconacetobacter hansenii* e avaliado o potencial de bioadsorção da Celulose Bacteriana seca, a partir da cinética de adsorção, para a remoção do Corante Reativo Amarelo B2R. Para este fim foram realizados testes preliminares (teste de influência do pH sob a banda de absorção do Corante Amarelo Reativo B2R, teste da influência do pH na bioadsorção pela celulose bacteriana, teste da influência da espessura da celulose bacteriana na bioadsorção) e teste cinético. O teste cinético foi realizado sob agitação constante de 150 rpm, temperatura de 30°C, sendo retiradas alíquotas da solução em intervalos de tempo pré-determinados de 0 a 48h. O equilíbrio foi atingido em 1440 minutos (24 horas), com um percentual de remoção de 91%. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi de pseudo-segunda ordem. Os resultados encontrados neste trabalho demonstram que a Celulose Bacteriana tem potencial para a remoção do Corante Amarelo Reativo B2R.

Palavras chave: Bioadsorção, Celulose Bacteriana, Amarelo Reativo B2R, Efluente têxtil.

Production and kinetic evaluation of Bacterial Cellulose in removal of B2R Reactive Yellow Dye

Abstract:

In this work the production and purification of Bacterial Cellulose was produced by *Gluconacetobacter hansenii* and the biosorption potential of the Dry Bacterial Cellulose was evaluated by the adsorption kinetics for the removal of the Yellow Reactive Dye B2R. For this purpose, preliminary tests, such as the pH influence under the absorption band of the Reactive Yellow Dye B2R, pH influence on biosorption by bacterial cellulose, and bacterial cellulose thickness influence on biosorption, and kinetic study were performed. The kinetic study was performed under constant stirring at 150 rpm and temperature of 30°C. Aliquots were withdrawn from the solution at predetermined time intervals from 0 to 48 hours. The equilibrium was reached in 1440 minutes (24 hours), with a removal percentage of 91%. The kinetic model that best fit the experimental data was pseudo-second order. The results found in this work demonstrate that Bacterial Cellulose has potential for the removal of B2R Reactive Yellow Dye.

Key-words: Biosorption, Bacterial cellulose, Reactive Yellow B2R, Textile Effluent.

1. Introdução

A indústria têxtil tem como um dos principais problemas a geração de grandes volumes de efluentes contaminados com corantes.

Dentre as várias classes de corantes existentes, destacam-se os reativos como os mais utilizados a nível mundial no tingimento de fibras têxteis (MATOS et.al,2013).

Ao ser lançado, sem o devido tratamento, o corante reativo pode acarretar vários problemas como a poluição visual (concentração de 1 ppm já é visível a olho nu) e alterações em ciclos biológicos (bloqueio da luz prejudicando os processos de fotossíntese), além de ser tóxico à vida aquática. Possui ainda baixa degradabilidade, elevada estabilidade, alta demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO) e sólidos totais dissolvidos (STD) (KUNZ et.al., 2002; HONORIO, 2013).

Dentre os processos de tratamento de efluentes têxteis, a adsorção com carvão ativado tem sido apontada como um dos mais adequados para a remoção de corante. O processo de adsorção consiste em um fenômeno de concentração de uma substância na superfície.

No entanto, uma alternativa a este processo é a biossorção, que consiste na ligação de um componente presente em fase líquida denominado adsorvato a uma fase sólida (biossorvente) de origem natural – biomassa (PIETROBELLI, 2012).

Estudos têm sido realizados com o objetivo de encontrar novos materiais biossorbentes que possam ser mais econômicos e eficazes para a remoção da cor de efluentes têxteis. Entre esses estão os resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de malte, espiga de milho, casca de arroz, casca de coco), material de origem biológica (bactérias, microalgas e fungos), vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas), argilas (bentonita e caulinita), entre outros como a quitina, quitosana e algodão (GEADA, 2006; SILVA FILHO et.al., 2013; ZANUTTO et. al. 2015).

