

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Flávia Nunes Costa

**REMOÇÃO DE CORANTE ÍNDIGO REMANESCENTE NO
EFLUENTE TÊXTIL DA BIOESTONAGEM POR ADSORÇÃO
COM BENTONITA SÓDICA COMERCIAL E AVALIAÇÃO DO
REÚSO DA ÁGUA**

Florianópolis
2019

Flávia Nunes Costa

**REMOÇÃO DE CORANTE ÍNDIGO REMANESCENTE NO
EFLUENTE TÊXTIL DA BIOESTONAGEM POR ADSORÇÃO
COM BENTONITA SÓDICA COMERCIAL E AVALIAÇÃO DO
REÚSO DA ÁGUA**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Doutora em
Engenharia Química
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Débora de
Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Antônio
Augusto Ulson de Souza

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Costa, Flávia Nunes

Remoção de corante índigo remanescente no efluente têxtil da bioestonagem por adsorção com bentonita sódica comercial e avaliação do reúso da água / Flávia Nunes Costa ; orientadora, Débora de Oliveira ; coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza.

102 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Argila. 3. Bioacabamento. 4. Celulase. 5. Jeans. I. De Oliveira, Débora. II. Ulson de Souza, Antônio Augusto. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Remoção de Corante Índigo Remanescente no Efluente Têxtil
da Bioestonagem por Adsorção com Bentonita Sódica
Comercial e Avaliação do Reúso da Água**

por

Flávia Nunes Costa

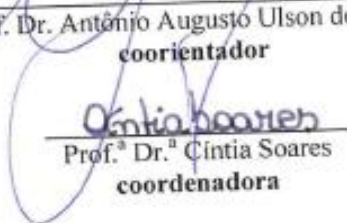
Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, na área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof.ª Dr.ª Débora de Oliveira
orientadora

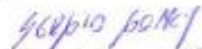


Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
coorientador



Prof.ª Dr.ª Cíntia Soares
coordenadora

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González



Prof.ª Dr.ª Mara Cristina Picoli Zenevitz



Prof.ª Dr.ª Cíntia Soares
Coordenadora
Portaria 11.06.1817
Prof.ª Dr.ª Helen Treichel
(videoconferência)

Florianópolis, 14 de março de 2019.

Este trabalho é dedicado aos meus pais Salvador e Eunice, que não mediram esforços para eu estar aqui e foram minha fortaleza nos momentos de desânimo. Ao meu irmão Mateus pelo apoio e incentivo. A minha família pelas orações e carinho. Eu amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder saúde e disposição para enfrentar os desafios lançados. Por acreditar em sua ação em tudo que faço obrigada, Senhor!
À minha orientadora Dra. Débora de Oliveira e a meu coorientador Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza pelos ensinamentos transmitidos e confiança em mim depositada.

À empresa Coratex pelo suporte financeiro e envio de amostras durante a realização deste trabalho, em especial ao Diretor da empresa Sr. Fernando pela parceria e por ter se mostrado sempre solícito.

Ao LABMASSA/LABSIN pela infraestrutura disponível para o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do LABMASSA/LABSIN pelas sugestões e colaboração, em especial a Janaína, que foi minha mão direita em muitas ocasiões, o meu muito obrigada!

À CAPES pelo apoio financeiro e ao POSENQ-UFSC pela oportunidade e infraestrutura que permitiu a realização deste trabalho.

As mais sinceras amigas firmadas durante essa jornada, pelos bons momentos e união. Vocês foram essenciais.

O custo do cuidado é sempre menor que o custo do reparo.

(Marina Silva)

RESUMO

A necessidade de minimizar o consumo de água e do descarte de efluentes, aliada a legislações ambientais cada vez mais rigorosas, vem exigindo a adoção de práticas para melhorar a gestão destes, como o tratamento de águas residuais para reúso. A bioestonagem utilizando celulase é um processo já utilizado em substituição à tradicional lavagem do jeans com pedra-pomes, que garante uma remoção mais controlada do corante Índigo Blue aprisionado nas fibras de algodão, conferindo ao artigo têxtil de algodão maior maciez e um aspecto mais despojado. No entanto, também gera um efluente com corante residual, que necessita de tratamento. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção do corante Índigo Blue presente em suspensão no efluente têxtil proveniente da etapa de bioestonagem, utilizando como adsorvente bentonita sódica comercial, tendo em vista o reúso da água no processo de bioestonagem. A argila utilizada foi caracterizada por meio de análises de tamanho, estabilidade, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X, espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier, porosidade e difração de raio X. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada com o intuito de avaliar os efeitos das condições de processo na descoloração do efluente, sendo definidas: concentração de argila de 2,5 g/L, pH do efluente 6,8, temperatura de 25 °C, agitação de 140 rpm e tempo de contato de 1,5 h. Nestas condições, o efluente tratado teve 98,64% de descoloração e indicativos de qualidade para uma possível reutilização no processo de bioestonagem. Também foram realizados experimentos para avaliar a possibilidade de junção do tratamento à bioestonagem em uma única etapa, utilizando condições fornecidas pela empresa (30 °C, 60 min, relação de banho 1:6, 1% (m/m) de celulase em relação ao tecido e a concentração de argila definida na etapa anterior (2,5 g/L em relação à água). Com base em análises colorimétricas dos tecidos, utilizando o sistema CIELab, e do efluente, descoloração (96,45%) e turbidez (33 NTU), o processo de adição de argila após 40 min foi definido como o processo utilizado nos testes de reúso, que foi realizado com 50% de efluente tratado tendo em vista a manutenção da atividade enzimática. Dois reúsos sucessivos foram realizados e a diferença de cor dos jeans bioestonados foi satisfatória (ΔE^* entre 0,50-0,77). Assim, o processo simultâneo mostrou-se promissor para o tratamento de efluentes da bioestonagem, contribuindo para a sustentabilidade da indústria têxtil.

Palavras-chave: Argila. Bioacabamento. Celulase. Jeans. Redeposição.

ABSTRACT

The necessity together to minimize the water consumption and the effluents disposal, with increasingly stringent environmental law, has required the adoption of practices to improve their management, such as wastewater treatment for water reuse. Biostoning using cellulase is a process used instead of the traditional washing of jeans with pumice stone, which guarantees a more controlled removal of the imprisoned indigo blue dye in the cotton fibers, giving to the cotton textile fabric more softness and abraded look. However, it also generates a highly colored effluent that needs treatment. In this context, this study milestone was to evaluate the removal of the dye indigo blue present in suspension in the textile effluent from the biostoning step, using a commercial sodium bentonite as adsorbent, in view of its possible reuse in the process. The clay used was characterized by size analysis, stability, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray, Fourier transform infrared spectroscopy, porosity and X-ray diffraction. The adsorption experiments were performed in batch mode with the purpose of evaluating the effects of the process conditions in the effluent discoloration, being defined: clay concentration of 2.5 g/L, pH of the effluent (6.8), temperature of 25 °C, agitation of 140 rpm and contact time of 1,5 h. In these conditions, the treated effluent had 98.64% discoloration and indicative of quality for a possible reuse in the biostoning process. Experiments were also performed to evaluate the possibility of union the treatment with biostoning in a single step, using conditions provided by the industry (30 °C, 60 min, 1: 6 bath ratio, 1% (w/w) cellulase in ratio to the fabric) and the clay concentration defined in the previous study (2.5 g / L in ratio to water). Based on colorimetric analysis of the fabrics, using the CIELab system, and of the effluent, discoloration (96.45%) and turbidity (33 NTU), the process of adding clay after 40 min was defined as the process used in the reuse tests, which was performed with 50% effluent treated in order to keep the enzymatic activity. Two successive reuses were performed and the color difference of the biostoned denim was satisfactory (ΔE^* between 0.50-0.77). Thus, the simultaneous process is shown promising for the treatment of effluents from biostoning, contributing to the sustainability of the textile industry.

Keywords: Clay. Biofinishing. Cellulase. Jeans. Redeposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de redução-oxidação do corante IB.....	37
Figura 2 - Esquema de ação da celulase no processo de bioestonagem.	40
Figura 3 - Principais métodos de remoção de corantes de efluentes têxteis.	44
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura lamelar de uma montmorilonita.	48
Figura 5 - Amostra de jeans (frente e costas) com tecidos costurados. .	52
Figura 6 - Fluxograma geral da pesquisa.	54
Figura 7 – Representação esquemática do estudo de reúso do efluente tratado.....	60
Figura 8 - Distribuição de tamanho da argila.	61
Figura 9- Variação do potencial zeta da argila em função do pH.	62
Figura 10 - Micrografias da bentonita sódica em ampliações de 500 (a) e 3000 vezes (b).	63
Figura 11 - Difratoograma de raios-X da bentonita sódica.	64
Figura 12 - Espectro FTIR da bentonita sódica.....	65
Figura 13 - Efeito da dosagem de bentonita sódica na adsorção de IB de efluente têxtil real.....	68
Figura 14 - Efeito do pH na adsorção de IB de efluente têxtil real por bentonita sódica.....	70
Figura 15 - Efeito da temperatura na adsorção de IB de efluente têxtil real por bentonita sódica.	71
Figura 16 - Efeito da velocidade de agitação na adsorção de IB de efluente têxtil real por bentonita sódica.	72
Figura 17 - Efeito do tempo de contato na adsorção de IB de efluente têxtil real por bentonita sódica.	73
Figura 18 - Comparação entre o efluente têxtil real (esquerda) e o submetido ao processo de adsorção utilizando bentonita sódica (direita).	76
Figura 19 – Micrografias comparativas dos jeans submetidos a diferentes processos de bioestonagem.	79
Figura 20 - Medidas de atividade enzimática da celulase em água destilada e em argila.	84
Figura 21 - Representação das condições definidas em estudo de reúso.	86

