

MODIFICAÇÃO DE CELULOSE BACTERIANA PROVENIENTE DA KOMBUCHA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS TIPO FENTON

Gladston L. dos Santos¹; Iara de F. Gimenez²; Giancarlo R. S. Banda³.

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe 49107-230
São Cristóvão, SE, Brasil.

²Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Tiradentes 49032-490
Aracaju, SE, Brasil.

*Email: gladston100@gmail.com

Palavras-Chave: Corantes, Película, Tratamento.

Introdução

A indústria desempenha diversos papéis cruciais que impactam no dia a dia. Um exemplo é a têxtil, que é responsável pelo abastecimento de roupas e múltiplas demandas que dependem da transformação de fibras em fios e tecidos (DA ROCHA SANTANA *et al.*, 2023). Entretanto, com a crescente variedade de poluentes produzidos nesses processos, faz-se necessário desenvolver métodos para tratá-los (ZIEMBOWICZ; KIDA, 2023). Nesse contexto, é estimado que de 80 a 100 milhares de substâncias químicas circulam livremente. Desse montante, aproximadamente 1500 novos produtos químicos se juntam a essa quantia anualmente (ZIEMBOWICZ; KIDA, 2023). Para a grande parte dos corantes, um teor entre 5 e 10 mg L⁻¹ dos corantes produzidos nesses processos é suficiente para tingir de forma permanente, cujos impactos na saúde humana podem ser consideráveis (XU *et al.*, 2022). A maioria dos corantes sintéticos são classificados como não biodegradáveis, e parte deles é recalcitrante, os quais são difíceis de obter tratamento, sendo que alguns podem ser até carcinogênicos (WIBOWO *et al.*, 2018). Um dos corantes que se pode citar é o Azul de Metileno (AMETI), considerado o mais utilizado na indústria têxtil e cuja utilidade está relacionada ao tingimento e acabamento de materiais. A exposição excessiva ao AMETI é perigosa, já que pode promover sensibilidade na pele, dificuldade no sistema sensorial, e até doenças cardiovasculares (RAJENDRAN *et al.*, 2024), além de existir nas formas azul-oxidadas bem como incolores (CHOUCHANE *et al.*, 2024). Nesse contexto, os processos de oxidação avançada (POAs) surgem como uma alternativa adequada para biorremediação, em virtude da ação forte, rápida, além de sua eficiência em não depender dos tipos de poluentes (GEBREIL *et al.*, 2018). Em resumo, os POAs fragmentam de forma efetiva os compostos complexos que possuem alto peso molecular em compostos mais simples que fazem parte do ciclo dos organismos vivos; como os ácidos acético, maleico e oxálico, bem como a acetona (RIBEIRO *et al.*, 2021). Uma alternativa que vem sendo bastante difundida dentre os POAs é a química do Fenton, amplamente aplicado na remoção desses poluentes. Algumas das vantagens, e que a distingue dos demais POAs, são a alta versatilidade, excelente eficiência, além da alta receptibilidade e compatibilidade ambiental (GANIYU *et al.*, 2018). Todavia, a reação Fenton clássica, chamada de homogênea, tem limitações como a necessidade de a reação ocorrer em faixas de pH baixo a fim de evitar a precipitação dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺, bem como o excesso de íons de ferro nas águas residuais. Assim, o Fenton heterogêneo é mais vantajoso que o homogêneo por promover uma faixa maior de pH no tratamento dos efluentes, além da recuperação do ferro (WIBOWO *et al.*, 2018). Vários estudos recentes tem focado na utilização de diversos materiais para auxiliar na reação tipo-Fenton. A utilização de catalisadores exerce