Os biossorbentes de origem vegetal (casca, bagaço e sementes de vegetais) são constituídos basicamente por lignocelulose, composto por celulose, lignina e hemicelulose. Corantes reativos possuem boa fixação às fibras naturais celulósicas durante o processo de tingimento do tecido. Este princípio se aplica quando se deseja empregar materiais celulósicos para a remoção do corante (SILVA FILHO et.al., 2013).

No entanto, as plantas não são a única forma de se obter a celulose, ela pode ser produzida por processo fermentativo de algumas bactérias, como as dos gêneros *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Achromobacter*, *Azotobacter*, *Sarcina* e *Salmonella*. As bactérias do gênero *Gluconacetobacter* se destacam, pois são capazes de sintetizar a celulose em escala comercial (MACHADO et.al., 2014).

O biopolímero produzido por este micro-organismo possui características e propriedades como pureza química, processo de produção de baixo custo, capacidade de retenção de água, elevada porosidade, atóxico, biodegradável, entre outros (CALDEIRA, 2013).

Portanto, o intuito deste trabalho foi produzir a Celulose Bacteriana e avaliar seu potencial de biossorção na remoção do Corante Amarelo Reativo B2R.

2. Metodologia

2.1. Produção de celulose bacteriana

O meio de cultura utilizado no processo fermentativo foi o Caldo ALABAN (100 g L⁻¹ de sacarose, 5g L⁻¹ de fosfato ácido de potássio; 2,5 g L⁻¹ de extrato de levedura; 0,6 g L⁻¹ de sulfato de amônio e 0,2 g L⁻¹ de sulfato de magnésio heptahidratado) diluído em água destilada e esterilizado em autoclave (Phenix) a 121°C, por 20 minutos. Posteriormente, foi inoculado com 15% (v/v) do micro-organismo, em ambiente asséptico, e encubado em estufa bacteriológica (QUIMIS) a 30 ±2°C por 168 horas e mantido em cultivo estático (ALMEIDA, 2015).

2.2. Processamento de celulose bacteriana

Primeiramente a Celulose Bacteriana passou pelo processo de purificação, ocorrendo a destruição do micro-organismo a partir do aquecimento da Celulose Bacteriana até a fervura por 10 minutos, em seguida o filme de Celulose Bacteriana foi submetido a suscetíveis lavagens com água deionizada, com posterior tratamento em uma solução de hipoclorito 12% durante 24 horas, seguido de lavagens com água deionizada [4]. Após a purificação, as películas de celulose foram prensadas e secas em estufa (QUIMIS) com circulação de ar forçado a $45^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

2.3. Preparo das soluções e da curva de calibração

As soluções sintéticas de Corante Reativo B2R utilizado nos testes seguintes apresentam uma concentração de 75 mg L^{-1} . As soluções sintéticas foram preparadas em balões volumétricos, utilizando como solvente a água destilada.

Para a construção da curva de calibração foi preparada uma solução estoque de 100 mg L^{-1} . A partir da solução estoque do corante em água, realizaram-se as diluições com o balão volumétrico. As concentrações preparadas de corante Amarelo Reativo B2R foram de 12,5; 25; 50; 75 e 100 mg L^{-1} . Em seguida, foi realizada a leitura de absorvância para cada concentração em espectrofotômetro UV-Vis (Femto – modelo 800 XI), utilizando o comprimento de onda adotado por Zanutto (2016). A partir dos dados coletados, plotou-se um gráfico de concentração *versus* absorvância, no qual se obteve a equação da reta, determinando a concentração de corante nas soluções sintéticas, assim como as concentrações do corante após os ensaios de bioadsorção.

2.4. Testes preliminares

Os testes preliminares foram constituídos pelos testes da influência do pH sobre a banda de absorção do corante, do pH na bioadsorção pela celulose bacteriana e da espessura da celulose bacteriana na bioadsorção.