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos corantes têxteis segundo sua aplicação...	36
Quadro 2 - Trabalhos de remoção de Índigo Blue por adsorção.	46
Quadro 3 - Métodos analíticos utilizados para caracterização do efluente.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da enzima Corabac SP.....	51
Tabela 2 - Condições experimentais utilizadas no processo de junção.	59
Tabela 3 - Elementos químicos da bentonita sódica.	63
Tabela 4 - Características de superfície da bentonita sódica.	66
Tabela 5 - Valores dos parâmetros avaliados como indicativos de qualidade do tratamento.	76
Tabela 6 - Atividade da celulase utilizada no processo de bioestonagem sob diferentes condições.....	77
Tabela 7 – Análise de cor comparativa dos jeans submetidos a diferentes processos de bioestonagem.	78
Tabela 9 - Análise de cor comparativa dos tecidos de algodão quanto a redeposição.....	80
Tabela 10 - Análise de cor comparativa dos tecidos de poliéster quanto a redeposição.....	81
Tabela 11 – Análise de descoloração dos efluentes dos processos de junção.	82
Tabela 12 - Análise de turbidez dos efluentes dos processos de junção.	83
Tabela 12 - Medidas de atividade enzimática utilizando diferentes meios para preparo das soluções.....	85
Tabela 13 - Medidas de cor dos tecidos submetidos ao reúso.....	87
Tabela 14 - Análise dos efluente submetidos ao estudo de reúso.	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confeção
BET – Brunauer-Emmett-Teller
CI – Colour Index
CMC – Carboximetilcelulose
DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DNS - Ácido 3-5-Dinitrossalicílico
DRX – Difração de Raio-X
EGs - Endoglucanases
FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier
IB – Índigo Blue
MEV/EDX – Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
Min – Minutos
pH – Potencial Hidrogeniônico
DQO – Demanda Química de Oxigênio
SST – Sólidos Suspensos Totais
SSV – Sólidos Suspensos Voláteis
U – Unidade de Atividade Enzimática

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	OBJETIVOS	30
1.1.1	Objetivo geral	30
1.1.2	Objetivos específicos.....	30
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1	O REÚSO DA ÁGUA	33
2.2	A INDÚSTRIA TÊXTIL	34
2.2.1	Corantes têxteis.....	35
2.2.1.1	Índigo Blue	36
2.2.2	A Indústria do denim/jeans	38
2.2.2.1	O Processo de lavagem	38
2.2.2.2	Celulase e a bioestonagem	39
2.2.3	Consumo de água na indústria têxtil	41
2.3	EFLUENTE TÊXTIL	42
2.3.1	Técnicas de tratamento de efluente têxtil	43
2.3.1.1	Adsorção	44
2.3.1.1.1	Argilas.....	47
2.4	CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE.....	48
3	MATERIAL E MÉTODOS	51
3.1	MATERIAL.....	51
3.1.1	Efluente têxtil.....	51
3.1.2	Argila.....	51
3.1.3	Enzima.....	51
3.1.4	Tecidos.....	52
3.1.5	Equipamentos	52
3.1.6	Reagentes.....	53
3.2	MÉTODOS	53
3.2.1	Análises de caracterização.....	53
3.2.1.1	Do adsorvente	53
3.2.1.2	Do efluente.....	55
3.2.2	Determinação da atividade enzimática.....	56
3.2.3	Avaliação de cor.....	57
3.2.4	Experimentos de adsorção em efluente têxtil real	57
3.2.5	Estudo de junção do método de adsorção ao de bioestonagem	58
3.2.6	Estudo de reúso do efluente tratado	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	61

4.1.1	Tamanho de partícula e estabilidade.....	61
4.1.2	Morfologia e composição química	62
4.1.3	Cristalinidade	64
4.1.4	Grupos funcionais	65
4.1.5	Características de superfície	66
4.2	ESTUDO DE ADSORÇÃO EM EFLUENTE TÊXTIL REAL	67
4.2.1	Efeito da concentração de adsorvente	67
4.2.1.1	Atividade enzimática no sobrenadante	69
4.2.2	Efeito do pH.....	69
4.2.3	Efeito da temperatura.....	71
4.2.4	Efeito da velocidade de agitação	72
4.2.5	Efeito do tempo de contato	73
4.2.6	Validação e caracterização do efluente	75
4.3	ESTUDO DE JUNÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO AO DE BIOESTONAGEM	77
4.3.1	Efeito no processo de bioestonagem	77
4.3.2	Efeito no tratamento de efluente.....	81
4.3.3	Efeito na atividade da enzima	83
4.4	ESTUDO DE REÚSO DO EFLUENTE TRATADO	84
4.4.1	Definição das condições de reúso	84
4.4.2	Efeito no processo de bioestonagem	86
4.4.3	Efeito no tratamento de efluente.....	87
5	CONCLUSÕES	89
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
7	REFERÊNCIAS	93

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

Avaliar a remoção do corante Índigo Blue em suspensão do efluente real, proveniente da etapa de bioestonagem, utilizando argila bentonita sódica comercial como adsorvente, visando o reúso da água no processo.

Por quê?

- Efluente gerado na etapa de bioestonagem contém suspensão do corante e precisa de tratamento;
- Necessidade de diminuir o consumo de água e a geração de efluente;
- Investigar o potencial da bentonita sódica na adsorção de Índigo Blue;
- Investigar o reúso do efluente tratado e suas condições de aplicabilidade industrial por meio de testes em escala ampliada.

Quem já fez?

- Poucos trabalhos científicos relatam o tratamento de efluente têxtil real por adsorção com bentonita;
- Não constam na literatura estudos de reúso deste efluente tratado por tal método e de testes em escala ampliada.

Hipóteses

- A remoção de Índigo Blue em suspensão do efluente de bioestonagem se deve a ligações entre moléculas da bentonita sódica e do corante;
- A adsorção do corante durante a lavagem diminui a sua redeposição;
- O reúso do efluente tratado no processo está associado a manutenção no meio da atividade enzimática.

Métodos experimentais

- Caracterização da bentonita e do efluente;
- Avaliação das condições operacionais na remoção de Índigo Blue do efluente;
- Avaliação do processo combinado adsorção/bioestonagem;
- Determinação das condições de reúso para teste em escala ampliada.

Respostas

- Determinação das condições experimentais que correspondam à maior remoção do corante Índigo Blue do efluente da bioestonagem;
- Determinação da atividade da celulase na água de reúso;
- Determinação das condições de reúso para teste em escala ampliada.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de minimizar o consumo de água e o descarte de efluentes, em função do impacto das atividades humanas, aliada a legislações ambientais cada vez mais rígidas, vem exigindo a adoção de práticas para melhorar sua gestão, como o tratamento de efluentes para reúso.

O processo de bioestonagem é uma etapa de acabamento realizada no jeans pela ação de enzimas, principalmente a celulase, e agitação mecânica, que libera o corante da fibra e confere ao artigo têxtil mais maleabilidade e também um aspecto mais despojado, provocado pela remoção local do corante Índigo Blue (MARYAN; MONTAZER; DAMERCHELY, 2015; BESEGATTO et al., 2018). Este processo implica na geração de um grande volume de água residual, com grande quantidade de corante em suspensão que necessita de tratamento.

No entanto, a remoção do corante em suspensão do efluente é dificultada em consequência de sua estrutura complexa e estável. De modo que, dentre os diferentes tratamentos disponíveis e estudados, a adsorção ocupa uma posição de destaque em função de sua eficiência, resultando em efluentes tratados de qualidade que podem ser reutilizados.

Na literatura são encontrados diferentes materiais adsorventes empregados na remoção de Índigo Blue, como lodo bruto (DHAOUADI; M'HENNI, 2008), nanopartículas metálicas (TRUJILLO-REYES et al., 2010), carvão ativado (ABER; SHEYDAEI, 2012), xerogéis (ZHU et al., 2016), estruturas metal-orgânicas (CHEN et al., 2018) e diferentes argilas, como paligorsquita (WAMBUGUH; CHIANELLI, 2008), e montmorilonitas em conjunto com enzimas (celulases e lacase) (MARYAN; MONTAZER; DAMERCHELY, 2015) e carvão ativado (ALMAZÁN-SÁNCHEZ et al., 2016). Contudo, destes trabalhos, somente três avaliaram sua remoção em efluente real, dada sua maior complexidade.

Argilas são minerais que compõem a fração coloidal de solos, rochas e água (PINNAVAIA, 1983). Sendo assim, são materiais encontrados na natureza em abundância e com forte potencial para adsorção, com elevada área superficial e capacidade de troca iônica (RAFATULLAH et al., 2010).

Dentre os vários tipos de argila, a bentonita sódica ocupa lugar de destaque por apresentar uma importante vantagem de aumentar várias vezes seu espaço interlamelar quando em contato com água, já que o íon sódio permite a entrada de água entre as camadas promovendo, assim, sua expansão (BETTIO, 2011). Além dessa sua característica estrutural

especial, o interesse por esse material tem aumentado devido sua capacidade de adsorver não só íons inorgânicos, mas também moléculas orgânicas (RAFATULLAH et al., 2010).