um papel fundamental. Dentre as várias opções de catalisadores, os metais nobres (Pt e Pd) são muito utilizados devido à atividade e estabilidade superiores para a redução do oxigênio. Entretanto, por serem materiais de elevado custo, a aplicação muitas vezes é limitada (TU *et al.*, 2022). Dessa forma, a celulose possui características que a tornam um insumo interessante, uma vez que é um recurso quase inesgotável além de uma fonte determinante de materiais sustentáveis em ampla escala. De origem microbiana, a celulose bacteriana (CB) é produzida a partir do cultivo de um tipo particular de bactéria Gram negativa, como a *Gluconacetobacter xilino* (SRIPLAI *et al.*, 2018). A CB difere da celulose vegetal pela alta pureza, por ser livre de hemicelulose, lignina e demais grupos, como carbonila ou carboxila. Além disso, possui uma arquitetura de rede ultrafina, com fibras entrelaçadas e canais conectados, além de uma área superficial maior com uma quantidade considerável de grupos hidroxila, e excelente resistência mecânica (ZHANG *et al.*, 2011). Uma CB em potencial é a produzida a partir do chá de Kombucha, uma bebida fermentada levemente doce e ácida. Sua síntese se dá utilizando bactérias e leveduras, sendo que o substrato básico utilizado são as folhas de chá verde ou preto. Após alguns dias de cultivo, produz-se um biofilme celulósico (*SCOBY*), que possui alta capacidade de reter água, bem como alta cristalinidade e termoestabilidade (LI *et al.*, 2023). Dessa forma, o presente trabalho vem com a proposta de utilizar a CB proveniente da Kombucha como catalisador na reação tipo-Fenton heterogênea, para tratamento do corante AMETI.