O teste da influência do pH sobre a banda de absorção do corante foi realizado em duplicata com o intuito de verificar a faixa de pH em que poderá sofrer mudanças na banda de absorção do corante quando em leitura no espectrofotômetro UV-Vis, essa alteração pode ocorrer devido a possíveis alterações na estrutura do corante. Foram utilizados 12 béqueres com 50 mL de solução de corante, com pHs ajustados individualmente de 1 a 12 e concentração de 75 mg L^{-1} . Posteriormente, foi realizada a varredura em espectrofotômetro UV-Vis (Femto – modelo 800 XI) com cada uma das 12 amostras para monitorar o valor do comprimento de onda de máxima adsorção do corante. Os valores de comprimento de onda específicos encontrados nesse teste foram utilizados nos experimentos posteriores.

Para o teste da influência do pH na bioadsorção pela celulose bacteriana, utilizaram-se os valores de pH 1 a 12. Em Erlenmeyer de 250 mL foi colocado 50 mL de solução do corante Amarelo Reativo B2R (75 mg L^{-1}) e 0,3 g de Celulose Bacteriana seca, já com o devido pH ajustado. A agitação foi mantida em torno de 150 rpm em incubadora orbital por 22 horas, sob temperatura de 30°C . Decorrido o tempo, separou-se o sobrenadante e realizou-se a leitura em espectrofotômetro UV-Vis. Os testes foram realizados em duplicata, averiguando o pH que apresentou melhor remoção de corante.

Para calcular a porcentagem de remoção do corante analisado utilizou-se a Equação (1).

$$\% \text{ Remoção} = 100 \left(\frac{\text{Abs}_i - \text{Abs}_f}{\text{Abs}_i} \right) \quad (1)$$

Em que:

Abs_i: absorvância inicial – solução-estoque;

Abs_f: absorvância final – sobrenadante.

No entanto, a quantidade de corante adsorvido no tempo t pode ser calculado através da Equação (2).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Em que:

q_t= Quantidade adsorvida em um instante qualquer (mg g⁻¹), C₀= Concentração inicial do corante na solução (mg L⁻¹), C_e= Concentração do corante no equilíbrio em um tempo qualquer (mg L⁻¹), V= Volume da solução (L) e m= Massa do adsorvente (g).

Para avaliar a influência da espessura da celulose bacteriana na biossorção foi realizado por meio da separação da Celulose Bacteriana Seca em quatro grupos, de acordo com sua espessura medida. Sendo: G1- Espessura entre 2-3 e 3-4 mm e sem delimitação de área; G2- Espessura entre 1-2 mm e sem delimitação de área; G3- Espessura 1-2 mm e com área de 2 cm²; e G4- Espessura de 0-1 mm e sem delimitação de área. Em Erlenmeyer de 250 ml adicionou-se 50 ml da solução de corante Amarelo Reativo B2R (75 mg L⁻¹) e 0,3 g de Celulose Bacteriana seca com as espessuras dos grupos G1, G2, G 3 e G 4. O pH utilizado foi definido pelo melhor resultado encontrado no teste anterior. O teste foi realizado em triplicata sob agitação de 150 rpm por 22 horas, em uma temperatura média de 30°C.

2.5. Teste cinético

Em Erlenmeyer de 250 mL, colocou-se 0,3 g da Celulose Bacteriana com espessura pré - definida e 50 mL da solução sintética de corante de 75 mg L⁻¹ com valor de pH ajustado conforme resultado do teste de influência do pH no item 2.4, eles foram mantidos sob agitação em incubadora *orbital* (Tecnal – modelo Te 420) a 150 rpm e 30°C. A análise foi realizada em triplicata.

As alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados de 0 a 48 horas (0, 0.08, 0.25, 0.5, 2, 4, 8, 9, 12, 14, 18, 24 e 48). Cada amostra foi retirada no tempo específico e lida sua absorvância em espectrofotômetro UV-Vis (Femto – modelo 800 XI). Ao final do teste cinético, os resultados foram ajustados e comparados de acordo com os modelos cinéticos.

3. Resultados e discussões

3.1. Produção e processamento de celulose bacteriana

As Figuras 1 (a, b e c) apresentam o crescimento do filme de Celulose Bacteriana.



Figura 1- Formação do filme 24 horas após a inoculação (a), filme 96 horas após a inoculação (b) e 162 horas após inoculação (c)

Nota-se que o filme de Celulose Bacteriana após o período de crescimento estipulado apresentou-se bastante espesso, no entanto após a secagem o filme diminui aproximadamente 90% de espessura.