Embora existam estudos que visam a remoção de diferentes corantes têxteis utilizando bentonitas naturais (SANTOS; OLIVEIRA; BOAVENTURA, 2016; BELBACHIR; MAKHOUKHI, 2017) e modificadas (TOOR; JIN, 2012; BOUZID et al., 2015; YAN et al., 2015; AYARI; KHELIFI; TRABELSI-AYADI, 2018), são escassos os relatos de tratamento em efluentes reais e ainda não há pesquisas que objetivam avaliar o reúso do efluente de bioestonagem tratado, bem como de sua realização em escala ampliada. Informações estas importante e desejáveis para sua aplicação. Assim, é proposto neste trabalho explorar o potencial de uma bentonita sódica comercial na adsorção do corante Índigo Blue do efluente real proveniente da etapa da bioestonagem, visando o reúso do efluente tratado no processo, caracterizando esta a principal contribuição deste trabalho.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção do corante Índigo Blue do efluente proveniente da etapa de bioestonagem tendo em vista o reúso da água no processo, utilizando bentonita sódica comercial como adsorvente.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar estrutural e morfológicamente o adsorvente;
- Avaliar a influência dos parâmetros reacionais, como concentração de argila, pH, temperatura, velocidade de agitação e tempo de contato, na adsorção do corante Índigo Blue presente no efluente;
- Caracterizar físico-quimicamente a água do efluente tratado, obtida nas melhores condições experimentais definidas na etapa anterior;
- Avaliar a possibilidade de junção do tratamento de efluente proposto ao processo de bioestonagem, de modo a realizar em uma única etapa;
- Analisar os tecidos do processo de junção quanto a cor e a qualidade do efluente tratado obtido, tendo em vista seu reúso;

- Determinar as condições de reúso da água tratada pelo processo definido em testes em escala ampliada;
- Avaliar o reúso da água do efluente tratado quanto ao efeito da bioestonagem nos tecidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O REÚSO DA ÁGUA

No Brasil, observa-se que a disponibilidade local de água é variável, em decorrência das condições climáticas de cada região e período do ano, podendo também ser afetada pelas atividades humanas, seja pela demanda excessiva ou por problemas de poluição resultantes do lançamento de esgoto e efluentes industriais (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

No meio industrial, a necessidade de se minimizar o consumo de água potável e o descarte de efluentes vem se popularizando e sua aplicação tem crescido com o passar dos anos, influenciada, principalmente, pelo aumento do custo da água potável e efetivação da cobrança de captação de água dos corpos hídricos e do descarte de efluentes, além das exigências na legislação de sua disposição no meio natural (JUNIOR, 2006). Face a esses problemas, aliado ao crescimento da consciência ambiental, há a necessidade de desenvolver estratégias para melhorar a gestão do uso da água, como o seu reúso nos processos de produção, que podem além de reduzir custos, minimizar o impacto ambiental decorrentes de seu uso desordenado (GUTTERRES et al., 2010).

Águas residuais recuperadas de municípios e indústrias já vêm sendo usadas como uma fonte adicional de abastecimento de água, principalmente onde os recursos hídricos são escassos e o crescimento populacional e econômico é rápido (YANG; ABBASPOUR, 2007).

Segundo JUNIOR (2006), o conceito de reúso de água não é novo e em 1973 a Organização Mundial da Saúde lançou um documento onde foram classificados os tipos de reúso, de acordo com seus usos e finalidades:

- Reúso direto: é o uso planejado e deliberado de esgotos tratados para certas finalidades como irrigação, uso industrial, recarga de aquíferos e água potável.
- Reúso indireto: ocorre quando a água já usada, uma ou mais vezes para o uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída.
- Reciclagem: é o reúso da água internamente nas instalações industriais, tendo como objetivo a economia de água e o controle da poluição.

No Brasil, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) publicou a Resolução nº 54 de 28 de novembro de 2005, que estabelece critérios gerais para reúso de água não potável, sendo adotada a definição de reúso de água como a utilização de água residuária tratada ou não (BRASIL, 2006). Em seu artigo 3º, a Resolução abrange as seguintes modalidades para reúso direto de água não potável:

I - reúso para fins urbanos: utilização de água de reúso para fins de irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações, combate a incêndio, dentro da área urbana;

II - reúso para fins agrícolas e florestais: aplicação de água de reúso para produção agrícola e cultivo de florestas plantadas;

III - reúso para fins ambientais: utilização de água de reúso para implantação de projetos de recuperação do meio ambiente;

IV - reúso para fins industriais: utilização de água de reúso em processos, atividades e operações industriais; e,

V - reúso na aquicultura: utilização de água de reúso para a criação de animais ou cultivo de vegetais aquáticos.

O reúso industrial pode ser realizado através do aproveitamento dos efluentes produzidos na própria indústria, com ou sem tratamento prévio, ou utilizando efluentes provenientes de estações de tratamento administradas por concessionárias ou de outra indústria. O primeiro é designado reúso macro interno, e o segundo macro externo, sendo que os parâmetros dessa água podem variar de acordo com sua aplicação, seguindo padrões definidos por normas ou mesmo pelo cliente final (FIESP/CIESP, 2004).

2.2 A INDÚSTRIA TÊXTIL

A cadeia têxtil engloba desde a produção de matérias-primas, como as fibras e filamentos, até o produto final, que transformam os tecidos e malhas em peças acabadas, podendo ser de vestuário (roupas de lazer, esporte, íntima, entre outras), têxtil de uso doméstico (cama, mesa e banho) ou industrial (lonas e sacarias) (NOVACK, 2016).

O Brasil é um grande produtor mundial de artigos têxteis. Segundo dados referentes ao ano de 2017, a indústria têxtil é o 2º maior empregador da indústria de transformação no Brasil, perdendo apenas para alimentos e bebidas juntos, é a maior cadeia têxtil completa do ocidente, além de ser referência mundial em design de moda praia, *jeanswear* e *homewear*, tendo crescido também os segmentos de *fitness* e

lingerie (ABIT, 2018a), o que demonstra a importância da atividade no cenário não só nacional, mas também internacional.

O Estado de Santa Catarina é o 2º maior exportador de têxteis e confeccionados do Brasil (ABIT, 2018b). Juntas, as empresas têxteis e de confecção oferecem mais de 26% dos postos de trabalhos, o que coloca esta indústria em primeiro lugar em relação a outras indústrias no estado. Com destaque para a região do Vale do Itajaí, principalmente os municípios de Blumenau, Gaspar e Indaial que juntos representam mais de 62% das empresas (MILNITZ; LUNA, 2017).

Além da sua importância econômica, a atividade têxtil é caracterizada pela produção de grandes quantidades de efluentes coloridos, que se despejados sem tratamento adequado podem afetar negativamente o ambiente aquático, impedindo a penetração da luz, inibindo a fotossíntese da flora aquática, além de poderem provocar alergias, câncer e mutação em seres humanos (CARDOSO et al., 2011).

Neste sentido, os fabricantes industriais estão sendo cada dia mais pressionados a adotar tecnologias que visam diminuir não só o consumo de água, como também de efluente gerado (CHEN et al., 2017).

2.2.1 Corantes têxteis

Os corantes são compostos orgânicos com estrutura molecular complexa, que podem dar cor forte e brilhante a outros materiais (CALVETE et al., 2010). Assim, devido a essa estrutura, são quimicamente estáveis e não biodegradáveis, podendo possuir características tóxicas e carcinogênicas (TURHAN et al., 2012).

Estimativas indicam que aproximadamente 700.000 toneladas de corantes são produzidas anualmente, sendo que as indústrias têxteis consomem dois terços desses corantes e descarregam entre 5 - 20% desta quantidade como efluentes industriais durante os processos de tingimento e acabamento têxtil sem tratamento prévio (BARAKAT, 2011; ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015; SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017).

Corantes têxteis são usados com a finalidade de conferir cor a uma fibra, onde tipos diferentes de fibras requerem o uso de corantes de diferentes categorias e sua escolha depende de diversos fatores, tais como o tipo de tingimento, a afinidade das fibras com o corante e às características que permitam solidez a fatores como à luz, fricção e suor. Além de ser economicamente viável (VELOSO, 2012).

Os corantes têxteis comerciais podem ser classificados de diversas formas, em termos de estrutura ou método de aplicação à fibra, e devido ao grande número de corantes existentes há uma classificação mundial, denominada Colour Index (CI), no qual são identificados por nomes e números para designar os variados tipos de corantes (GUPTA; SUHAS, 2009; NOVACK, 2016).

A classificação baseada na aplicação é umas das mais utilizadas, principalmente pela complexidade das estruturas químicas dos corantes (GUPTA; SUHAS, 2009). No Quadro 1 essas diferentes classes de corantes com seus principais usos na indústria têxtil são relacionadas.

Quadro 1 - Classificação dos corantes têxteis segundo sua aplicação.

Corantes	Fibras
Ácidos	Sintéticas (<i>nylon</i> e elastoméricas) e naturais de lã.
Azóicos	Naturais de algodão e sintéticas de poliéster.
Básicos	Sintéticas acrílicas.
Diretos	Naturais de algodão e artificiais de viscose.
Dispersos	Sintéticas (poliéster, <i>nylon</i>) e artificiais de acetato e viscose.
Reativos	Naturais de algodão e artificiais de viscose.
Sulfurosos	Naturais de algodão.
À cuba	Naturais de algodão.