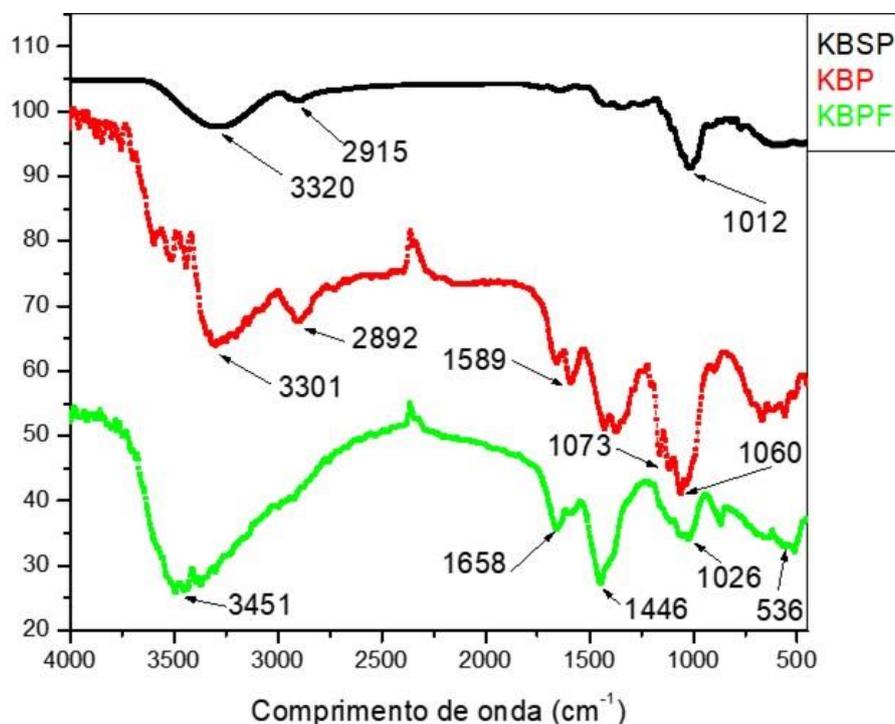
Material e Métodos

A produção da CB seguiu a metodologia de Sederavičiūtė *et al.* (2019). De forma geral, a cultura foi preparada a partir de 4 g de chá verde em 1 L de água fervente, deixando-se a mistura em contato estático por 15 minutos. Depois, foram adicionados 100 g de sacarose, 100 mL do extrato de Kombucha e *SCOBY* “mãe”. Após 14 dias em condições estáticas, a CB foi obtida (*SCOBY* “filha”). Todo o procedimento foi realizado a temperatura ambiente (25°C). Para o tratamento do biofilme, a metodologia utilizada foi a de Sederavičiūtė *et al.* (2019), com modificações. A película foi imersa em NaOH 0,1 mol L⁻¹ por 24 h, com trocas de solução em 1 h, 2 h e 4 h. Depois, ela foi enxaguada com 2 L água destilada e armazenada em refrigeração. A modificação da CB seguiu a metodologia de Wibowo *et al.* (2018), com alterações. As películas foram imersas em soluções precursoras de FeCl₂ e FeCl₃, cuja concentração de Fe²⁺ foi de 0,01 mol L⁻¹ na proporção molar de 1:2 para Fe³⁺, por 24 h em temperatura ambiente (25°C). Após essa etapa, a película foi imersa em NaOH 4 mol L⁻¹ a 60°C, por 15 minutos. Depois, enxaguada com 2 L de água destilada para posterior armazenamento em refrigeração. Para as caracterizações físico-químicas, as películas foram subdivididas em 3 grupos. KBSP, que seria a película de Kombucha sem qualquer modificação; KBP, que fora tratada com NaOH 0,1 mol L⁻¹; e KBPF, que além do tratamento com NaOH, fora modificada com FeCl₂ e FeCl₃ para utilizar nas reações do tipo Fenton heterogêneo. Foram realizadas análises em Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cujo equipamento utilizado foi o Varian 640-IR, no comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹; Análise Termogravimétrica (TG) da Shimadzu, modelo: TGA-50, em que a amostra foi submetida a uma programação controlada de temperatura na faixa de 30 a 1000 °C em uma porta amostra de platina, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, gás inerte (N₂) com vazão 100 mL min⁻¹ e massa de amostra de aproximadamente 5 mg. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para verificar as características morfológicas, bem como as microestruturas das películas em estudo, utilizando um microscópio modelo JEOL (JSM-6510LV) com operação

entre 10 kV e 20 kV. A fim de aprimorar o contraste das imagens, as amostras foram recobertas com prata (Ag) usando uma Metalizadora/Evaporadora da Kurt J. Lesker Companu (180). Para as amostras purificadas e modificadas, foram realizadas uma varredura na Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) no intuito de obter dados que comprovasse a deposição sobre o material. O tratamento das soluções contendo AMETI compreendeu uma porção de 25 mL do corante, 5 g da película modificada (KBPF) com Fe, 5 gotas de H₂O₂ 35%, e agitadas nos tempos de 1, 30 e 60 minutos. Para efeito comparativo, foi utilizada a mesma metodologia, porém com a película KBP, e analisadas em Espectroscopia UV-VIS da Shimadzu, modelo UV-1800, e Fluorímetro da Jasco, modelo FP-8600.

Resultados e Discussão

Figura 1: FTIR das películas KBSP, KBP e KBPF.