Ao final do processo de purificação obteve-se a Celulose Bacteriana Seca, como pode ser observado na Figura 2.



Figura 2 - Celulose Bacteriana seca

3.2. Testes preliminares

Com os resultados obtidos no teste de influência do pH sobre a banda de absorção do corante observou-se que ocorreu deslocamento na banda de absorção quando o pH da solução estava entre 1 e 5, como pode ser observado na Tabela 1, a seguir.

pH	Comprimento de onda (nm)
1	440,7
2	430,6
3	419,2
4	415
5	411,6
6	411
7	411
8	411
9	411
10	411
11	411
12	411

Fonte: Autoria própria (2017)

Tabela 1 - Resultados do teste de influência de pH na banda de absorção

Considerando que ocorre um deslocamento na banda de absorção quando ocorre a mudança de pH do corante estudado, os testes seguintes tiveram suas absorbâncias lidas no comprimento de onda adequado conforme a Tabela 1.

3.3. Teste de influência do pH na bioadsorção

Com os resultados do teste de influência do pH na bioadsorção obteve-se o Gráfico 1 abaixo.

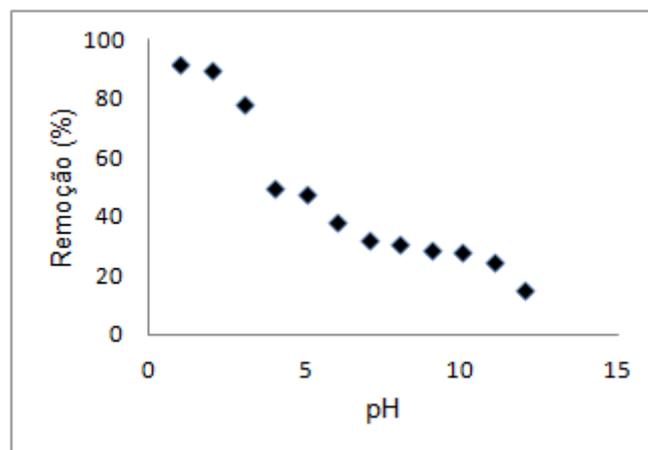


Gráfico 1- Influência do pH na remoção do Corante Reativo Amarelo B2R

Ao analisar os resultados obtidos, foi possível observar uma influência desta propriedade no processo. O meio com os pH 1 e 2 obtiveram os melhores resultados, enquanto as menores quantidades absorvidas foram para as soluções entre o pH 7 e 12. O pH influencia tanto a química da água quanto os sítios de ligação do corante na superfície do adsorvente. Os corantes reativos liberam ânions em solução. Uma eficiência maior em valores de pH baixos pode estar relacionada as cargas positivas na superfície do adsorvente e à atração eletrostática entre esses ânions carregados negativamente (DALL AGNOL, 2014).

3.4. Teste da influência da espessura da Celulose Bacteriana na bioadsorção

Ao analisar os resultados do teste da influência da espessura na bioadsorção observou-se que a espessura da Celulose Bacteriana seca influencia de forma significativa na remoção do

Corante Amarelo Reativo B2R.. A melhor remoção ocorreu com o grupo G1, com 92% de remoção do Corante Reativo B2R, já os Grupos G2, G3 e G4 obtiveram pouca remoção, com valores percentuais de 55%, 54% e 50% respectivamente.

3.5. Teste cinético

A quantidade do corante Amarelo Reativo B2R removido foi determinada segundo a Equação (1). No Gráfico 2, apresenta-se a porcentagem de remoção do corante versus o tempo.