Fonte: Adaptado de Veloso (2012).

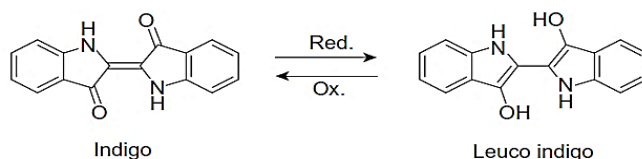
2.2.1.1 Índigo Blue

O Índigo Blue (IB), característico por sua cor azul intensa, é um dos mais antigos e populares corantes têxtil para tingimento de algodão e denim (ZHU et al., 2016). É, originalmente, um corante natural extraído de plantas, sendo a espécie mais importante a *Indigofera tinctoria* (BLYSKAL, 2016). No entanto, à medida que houve aumento por sua demanda, novas rotas químicas e biológicas para sua síntese foram buscadas (KIM et al., 2017).

É um composto heterocíclico contendo nitrogênio em sua estrutura (sua representação pode ser vista na Figura 1), insolúvel em água e pouco solúvel na maioria dos solventes comuns, devido às fortes ligações inter e intramoleculares de hidrogênio formadas em sua molécula (CHAVAN, 2015; BLYSKAL, 2016).

É classificado quanto a sua aplicação como um corante à cuba, sendo necessário ser quimicamente reduzido à forma chamada leuco-índigo, uma vez que somente nesta forma é solúvel e possui alta afinidade pela fibra (BLYSKAL, 2016). Nesta condição reduzida (amarelada/incolor) é aplicado ao tecido e por oxidação com o oxigênio do ar ou por adição de agentes oxidantes sua cor característica é reestabelecida (ARAÚJO, 2007). O mecanismo de redução-oxidação do índigo é mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Mecanismo de redução-oxidação do corante IB.



Fonte: CHAVAN (2015).

A cor do índigo é a principal fonte de apelo do seu uso no jeans, que dá uma tonalidade azul brilhante ao tecido, além de ser único em sua capacidade de transmitir cor de superfície devido à penetração parcial nas fibras de algodão, pois diferentemente de muitos corantes, uma vez que o tingimento acontece, o Índigo (insolúvel) fica aprisionado no interior das fibras, se ligando mecanicamente à elas (QUINTERO; CARDONA, 2010; MCLOUGHLIN; HAYES; PAUL, 2015; MÜNCHEN et al., 2015).

O corante apresenta ainda como características técnicas a possibilidade de tingimento à temperatura ambiente, a solução de índigo reduzida não é sensível à dureza da água e isso permite a coloração do algodão com um mínimo de pré-tratamento, não faz ligação forte com fibra (de modo que lavagens repetidas removem lentamente o corante sem perder seu viço) e o mais importante, que é o seu preço competitivo (CHAVAN, 2015).

No entanto, embora a baixa solidez do índigo seja uma vantagem frente ao propósito em dar ao jeans uma desejável aparência envelhecida, isto implica em grandes problemas ambientais, já que nos processos de estonagem uma grande quantidade do corante é liberado junto ao efluente (PAUL, 2015).

2.2.2 A Indústria do denim/jeans

O denim é considerado o tecido com maior aceitação dentre todos os produtos têxteis, já que é largamente utilizado por pessoas de diferentes faixas etárias, gêneros e classes (PAUL, 2015).

Sua designação é de um tecido que contém um fio de urdidura tingido e um fio de trama de algodão branco, de modo que o jeans é fabricado a partir de denim tingido com índigo (COLOMERA; KUILDERD, 2015). Embora, por definição, existem algumas diferenças entre denim e *jeans*, atualmente no mercado eles significam a mesma coisa (KAN, 2015).

Autossuficiente na produção de algodão, o Brasil é o quarto maior produtor e consumidor de denim do mundo, além de criar e ditar moda em *jeanswear* mundialmente (ABIT, 2018a). O segmento possui no país mais de 6 mil indústrias, gera 308 mil empregos e movimenta em torno R\$ 8 bilhões por ano (MATURO, 2016).

O denim em si é um tecido resistente e duradouro, mas também rígido e opaco, considerado até sem muita apelação *fashion*. No entanto, algumas técnicas de lavagens mudaram esta imagem, se tornando indispensável para produção de artigos mais despojados, além de deixar as roupas mais maleáveis, proporcionando assim um maior conforto e facilidade ao vestir (PAUL, 2015).

Tradicionalmente essas lavagens são realizadas por método químico (agentes oxidantes/redutores) e mecânico (pedras-pomes) que descolorem o denim, mas diversos outros processos, como uso de laser e enzimas, podem ser aplicados, resultando numa água altamente colorida devido à liberação excessiva do corante, necessitando assim que o efluente gerado na etapa seja tratado (MARYAN; MONTAZER; DAMERCHELY, 2015).

2.2.2.1 O Processo de lavagem

O termo lavagem refere-se ao processo industrial final pelo qual o jeans passa para que ele adquira aparência e tonalidades específicas, conferindo um aspecto mais batido e desbotado na peça como resultado da remoção local do corante Índigo da fibra (LOPES, 2009; MARYAN; MONTAZER; DAMERCHELY, 2015). Este processo é também conhecido como estonagem.

Usualmente o processo destina-se a reduzir a rigidez do tecido, melhorando a maciez e assim proporcionando mais comodidade ao uso.

No entanto, mais modernamente, o principal objetivo da técnica é melhorar a aparência visual das peças, dando olhares mais atrativos (COLOMERA; KUILDERD, 2015).

Lavagem de pedra ou *stonewashing* é ainda a mais famosa de todas as técnicas, onde os jeans são lavados, tradicionalmente, com pedrapomes, que com sua superfície áspera gera atrito e desgasta o tecido (LOPES, 2009). No entanto, embora o uso de pedras (1-2 kg / kg de jeans) tenha cumprido as exigências de mercado, estas causaram também vários problemas, como o rápido desgaste das máquinas de lavar, grande número de peças de segunda linha, condições de trabalho inseguras, além da necessidade de remoção manual de pedrapomes de bolsos e dobras de peças de vestuário (BHAT, 2000). Assim, o acabamento do jeans foi revolucionado pela aplicação de enzimas em meados de 1980, uma relevante alternativa biotecnológica (BHAT, 2000; BELGHITH; ELLOUZ-CHAABOUNI; GARGOURI, 2001).

A lavagem enzimática (ou bioestonagem) pode ser utilizada industrialmente para complementar ou substituir o processo de *stonewashing*. Além disso, levando em consideração os aspectos ecológicos, que estão se tornando cada vez mais importantes, as enzimas têm contribuído para melhorar o perfil ambiental do processo (PAUL, 2015).

Os processos de lavagens têm um alto impacto ambiental e alguns inconvenientes podem ser reduzidos ou eliminados utilizando enzimas, quer seja por um menor consumo de água, energia e tempo, ou pelo não uso de substâncias químicas nocivas (COLOMERA; KUILDERD, 2015).

2.2.2.2 Celulase e a bioestonagem

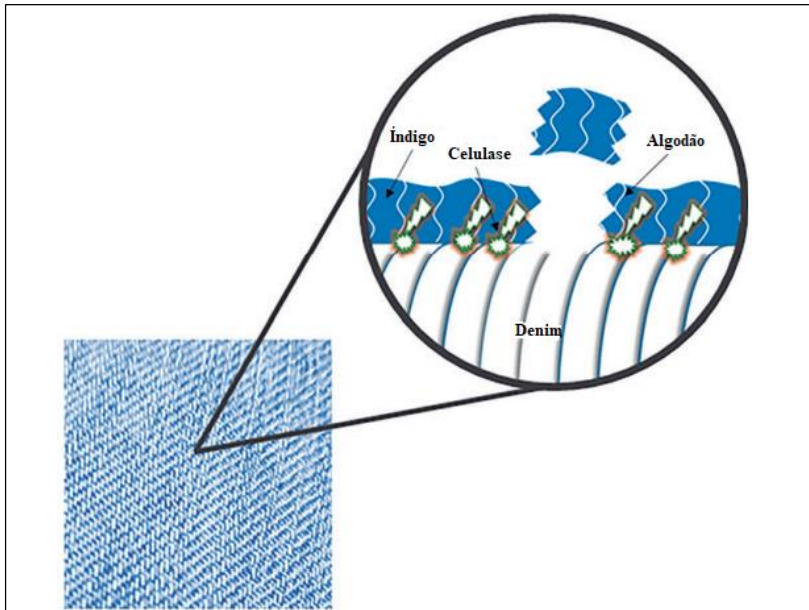
Enzimas são metabólitos capazes de acelerar reações bioquímicas sem serem consumidas, sendo portanto classificadas como biocatalisadores (MARYAN; MONTAZER, 2013).

As celulasas são um sistema enzimático multicomponentes com endoglucanases (EGs), que hidrolisam aleatoriamente dentro da cadeia de celulose e geram oligossacarídeos de diferentes tamanhos e novas extremidades; exoglucanases ou celobiohidrolases (CBHs) que catalisam a quebra de ligações terminais, produzindo celobiose ou glicose; e celobiasas, que hidrolisam celobiose a glicose. Todo o sistema atua sinergicamente durante a degradação da celulose (CAVACO-PAULO, 1998).