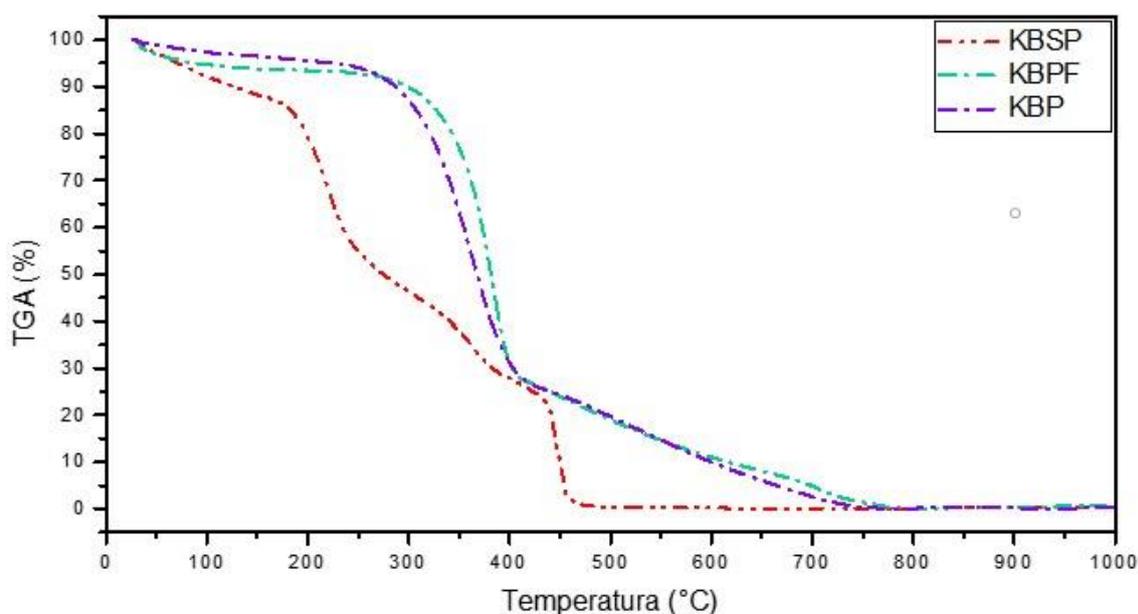


Fonte: Autor, 2024.

A **Figura 1** mostra o FTIR das películas. Nos três espectros, há uma banda larga compreendida de 3000 a 3600 cm⁻¹, centradas em 3320, 3301 e 3451 cm⁻¹ para KBSP, KBP e KBPF, respectivamente. Essas vibrações remetem a presença de grupos hidroxila (OH), água e polissacarídeos (TAPIAS *et al.*, 2023). Nas amostras purificada e sem purificação, os sinais presentes em 2915 e 2892 cm⁻¹ sinalizam a banda de estiramento C-H, que é típica para celulose tipo 1 (LI *et al.*, 2023). Na amostra KBPF, a região que compreende banda em 1658 cm⁻¹ corresponde as vibrações de alongamento FeOO- (TAPIAS *et al.*, 2023). Além disso, em KBPF existe a banda em 1446 cm⁻¹ que está relacionado à vibração simétrica do CH₂, relacionada à “banda de cristalinidade”. Os pontos de adsorção centrados de 1073 à 1026 cm⁻¹, presentes em todas as amostras, estão atribuídos a monômeros de carboidratos, que estão conectados a um polímero com bandas de estiramento do tipo C-C e C-O (LI *et al.*, 2023). Por fim, o sinal da amostra KBPF centrado em 536 cm⁻¹ remete ao grupo funcional Fe-O (TAPIAS *et al.*, 2023).

Também foi realizada análise de TG, em que até os 110°C a perda de massa está relacionada a presença de água fisicamente adsorvida (LI *et al.*, 2023), na qual os gráficos demonstraram um comportamento similar entre as películas. A primeira variação de massa compreendida dos 110°C até os 300°C está relacionada a compostos de baixo peso molecular do chá verde, como polifenóis e açúcares (TAPIAS *et al.*, 2023), mostrando-se mais acentuadas para as amostras KBSP e KBPF. Acima dos 300°C, a segunda variação mássica pode ser relacionada à degradação de polímeros a uma temperatura mais elevada (LI *et al.*, 2023). Esta segunda zona de degradação, pode ser atribuída a degradação térmica da CB, que após os 400°C começa a zona final de degradação térmica de cadeias poliméricas e cíclicas de seis membros e pirano (TAPIAS *et al.*, 2023). Por fim, a purificação, bem como modificação da CB levaram a uma diminuição na estabilidade térmica, já que ao elevar a cristalinidade e pureza do material, aumenta a eficiência na condução térmica de calor através das cadeias celulósicas (LAAVANYA; SHIRKOLE; BALASUBRAMANIAN, 2021). A **Figura 2** mostra o gráfico de TG das amostras.

Figura 2: TG das amostras KBSP, KBP e KBPF.