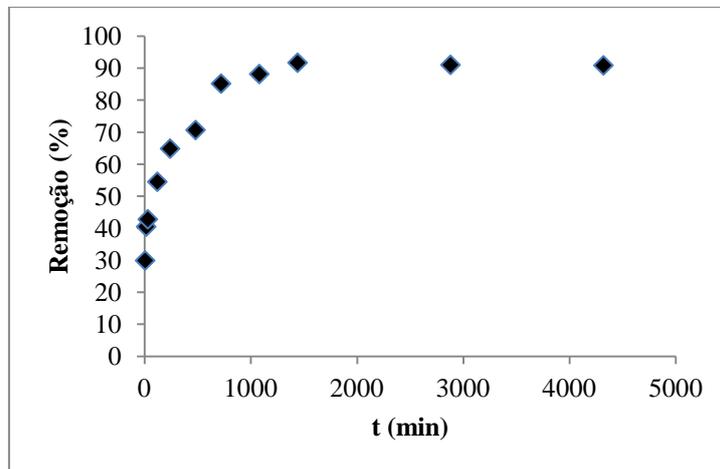


Gráfico 2 - Porcentagem de remoção do corante em função do tempo

Ao analisar o Gráfico 2, observa-se que a sorção foi rápida nos primeiros instantes, no qual se obteve uma remoção de 54% em 120 minutos. Após o período de rápida sorção, o processo ocorreu mais lentamente, atingindo o equilíbrio em 1440 minutos (24 horas), com um percentual de remoção de 91%.

O comportamento cinético observado pode ocorrer devido à quantidade de sítios ativos livres no início da adsorção, os quais ao longo do tempo vão criando forças de repulsão.

3.5.1. Cinética de adsorção

Ao utilizar a Celulose Bacteriana com a finalidade de avaliar a cinética de adsorção do corante como bioissorvente, testaram-se os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Esses modelos foram ajustados aos dados experimentais obtidos no estudo cinético e avaliados para verificar o que melhor descreve o processo. Desse modo, as equações lineares utilizados para os modelos cinéticos, bem como a coeficientes de correlação (R^2) gerados, encontram-se descritas na Tabela 2.

Modelos	Equação linear	Coefficiente de correlação R^2
Pseudo-Primeira Ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t$	0,740
Pseudo-Segunda Ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	0,999
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	0,954

Fonte: Propria autoria (2017)

Tabela 2- Coeficientes de correlação dos modelos cinéticos

Pela comparação dos coeficientes de correlação (R^2) presentes na Tabela 2, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o qual melhor se ajustou ao processo em estudo.

Conseqüentemente, sugere-se que no processo está envolvido um mecanismo de quimissorção, ou seja, forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada), na qual se formam ligações químicas entre as moléculas de adsorvato e adsorvente (SANTOS, 2013).

O Gráfico 3 representa o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados experimentais.

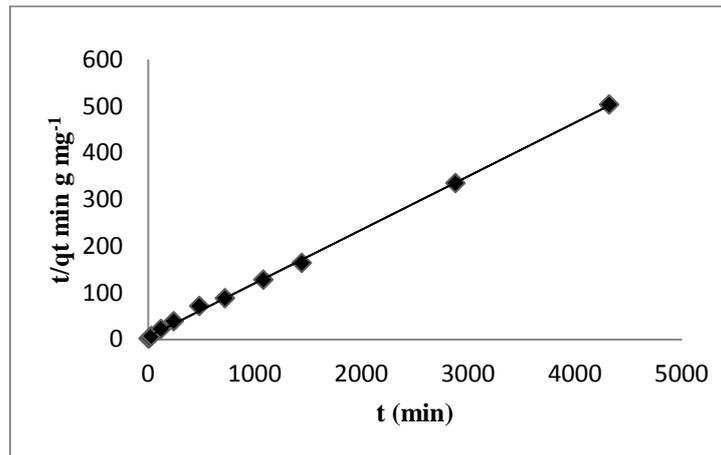


Gráfico 3 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais

Pode-se, também, averiguar que o q_{eq} estimado pelo modelo de pseudo-segunda ordem que foi de $6,11 \text{ mg g}^{-1}$ se aproximou mais ao q_{eq} obtido experimentalmente ($8,77 \text{ mg g}^{-1}$).

O sistema estudado atingiu o equilíbrio em 24 horas, com 91% de remoção do corante. No entanto, em 12 horas, 85% do corante já havia sido removido.