Estas enzimas têm efetividade nos substratos têxteis de algodão devido às suas capacidades de modificarem as fibras celulósicas de uma forma controlada e desejada, de modo a melhorar a qualidade dos tecidos, sendo a bioestonagem uma das mais conhecidas aplicações desta enzima (BHAT, 2000).

Na bioestonagem, as celulases hidrolisam a celulose e fazem com que as fibras superficiais se enfraqueçam e se rompam com a abrasão (tecido/tecido) durante o processo (ação mecânica), liberando assim o corante, uma vez que o algodão, principal componente do denim, é constituído por aproximadamente 90% de celulose (KAN, 2015; MÜNCHEN et al., 2015; BESEGATTO et al., 2018). O esquema de ação da celulase é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema de ação da celulase no processo de bioestonagem.



Fonte: Adaptada de Besegatto et al. (2018).

Este tratamento é uma maneira mais ambientalmente amigável de melhorar as propriedades do jeans, sendo já reconhecido que as celulases com maior atividade de EGs são preferidas para se conseguir a aparência de envelhecido e este efeito é melhor obtido em máquinas que

proporcionam uma ação de batimento vigoroso (BELGHITH; ELLOUZ-CHAABOUNI; GARGOURI, 2001).

O uso de celulase inclui algumas vantagens, como (BHAT, 2000; KAN, 2015):

- Tratamento mais limpo e econômico quando comparado ao *stonewashing*, já que garante o mesmo resultado com um menor tempo e consumo de água, reduzindo assim os resíduos gerados e os desgastes das máquinas de lavar;
- Uma pequena quantidade de enzima pode substituir vários quilogramas de pedras-pome durante a lavagem, resultando em uma maior produtividade das máquinas devido ao aumento do espaço disponível para as peças;
- Redução substancial de vestuário com danos, uma vez que a variabilidade da qualidade e imperfeições também são reduzidas;
- A duração ou o número de lavagens de enxágue após o tratamento enzimático é inferior à lavagem com pedra-pome;
- Condições e ambiente de trabalho mais seguros;
- O vestuário apresenta uma sensação mais suave e de melhor aparência;
- Possibilidade de automatizar o processo com dispositivos de dosagem quando se utilizam preparações de celulase líquida.

No entanto, o processo apresenta algumas desvantagens também, sendo o principal a forte tendência do corante liberado se redepositar sobre as peças, fenômeno esse conhecido como *backstaining*, que mascara o efeito de contraste branco/azul do produto acabado (COLOMERA; KUILDERD, 2015; BESEGATTO et al., 2018). Portanto, controlar a redeposição, especialmente onde são esperados grandes contrastes, é de suma importância (BHAT, 2000). O que pode ser resolvido através da adsorção do corante Índigo liberado no banho de lavagem (MARYAN; MONTAZER; DAMERCHELY, 2015).

2.2.3 Consumo de água na indústria têxtil

A indústria têxtil é uma das indústrias de maior utilização e poluição de água no mundo, uma vez que a maior parte dos processos de produção têxtil, tais como pré-tratamento, tingimento e acabamento, consomem grandes volumes de água limpa, gerando também grandes volumes de efluentes, que têm como características principais sua cor intensa e alta concentração de compostos orgânicos e sais (CHEN et al., 2017).

Para produzir uma unidade de tecido, a quantidade de água necessária pode variar de acordo com sua qualidade, tonalidade necessária, os corantes e produtos químicos utilizados e do número de passos necessários para a sua produção (BRİK et al., 2006). Em uma estimativa feita pela *National Geographic Magazine*, do consumo necessário para o processamento integral de itens comuns, incluindo têxteis (da obtenção de fibras até que o artigo esteja pronto para uso final), o denim está no topo da pirâmide de têxteis que consomem água, com um volume total de aproximadamente 11 m³ por cada par de jeans (SANCHEZ, 2015). Esse elevado consumo se constitui em uma preocupação, especialmente em países onde a falta de água doce é ou será um problema num futuro próximo (GÜYER; NADEEM; DIZGE, 2016).

Para fins de utilização, a qualidade da água deve ser de tal modo que evite qualquer problema no processo e/ou na qualidade do produto final. Por isso, geralmente se utiliza água de boa qualidade nos processos, embora às vezes uma água de mais baixa qualidade possa ser usada também (VOLMAJER VALH et al., 2011).

Deste modo, as empresas precisam procurar alternativas para suprir suas necessidades de água, como a adoção de práticas de tratamento de águas residuais, tendo em vista atender aos critérios de qualidade de reutilização, para assim alcançar diminuições significativas no consumo de água industrial e assegurar reservas de água subterrânea para o futuro (GÜYER; NADEEM; DIZGE, 2016).

2.3 EFLUENTE TÊXTIL

A indústria têxtil produz grandes volumes de efluentes devido aos seus processos, situando-se na gama de 21-377 m³ por tonelada de produtos têxteis (SALA; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2012; ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015). Estes efluentes têm como característica ser altamente coloridos, possuir alta DBO, DQO, elevadas cargas de sais e apresentarem grandes variações em sua composição (HOLKAR et al., 2016; CHEN et al., 2017).

O controle da poluição das águas tem se tornado cada vez mais importante, juntamente com a legislação governamental cada vez mais rigorosa, o que têm forçado as indústrias têxteis a tratar suas águas residuais a um padrão cada vez mais alto (ROBINSON et al., 2001).

Assim, o tratamento da água é uma questão crucial na indústria têxtil, já que além de gerar um grande montante, gera também efluentes que contêm quantidades significativas de corantes e auxiliares residuais

poluentes (HU et al., 2016). Considerando tanto esse grande volume quanto a composição do efluente, a indústria têxtil pode ser considerada uma das mais poluentes em todos os setores da indústria (GUMUS; AKBAL, 2011).

Aliado a isso, o tratamento adequado desses efluentes faz-se estritamente necessário uma vez que influências adversas podem ser causadas não só ao o meio ambiente, como também à saúde humana (OZTURK et al., 2015). Como consequência, a remoção de corantes, bem como de outros contaminantes orgânicos ou inorgânicos, do efluente têxtil, tem sido classificada como a tarefa mais importante na produção de produtos têxteis sustentáveis (CHEN et al., 2017).

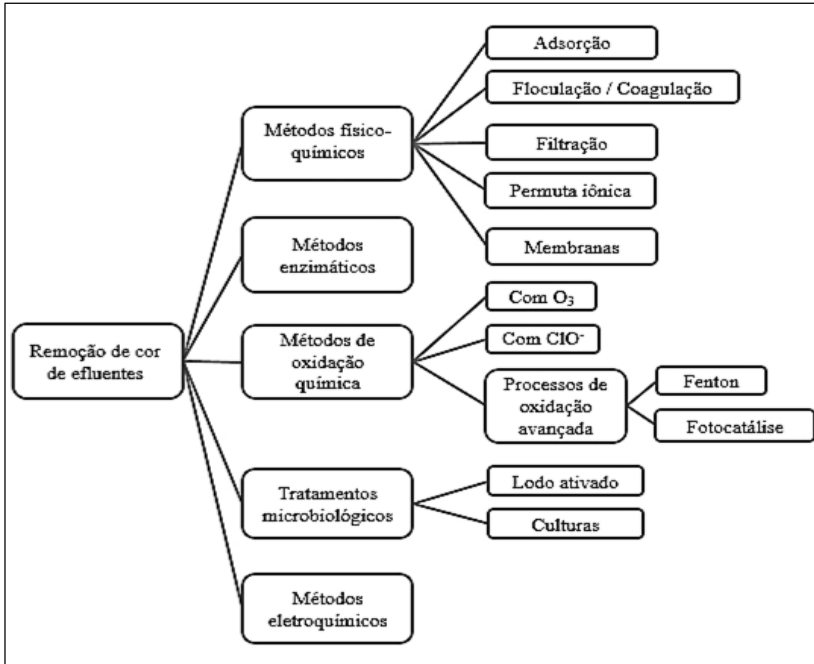
2.3.1 Técnicas de tratamento de efluente têxtil

Existem vários métodos de tratamento para efluentes têxteis, envolvendo métodos biológicos, físico-químicos ou a combinações destes (TURHAN et al., 2012). Dentre os mais comuns pode-se citar o tratamento biológico por lamas ativadas e a floculação/coagulação (BUSCIO; CRESPI; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2015).

A presença de corantes no efluente mesmo que em concentrações muito baixas é altamente visível e indesejável (ROBINSON et al., 2001). No entanto, sua remoção não é uma tarefa fácil, devido à estabilidade química e resistência dos corantes têxteis, assim a aplicação de tratamentos específicos se faz necessário (BES-PIÁ et al., 2005; BUSCIO; CRESPI; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2015).

As diferentes técnicas e métodos mais utilizados que visam a descoloração do efluente, estão esquematicamente representados na Figura 3. As águas residuais têxteis tratadas, que no passado eram descarregadas para o esgoto, são hoje em dia recicladas nos processos industriais para uso quando a qualidade da água é satisfatória (AMAR et al., 2009).

Figura 3 - Principais métodos de remoção de corantes de efluentes têxteis.



Fonte: Adaptada de Sala; Gutiérrez-Bouzán (2012).