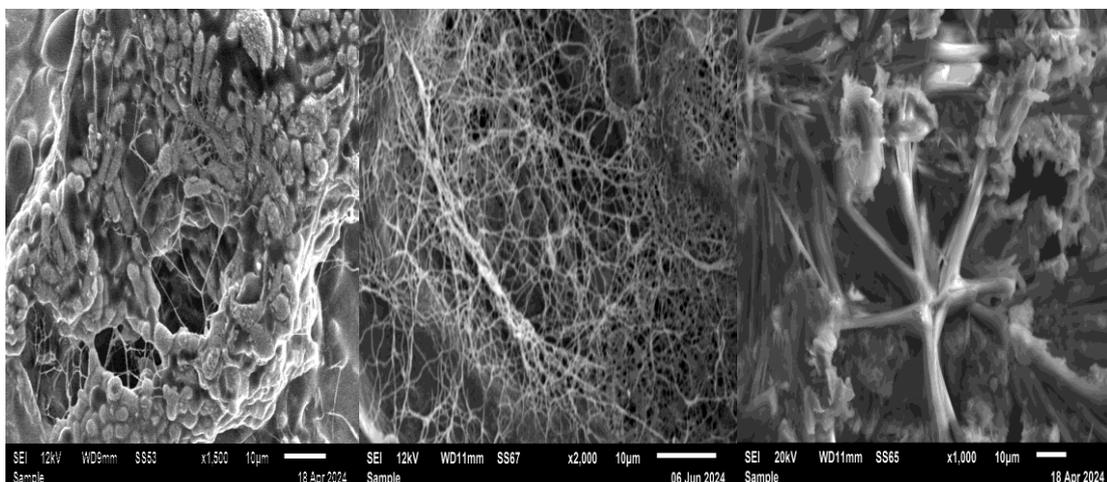


Fonte: Autor, 2024.

O MEV foi realizado a fim de verificar a superfície das películas. Na amostra KBSP, devido à presença de agentes ligantes (principalmente relacionado à sacarose) se pode verificar que a estrutura do meio era volumosa e nenhuma fibra clara foi determinada. Além disso, como a amostra KBSP somente fora lavada com água e sem nenhum tratamento de purificação, foi possível localizar algumas bactérias de formato oval bem como a presença de algumas fibras. Ao purificar com NaOH, foi perceptível o aumento da presença de fibras ao longo da KBP. Além disso, houve diminuição significativa na presença de bactérias, sendo quase imperceptível a localização delas. Sederavičiūtė *et al.* (2019) cita que a celulose se cristaliza em pelo menos 4 formas polimórficas: a celulose nativa (celulose tipo I) que é a mais comum, e a regenerada (celulose tipo II). Enquanto que a celulose tipo II pode ser obtida a partir da I, a nativa pode ser subdividida em I α e I β . Por fim, as diferenças entre as superfícies da KBP e KBPF mostram que toda a área da CB fora recoberta pelo Fe. Anteriormente, os resultados de FTIR já

evidenciaram que havia presença de Fe na forma de óxido na amostra, nas bandas compreendidas de 1658 e 536 cm^{-1} . A **Figura 3** mostra o MEV das amostras KBSP, KBP e KBPF.

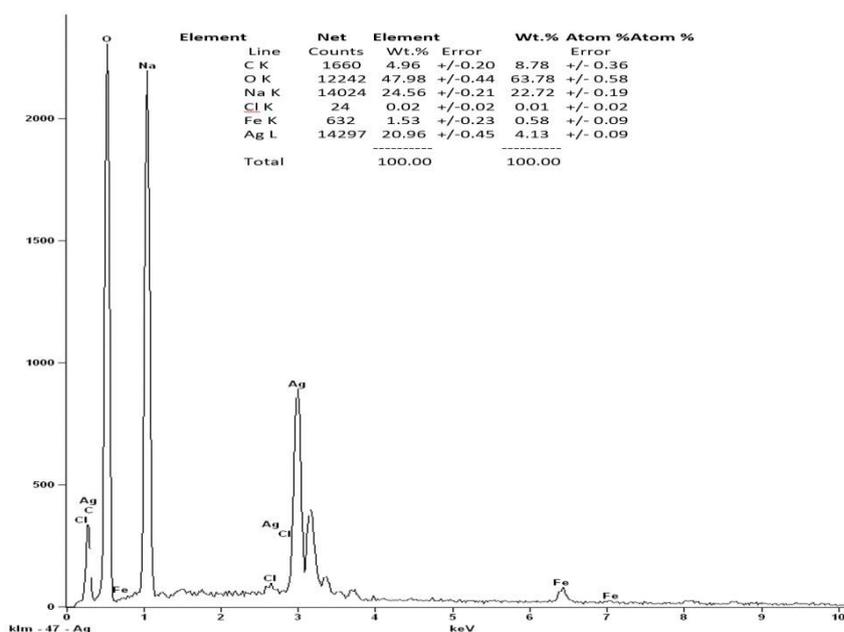
Figura 3: MEV das amostras KBSP (à esquerda), KBP (no meio) e KBPF (à direita).