Os percentuais de remoção do corante amarelo reativo em que se utilizou a Celulose Bacteriana como bioadsorvente foi superior se comparado aos estudos realizados por Borba (2012) e Leichtweis (2013), com praticamente o mesmo tempo de equilíbrio.

4. Conclusão

No presente trabalho foi realizada a produção e avaliação do potencial da Celulose Bacteriana na bioadsorção do Corante Reativo B2R. Com os resultados do teste de influência do pH na bioadsorção, observou-se que os pHs que obtiveram melhor remoção foram 1 e 2, com um percentual de remoção de 95% e 94%, respectivamente.

Notou-se também que a espessura da Celulose Bacteriana interfere na bioadsorção do Corante Amarelo Reativo B2R, sendo que a maior espessura obteve melhor resultado.

Com o teste cinético foi possível observar que o equilíbrio foi atingido em 24 horas, com uma remoção de 91,63%. Entretanto, se uma indústria deseja remover somente 50 % do corante, é possível que em menos de 4 horas seja atingido o valor desejado. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, este modelo sugere que no processo está envolvido um mecanismo de adsorção química (quimissorção).

Desta forma, analisando os resultados encontrados no presente estudo, pode-se afirmar que a Celulose Bacteriana tem potencial para a remoção do Corante Reativo B2R.

Referências

- ALABAN, C. A.** *Studies on the optimum conditions for "nata de coco" bacterium or "nata" formatioin in coconut water.* Philippine Agriculturist, Manila. Vol.45, p. 490-516, 1962.
- ALMEIDA, D. M. ET.AL.** *Avaliação de embalagens de Celulose Bacteriana incorporado com timol para conservação microbiológica de bolo.* V Simpósio de Segurança Alimentar. São Bento, 2015.
- BORBA, C. E. et. al.** *Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa qg e amarelo reativo 3R em carvão ativado.* Engevista, Vol. 14, n. 2, p.135-142, ago. 2012.
- CALDEIRA, M. da S.** *Produção de nanocompósito utilizando diferentes fontes de celulose como reforço.* 2013. 57 f. Dissertação (Mestrado em agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônomicas de Botucatu, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2013.
- DALL AGNOL, R.** *Biossorção do corante preto reativo 5 utilizando saccharomyces cerevisiae esgotada do processo fermentativo da produção de cerveja.* Trabalho de conclusão de curso- Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.
- GEADA, O. M. R. N. D.** *Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho.* 2006. 123 f. Dissertação (mestrado em Engenharia do Ambiente), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.** *Corantes Têxteis.* Química Nova, Vol. 23, n. 1, p.71-78, 2000.
- HONORIO, J. F.** *Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis.* 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.
- KUNZ, A. et. al.** *Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis.* Química Nova, Vol. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.
- LEICHTWEIS, W. A.** *Levantamento dos Dados Cinéticos de Adsorção do Corante Amarelo Reativo BF 3R Utilizando Pseudocaulis de Bananeira (musa sp).* In: III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência – 10., 2013, Toledo, Anais... 2013.
- MACHADO, R. T. A. et.al.** *Preparação e caracterização térmica de membranas de biocelulose obtidas pela biossíntese da bactéria Komagataeibacter rhaeticus.* IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. Serra Negra – SP, 2014.
- MATOS, T. T. S et.al.** *Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis.* Revista Virtual Química, Vol. 5, n. 5, p. 840-852, ago. 2013.
- PIETROBELLI, J. M. T. de A.** *Remoção dos íons Cádmio, Cobre e Zinco utilizando Macrófita Egeria Densa.* 2012. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- SANTOS, M. C. dos.** *Biossorção de cobre (II) e cálcio (II) pela biomassa da macroalga marrom Sargassum filipendula.* 2013. 109f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- SILVA FILHO, E. C. et.al.** *Sorção do corante reativo amarelo brilhante em matérias celulósicos.* In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 65., 2013, Recife. Anais... 2013, p.1.
- ZANUTTO, A.; DA SILVA, B. C.** *Avaliação do bagaço de malte como biossorvente do corante Amarelo Reafix B2R.* 2016. 84 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.