2.3.1.1 Adsorção

Devido à estrutura complexa dos corantes têxteis, tratar seus efluentes é uma tarefa desafiadora, uma vez que são recalcitrantes e estáveis à luz e ao calor, fazendo com que os métodos convencionais, como o biológico, sejam muitas vezes ineficazes na sua remoção. No entanto, a adsorção tem se mostrado um método eficiente para a remoção destes corantes, produzindo efluentes tratados de alta qualidade (SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017).

Adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos (adsorvente) em concentrar na sua superfície determinadas substâncias (adsorbato) existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície do sólido, quanto maior for a superfície por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a

adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente sólidos com partículas porosas (GOMIDE, 1988).

A adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais como temperatura, pH, agitação e tempo de contato. No caso dos corantes, o grau de adsorção varia ainda conforme as propriedades do corante, a estrutura e química de superfície do adsorvente (ROCHA et al., 2012; SOTILES, 2017). Sendo assim, é de suma importância avaliar a relação entre a adsorção e os parâmetros que a influenciam.

Variados adsorventes vêm sendo estudados no tratamento de efluentes têxteis, sendo o carvão ativado o mais comumente empregado, principalmente por apresentar grande capacidade adsorptiva, contudo, por vezes o seu uso é limitado devido ao seu elevado custo (GUPTA; SUHAS, 2009; ROCHA et al., 2012; UZAL, 2015). Além deste, o uso de outros adsorventes tem sido relatado no tratamento de águas residuais com corantes, tais como: sílica (BADIEI et al., 2014; ZHANG et al., 2016), alumina (WASTI; ALI AWAN, 2016), zeólitas (KULEYIN; AYDIN, 2011; GARG et al., 2014), lodo (CORUH; GEYIKCI; ERGUN, 2011; HU; HU, 2014; SONAI et al., 2016), turfa (SEPULVEDA; SANTANA, 2013), quitosana (HOSSINI et al., 2017; SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017), biomassa (ANGELOVA et al., 2016), resíduos agroindustriais (CHOWDHURY; SAHA, 2013; SEPÚLVEDA; CUEVAS; CONTRERAS, 2015; TRAN et al., 2017) e argilas (ALMAZÁN-SÁNCHEZ et al., 2016; AYARI; KHELIFI; TRABELSI-AYADI, 2018).

No entanto, os pesquisadores têm se dedicado, principalmente, à adsorção de azul de metileno (corante básico) e diferentes corantes reativos. No Quadro 2 estão compilados os poucos trabalhos encontrados de remoção de Índigo Blue por processos adsorptivos.

Quadro 2 - Trabalhos de remoção de Índigo Blue por adsorção.

Autor (Ano)	Efluente	Adsorvente	Condições	Remoção de cor
Dhaouadi e M'henni (2008)	Real	Lodo bruto seco	25 °C, pH 12,3 por 24 h	Capacidade de retenção de 8,1 mg/g (% não informada)
Wambuguh e Chianelli (2008)	Simulado	Argila paligorsquita	400 rpm por 24 h	Redução significativa da cor (% não informada)
Trujillo-Reyes et al. (2010)	Solução de corante (20 mg/L)	Nanopartículas de Fe-Cu e nanoligas de C/Fe-Cu	Temperatura ambiente, 25 rpm por até 25 min	Capacidade de adsorção de 92 - 103 mg/g (% não informada)
Aber e Sheydaei (2012)	Real	Fibra de carvão ativado	12,5 °C, 170 rpm, pH 8,5 por 125 min	Capacidade de remoção de DQO 500 mg/g (% não informada)
Maryan, Montazer e Damerchely (2015)	Real	Lacase + montmorilonita (Cloisite 10A)	65 °C, pH 4,5 por 1 h	100%
Almazán-Sánchez et al. (2016)	Solução de corante (100 mg/L)	Montmorilonita e carvão ativado modificados com Fe e CU	30 °C, pH 6,2, 120 rpm por até 96 h	90 - 100%
Zhu et al. (2016)	Solução de corante (50 mg/L)	Xerogéis de carboximetilcelulose de sódio e quitosana	10 °C, 100 rpm por 1 h	88,2%
Chen et al. (2018)	Solução de corante (1×10^{-5} M)	Estruturas metal-orgânicas de lantanídeos	Temperatura ambiente por 12 h	62%

Fonte: Autora (2019).

2.3.1.1.1 Argilas

Argilas são materiais naturais e definidos de forma ampla como minerais de tamanho nanométrico que compõe muitos solos, sedimentos, rochas e água (PINNAVAIA, 1983; RAFATULLAH et al., 2010). Quanto às suas estruturas, são formadas por lamelas empilhadas de espessura entre 1 - 100 nm, sendo classificadas, principalmente, pelas diferentes razões dessas lamelas, dentre as quais, principalmente, podemos citar a montmorilonita, saponita, hectorita, caulinita, micas e cloritas.

Esses materiais, por se apresentarem na forma de pequenas partículas e devido às suas propriedades de intercalação incomuns, proporcionam uma área superficial apreciável para a adsorção (PINNAVAIA, 1983), além de, geralmente, serem de baixo custo, encontradas em abundância, ambientalmente amigável, possuírem estabilidade química e mecânica e alta capacidade de troca iônica (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; RAFATULLAH et al., 2010; MARYAN; MONTAZER; DAMERCHELY, 2015). Essas características fazem com que as argilas sejam consideradas eliminadores naturais de poluentes (RAFATULLAH et al., 2010).

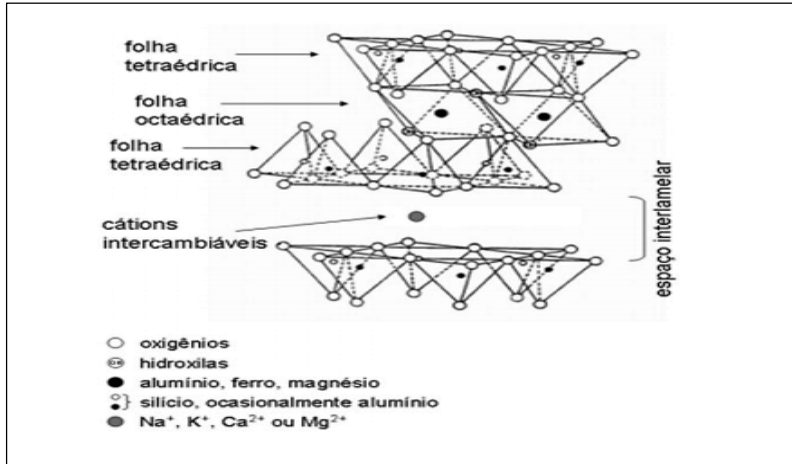
A montmorilonita é uma argila cuja camada é formada por uma folha octaédrica central (composta por cátions de alumínio - Al), que compartilha oxigênio e hidroxilas com duas folhas tetraédricas de silício (Si), como pode ser observado na Figura 4, originando uma unidade estrutural chamada de 2:1 (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; BETTIO, 2011).

A deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas (moléculas de Si são substituídas por moléculas de Al nos sítios tetraédricos e de Al por magnésio, manganês ou ferro nos sítios octaédricos), resulta em um excesso de cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions interlamelares (sódio, potássio, cálcio e magnésio), de modo que as substituições podem ser realizadas sem afetar sua estrutura, uma vez que os íons possuem tamanhos similares (VIGNOLA, 2011; DUARTE-NETO et al., 2014).

Dentre as montmorilonitas, pode-se destacar a bentonita sódica, que apresenta como principal característica a de aumentar várias vezes seu espaçamento quando umedecida, já que o íon sódio, que tem menor força atrativa que o cálcio, permite uma maior entrada e acúmulo de água entre suas camadas resultando no seu inchamento até completa esfoliação, o que aumenta sua área específica superficial disponível (TEIXEIRA-

NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; BETTIO, 2011; DUARTE-NETO et al., 2014).

Figura 4 - Representação esquemática da estrutura lamelar de uma montmorilonita.



Fonte: TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO (2009)

No Brasil, só há bentonitas naturais cálcicas, uma vez que o país não possui reservas de bentonitas sódicas, sendo todas elas importadas ou produzidas a partir da bentonita cálcica em processo de beneficiamento (ativação) usando carbonato de sódio. Os Estados Unidos são os maiores produtores mundiais de bentonita sódica (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; DUARTE-NETO et al., 2014).

2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

Com legislações ambientais vigentes cada vez mais rigorosas e com a demanda por água cada vez maior, o tratamento de efluentes da indústria têxtil tem despertado o interesse de um grande número de pesquisadores, impulsionados tanto pelo grande volume de água residuária gerada e sua composição, que a coloca com uma das indústrias de maior poluição no mundo, quanto pela importância econômica do setor. No entanto, este tratamento é dificultado pela presença de corantes que mesmo em baixas concentrações são altamente perceptíveis e recalcitrantes, causando sérios danos, principalmente, à biota aquática, o

que fez com que os processos de adsorção ganhassem atenção devido à qualidade dos efluentes tratados.

Nesse contexto, diversos trabalhos têm se concentrado no desenvolvimento e aplicação de diferentes tipos de adsorventes de baixo custo, especialmente na adsorção de azul de metileno como substância modelo e de diferentes corantes reativos. No entanto, diante do exposto e encontrado na literatura até o momento (Quadro 2), é possível observar que são poucos os trabalhos referentes à descoloração de efluentes têxteis reais com Índigo Blue por adsorção, dada a maior dificuldade de trabalhar com esse tipo de efluente pela sua complexidade.