Fonte: Autor, 2024.

O EDS foi realizado a fim de confirmar, junto ao FTIR, a deposição de Fe na película. A seguir, é possível ver o EDS da amostra KBPF na **Figura 4**. Os teores de Carbono, Oxigênio, Sódio, Cloro, Ferro e Prata foram de 4,96/8,78, 47,98/63,78, 24,56/22,72, 0,02/0,01, 1,53/0,58 e 20,96/4,13 E/A respectivamente.

Figura 4: EDS da amostra KBPF.



Fonte: Autor, 2024.

Com relação ao tratamento das soluções contendo AMETI, à 10 ppm, houve diferença na taxa de degradação para os tipos de películas utilizadas. Visualmente, a solução tratada com

KBPF e H_2O_2 (reação tipo-Fenton) demonstrou mudança, do contrário à apresentada pela KBP, como pode ser verificado na **Figura 5**.

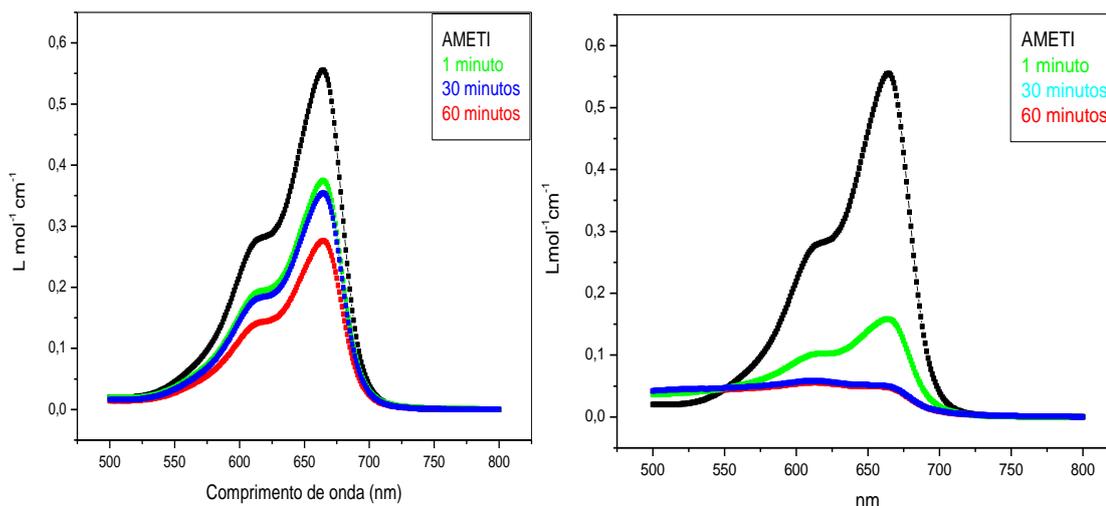
Figura 5: Soluções contendo AMETI tratadas com KBP (à esquerda), e KBPF com H_2O_2 (à direita).



Fonte: Autor, 2024.

A análise em UV-VIS para o tratamento com as duas películas, a pH 6.5, demonstrou que a eficiência da degradação no melhor tempo (60 minutos), foi superior no caso da KBPF com H_2O_2 , com taxa de degradação de 91,4% diante dos 50,3% apresentados pela KBP. A **Figura 6** apresenta a Espectroscopia UV-VIS do AMETI tratado com KBP e KBPF (Fenton).