Além disso, a possibilidade de junção do tratamento de adsorção à bioestonagem abre novas perspectivas para o processo, evidenciando a importância de sua realização e apresentando assim grande potencial para um estudo mais aprofundado. Enfatiza-se ainda que não foi encontrado nenhum estudo sobre o reúso do efluente tratado da etapa de bioestonagem por tal método, bem como de sua realização em escala ampliada, sendo estas as maiores contribuições do presente trabalho.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 Efluente têxtil

Para a etapa de determinação das condições de adsorção, o efluente têxtil real utilizado foi obtido de uma indústria de jeans localizada no Estado de Santa Catarina e cedido pela empresa Coratex. As amostras foram coletadas após o processo de bioestonagem e enviadas ao Laboratório de Transferência de Massa - LABMASSA - do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), onde os experimentos foram realizados. Este foi fracionado e mantido sob refrigeração, aproximadamente 7 °C até sua utilização, sem qualquer tratamento prévio.

3.1.2 Argila

Como adsorvente foi utilizado uma bentonita naturalmente sódica (Cloisite NA, BYK), gentilmente doada pela empresa Colormix. Segundo informações do fabricante, a argila Cloisite NA apresenta umidade de 4 - 9% e tamanho de partícula menor que 25 µm.

3.1.3 Enzima

A enzima comercial utilizada, Corabac SP, foi gentilmente cedida pela Coratex, uma celulase neutra cujas principais características, constantes em sua ficha técnica, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades da enzima Corabac SP.

CARACTERÍSTICAS	
pH	6,0 - 7,0
Temperatura	45 - 65 °C
Estabilidade	6 meses em temperaturas entre 5 – 40 °C

Fonte: Coratex, 2016.

3.1.4 Tecidos

Para os estudos de adsorção e bioestonagem simultâneos e também de reúso foram utilizados jeans cortados em pedaços de aproximadamente 20 x 30 cm. Estes foram pesados e divididos em lotes para os experimentos de modo que, em cada um dos lotes, tivesse um jeans com dois tecidos brancos diferentes (poliéster e algodão) costurados na parte traseira (Figura 5) para observações de redeposição do corante após lavagem. Todos os tecidos utilizados foram cedidos gentilmente pela empresa Coratex.

Segundo ficha técnica disponibilizada pela Coratex, a composição do jeans é de 98% algodão e 2% elastano, construção sarja 3x1 e gramatura de 305 g/m² (9 oz/jd²).

Figura 5 - Amostra de jeans (frente e costas) com tecidos costurados.



Fonte: Autora (2019).

3.1.5 Equipamentos

Os equipamentos utilizados no trabalho foram:

- Agitador magnético (Dist);
- Balança analítica (Miconal AB204-S);
- Banho termostatizado (Dist);
- Centrífuga (Jouan B4i);
- Condutivímetro (AZ ®);
- Espectrofotômetro: (Femto Cirrus 80);
- Espectrofotômetro (CM 3600A, Konica Minolta);
- Estufa (Marconi MA 035);

- Máquina de lavagem (Mathis MTP-HT);
- Mufla (EDG 3P-S);
- pHmetro (Quimis);
- Rama (Mathis LTE-S).
- *Shaker* (New Brunswick Scientific, Excella E25);
- Turbidímetro (MS Tecnoyon - TB 1000);
- Ultra centrífuga (Beckman Coulter Optima L-90k)

3.1.6 Reagentes

Os reagentes utilizados foram:

- Ácido 3,5-Dinitrosalicílico (Vetec);
- Ácido clorídrico (Lafan);
- Carboximetilcelulose de sódio de 90.000 Daltons (Sigma Aldrich);
- Fosfato de potássio monobásico (Vetec);
- Fosfato de sódio dibásico (Vetec);
- Hidróxido de sódio perolado (Lafan);
- Glicose D (+) anidra (Vetec);
- Tartarato de sódio e potássio (Dinâmica).

3.2 MÉTODOS

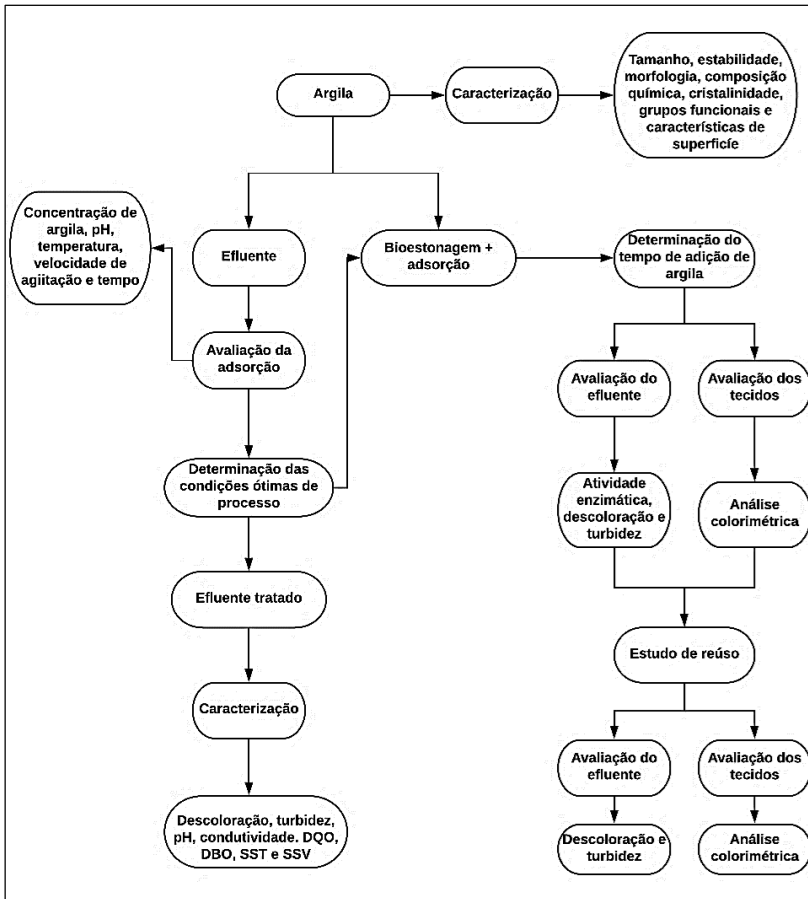
Um esquema geral da pesquisa é apresentado na Figura 6.

3.2.1 Análises de caracterização

3.2.1.1 Do adsorvente

A argila foi submetida à determinação de tamanho de partícula e estabilidade, análises essas realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. A medição do tamanho da partícula foi determinada por espalhamento de luz dinâmico (NANO-flex®, Particle Metrix) e a estabilidade via potencial zeta, realizada em equipamento acoplado ao NANO-flex (Stabino®, Particle Metrix), capaz de determinar pontualmente o valor em mV e também de ser ajustado para realizar medições sob efeito da variação de pH da amostra, que no caso foi de 3 a 10.

Figura 6 - Fluxograma geral da pesquisa.



Fonte: Autora (2019).

Para obtenção de características morfológicas e de composição química elemental foram realizadas análises de MEV/EDX - Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (TM-3030, Hitachi) no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As amostras foram recobertas com ouro e as análises realizadas utilizando aumentos de 500 e 3000 vezes.

Para determinar a cristalinidade, difração de raios-X (DRX) foi realizada usando um difratômetro analítico PAN tipo X'Pert PRO (PW 3040/60) com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operando em 40 kV e 45 mA. A varredura foi feita de 3 a 30° (2θ) com passo de $0,06^\circ$ e tempo por passo de 79 s no Laboratório Multiusuário de Difração de Raio X do Departamento de Física da UFSC.

Foram também realizadas análises com o intuito de identificar os principais grupos funcionais da argila por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) na faixa de comprimento de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} (Cary 600 Series, Agilent Technologies), sendo as amostras misturadas com KBr e feitas na forma de pastilha. As análises das características de superfície (área superficial e volume de poro), pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller), foram realizadas por meio de ensaios de fisissorção utilizando adsorptômetro automático (Autosorb-1, Quantachrome). As amostras foram previamente secas em temperaturas na faixa de 100 - $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo (10 - 7 torr) e então a adsorção de nitrogênio gasoso foi medida a 77K, sendo estas análises realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.2.1.2 Do efluente

A eficácia do tratamento utilizado foi avaliada por parâmetros indicadores de qualidade comparando o efluente não tratado com o tratado. Os parâmetros avaliados foram: descoloração, turbidez, pH, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV). As análises foram feitas no LABMASSA, com exceção das análises de DQO e DBO_5 realizadas no Laboratório Integrado de Meio Ambiente - LIMA - do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, segundo padrões estabelecidos nos *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1995). Os métodos estão descritos no Quadro 3.

Quadro 3 - Métodos analíticos utilizados para caracterização do efluente.

PARÂMETRO	MÉTODO
Descoloração (%)	Espectrofotométrico
Turbidez (NTU)	Nefelométrico em turbidímetro (MS Tecnopon), método 2130B
pH	pHmetro digital calibrado (Quimis)
Condutividade (mS/cm)	Condutivímetro digital calibrado (AZ ®)
DQO (mg/L)	Colorimétrico de refluxo fechado em bloco digestor (HACH), método 5220 D
DBO ₅ (mg/L)	Respirométrico em medidor manométrico de bancada (HACH), método 5210 D
SST (mg/L)	Seco à 103-105 °C, método 2540 D
SSV (mg/L)	Ignição à 550 °C, método 2540 E

Fonte: Autora (2019).