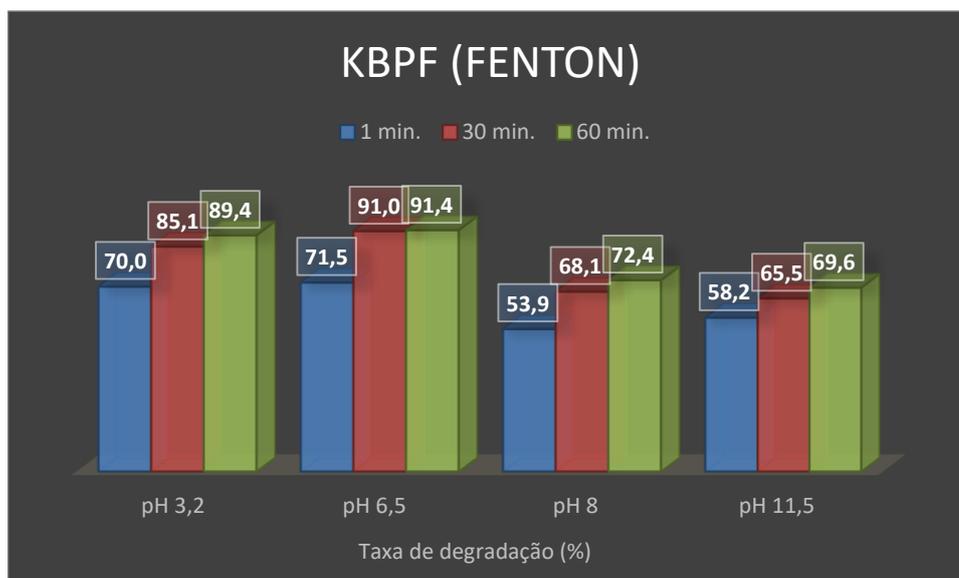
Figura 6: Espectros de UV-VIS das amostras tratadas com KBP (à esquerda), e KBPF (à direita).



Fonte: Autor, 2024.

O tratamento foi repetido, com KBPF (Fenton), para pHs 3.2, 8 e 11.5. O **Gráfico 1** mostra os valores apresentados para a degradação do AMETI.

Gráfico 1: Taxas de degradação para o AMETI em variados tipos de pH.

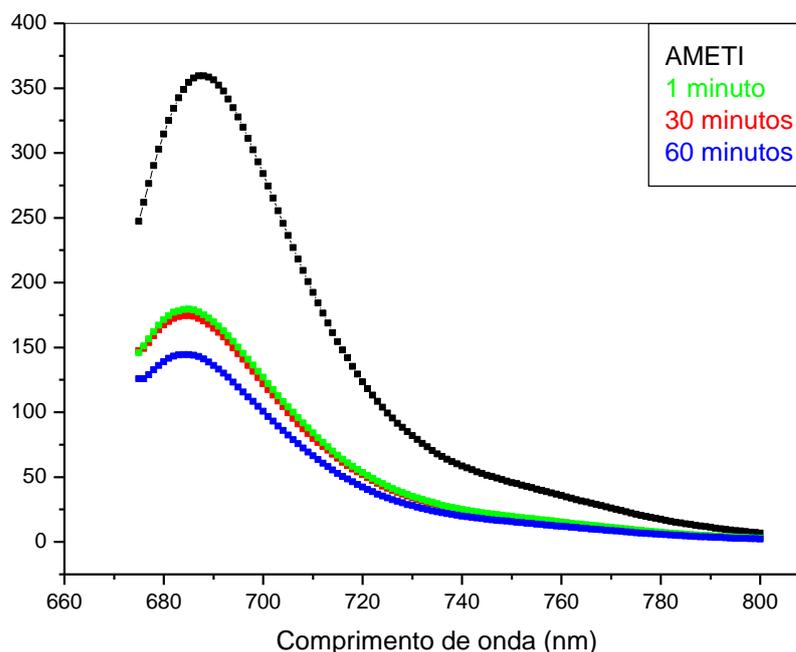


Fonte: Autor, 2024.

Wibowo *et al.* (2018) utilizou CB proveniente da nata de coco, cuja modificação foi feita através do método sol-gel para preparar o catalisador tipo-Fenton. Ao utilizar a CB modificada em efluentes contendo AMETI, a degradação foi próxima de 80% em pH 7.3, mas inferior a 60% em pH 11.3 e abaixo de 70% em pH 3.2, todos em tempos de 120 minutos.

A Fluorimetria também foi realizada, a fim de confirmar junto ao UV-VIS o decaimento da presença de AMETI nas soluções. Na **Figura 7**, é possível verificar que há diminuição significativa da presença de AMETI nas soluções, cujos valores foram de 50,7%, 52,1% e 60,3% para 1 minuto, 30 minutos e 60 minutos respectivamente.

Figura 6: Fluorimetria do AMETI.



Fonte: Autor, 2024.

Conclusões

A utilização da CB de Kombucha como suporte catalítico para reações tipo-Fenton Heterogêneas se mostrou promissora, uma vez que a partir de uma porção do chá com *SCOBY*, é possível desenvolver uma grande quantidade das películas para uso, que também podem ser reutilizadas para posterior renovação das culturas. Como uma das vantagens do Fenton Heterogêneo está na possibilidade de trabalhar com variados tipos de pH, além de não haver presença de lama ocasionada pelo excesso de Fe, o método se mostra eficiente no tratamento para o AMETI, onde atingiu a maior taxa de degradação em pH 6,5 com 91,4%, cujo pH está dentro da faixa que ocasionalmente os efluentes se encontram ao chegarem para tratamento.

Agradecimentos

Agradeço à CAPES, CLQM, CMNANO, LCNT, LEN, UFS e UNIT pela colaboração na realização desse trabalho.

Referências

- Chouchane, Toufik et al. Improvement of the sorption capacity of methylene blue dye using slag, a steel by product. **Kuwait Journal of Science**, v. 51, n. 2, p. 100210, 2024.
- Da Rocha Santana, Rayany Magali *et al.* Efficient microbial cellulose/Fe₃O₄ nanocomposite for photocatalytic degradation by advanced oxidation process of textile dyes. **Chemosphere**, v. 326, p. 138453, 2023.
- Ganiyu, Soliu O.; ZHOU, Minghua; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 235, p. 103-129, 2018.
- Laavanya, D.; Shirkole, Shivanand; Balasubramanian, P. Current challenges, applications and future perspectives of *SCOBY* cellulose of Kombucha fermentation. **Journal of Cleaner Production**, v. 295, p. 126454, 2023.
- Li, Zhiyu et al. The use of bacterial cellulose from kombucha to produce curcumin loaded Pickering emulsion with improved stability and antioxidant properties. **Food Science and Human Wellness**, v. 12, n. 2, p. 669-679, 2023.
- Rajendran, Jayalakshmi et al. Methylene blue and methyl orange removal from wastewater by magnetic adsorbent based on activated carbon synthesised from watermelon shell. **Desalination and Water Treatment**, v. 317, p. 100040, 2024.
- Ribeiro, João Peres; NUNES, Maria Isabel. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment—A critical review. **Environmental Research**, v. 197, p. 110957, 2021.
- Sederaviciuté, F.; Bekampiené, P.; Domskiené, J. Effect of pretreatment procedure on properties of Kombucha fermented bacterial cellulose membrane. **Polymer Testing**, v. 78, p. 105941, 2019.
- S Gebreil, Ahmed et al. Fenton Oxidation and Fungal Remediation of Different Pollutants from Kitchener Drain, Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries**, v. 22, n. 4, p. 181-193, 2018.
- Tapias, Yuly A. Ramírez et al. Kombucha fermentation in yerba mate: Cellulose production, films formulation and its characterisation. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 5, p. 100310, 2023.
- Tu, Shiqi et al. Efficient electrochemical hydrogen peroxide generation using TiO₂/rGO catalyst and its application in electro-Fenton degradation of methyl orange. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 651, p. 129657, 2022.
- Wibowo, Arie et al. Simple preparation of Fenton catalyst@ bacterial cellulose for waste water treatment. **Materials Research Express**, v. 5, n. 2, p. 024005, 2018.
- Xu, Hu *et al.* Anodized graphite felt as an efficient cathode for in-situ hydrogen peroxide production and Electro-Fenton degradation of rhodamine B. **Chemosphere**, v. 286, p. 131936, 2022.
- Zhang, Wen et al. Facile fabrication of flexible magnetic nanohybrid membrane with amphiphobic surface based on bacterial cellulose. **Carbohydrate polymers**, v. 86, n. 4, p. 1760-1767, 2011.
- Ziembowicz, S.; Kida, M. Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v. 296, p. 134041, 2022.