3.2.2 Determinação da atividade enzimática

A atividade da celulase utilizada nos experimentos foi medida através da quantidade da glicose liberada, após hidrólise do substrato carboximetilcelulose (CMC), pelo método DNS, descrito por Miller (1959). O DNS, de cor amarela, ao entrar em contato com açúcares redutores, é reduzido a um composto de coloração alaranjada proporcional à atividade enzimática, monitorado à 540 nm.

Para a determinação, 900 µL de solução 4% (m/v) de CMC e 100 µL de solução 1% (m/v) de enzima, preparadas em tampão fosfato (0,05 M, pH 6,0), foram incubados em tubos de ensaio (triplicata) a 55 ± 1 °C por 30 min. Ao final deste período, foram adicionados 1,5 mL de DNS aos tubos e colocados em banho de água fervente por 5 min. Após esse tempo, a reação foi paralisada em banho de gelo. Por fim, as absorbâncias das amostras foram medidas e a quantidade de glicose foi determinada através de uma curva de calibração, onde uma solução de glicose foi utilizada como padrão.

Foram também preparados tubos controle (branco), que continham os mesmos componentes de determinação citados acima. No entanto, o

DNS foi acrescentado antes da adição de solução de enzima, como um tempo zero de reação.

Uma unidade de atividade (U) foi definida como a quantidade de enzima que libera 1 μmol de glicose por minuto. A atividade (A) foi expressa em U/mL de acordo com a Equação 1.

$$A \text{ (U/mL)} = \frac{M_{\text{glicose}}}{t \cdot V_E} \quad (1)$$

Onde:

A = atividade enzimática;

M_{glicose} = quantidade de glicose liberada (μmols);

t = tempo de reação (min);

V_E = volume de enzima utilizada na hidrólise (mL).

3.2.3 Avaliação de cor

Os tecidos foram analisados por meio de testes de determinação colorimétrica (CM 3600A, Konica Minolta) empregando o espaço de cor $L^*a^*b^*$, onde o L^* (+L mais claro e -L mais escuro) indica luminosidade, o a^* (+a mais vermelho e -a mais verde) e o b^* (+b mais amarelo e -b mais azul) são coordenadas cromáticas, sendo o ΔE^* a diferença total de cor, calculado conforme a Equação 3:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3)$$

3.2.4 Experimentos de adsorção em efluente têxtil real

Após a realização de testes preliminares, foram realizados experimentos de adsorção (em duplicata) a fim de encontrar as melhores condições de processo. Estes experimentos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL pela adição de argila em 50 mL de efluente sob agitação magnética por 3 min para mistura. Transcorrido esse tempo, os frascos eram levados ao *shaker* à 25 °C e 140 rpm por um tempo fixo de 4 horas. Após o processo, o efluente era transferido para tubos tipo falcon de 50 mL (para observação de decantação) e depois centrifugado a 3136 x g por 5 min, afim de acelerar a separação e obter melhores resultados de remoção. Os parâmetros avaliados nesta parte experimental foram:

- Concentração de argila: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 g/L;
- pH: 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0 (correções com solução de HCl ou NaOH 1 M);
- Temperatura: 25, 35 e 45 °C;
- Velocidade de agitação: 100, 140, 180 e 220 rpm;
- Tempo de contato: 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5 e 6 h.

Após o estudo destas variáveis e com os parâmetros definidos, o processo foi conduzido para fins de validação e de obtenção de efluente tratado para análises de caracterização, conforme descrito no item 3.2.1.2 (Quadro 3).

As reações foram acompanhadas espectrofotometricamente através das medidas dos valores de absorbância (lidas em triplicata) e utilizadas para cálculos de descoloração, conforme Equação 2. Para isso, foram feitas varreduras espectrais com o objetivo de obter o pico máximo de absorção do corante, encontrado em 667 nm.

$$D (\%) = \frac{Abs_{inicial} - Abs_{final}}{Abs_{inicial}} \cdot 100 \quad (2)$$

Sendo:

D = descoloração;

Abs_{inicial} = absorbância inicial;

Abs_{final} = absorbância final.

Por fim, medidas de atividade da celulase, conforme metodologia descrita no item 3.2.2, utilizando o efluente tratado para preparo da solução enzimáticas (após decantação e centrifugação) foram realizadas com o intuito de avaliar sua ação na água de reúso.

3.2.5 Estudo de junção do método de adsorção ao de bioestonagem

A fim de se verificar a possibilidade de junção do processo de tratamento de efluente por adsorção ao de bioestonagem em uma única etapa foram realizados experimentos de quatro processos distintos:

1. Tradicional, sem argila (P1);
2. *All-in*: argila e celulase desde o início do processo (P2);
3. Adição de argila após 20 min de processo (P3);
4. Adição de argila após 40 min de processo (P4).

Estes experimentos, utilizando aproximadamente 1 kg de jeans, foram realizados em uma máquina de lavagem de tambor rotativo (40 rpm) termo-controlado, sendo as soluções de enzima e argila preparadas separadamente e as condições utilizadas descritas na Tabela 2.

Em todos os processos, a solução de enzima era primeiramente adicionada na etapa de entrada de água no equipamento (temperatura ambiente) e após isto acionada a rotação para mistura e aquecimento até chegar a 30 °C, momento em que os tecidos eram então colocados e mantidos por 60 min. Assim, a diferença entre os processos se deu no momento de adição da argila, onde no *all-in* (P2) sua adição aconteceu logo em seguida à da enzima, antes ainda da adição dos tecidos, e nos tratamentos P3 e P4 após respectivos 20 e 40 min do início da lavagem (30 °C).

Tabela 2 - Condições experimentais utilizadas no processo de junção.

CONDIÇÕES	
Temperatura	30 °C
Tempo	60 min
Relação de Banho	1:6
Enzima	1% (m/m) (em relação ao tecido)
Argila	2,5 g/L (em relação a água)

Fonte: Autora (2019).

Completados os 60 min totais de processo, os tecidos foram enxaguados duas vezes (relação de banho 1:10), secos em Rama a uma temperatura de 100 °C durante 5 min e analisados quanto à cor, para avaliar o efeito da bioestonagem e da redeposição de corante, conforme item 3.2.15. Foram também realizados ensaios por MEV (item 3.2.1.2), para observação da superfície do jeans antes e após lavagem. Os efluentes gerados pelos diferentes processos foram também analisados quanto à descoloração e turbidez (Quadro 3).

O efeito da adição de argila foi investigado em experimentos determinando a atividade da celulase (item 3.2.1.3) de 20 em 20 min até um total de 120 min. Para isto, amostras destrutivas contendo só enzima (1% m/m) ou enzima (1% m/m) e argila (2,5 g/L) foram preparados por

meio de sua(s) adição(ões) em 10 mL de água destilada contida em Erlenmeyer de 50 mL, sob agitação magnética, e levadas ao *shaker* à 30 °C e 250 rpm. Para as amostras contendo enzima e argila, a argila foi primeiramente adicionada e deixada em agitação por 3 min, para então ser adicionada a enzima, agitada por 30 s para mistura (tempo 0).

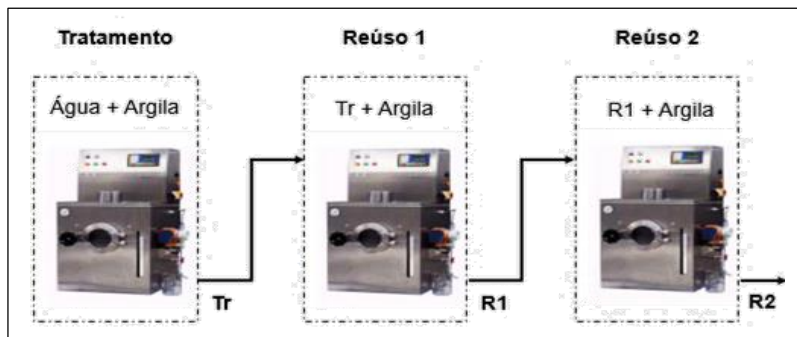
3.2.6 Estudo de reúso do efluente tratado

Após a realização dos processos combinados de bioestonagem/adsorção, e no melhor processo encontrado, tendo em vista que o processo simultâneo economiza etapa, maquinário e tempo, foram realizados experimentos de reúso do efluente tratado por tal método.

Estes experimentos, também utilizando 1 kg de jeans, máquina de lavagem de tambor rotativo (40 rpm) termo-controlado e condições especificadas na Tabela 2, tiveram o intuito de averiguar se o efluente tratado poderia ser reutilizado no processo de bioestonagem de modo a não interferir na atividade da celulase utilizada e no efeito esperado sobre o jeans. Para isto, na melhor condição de processo simultâneo definido na etapa anterior, o efluente tratado foi então centrifugado, analisado quanto à atividade da celulase (item 3.2.1.3) e utilizado em um primeiro reúso, sendo este então submetido a um novo processo simultâneo e o efluente gerado centrifugado e utilizado em um segundo reúso.

Os efluentes obtidos (Tr, R1 e R2) foram analisados quanto à descoloração e turbidez (Quadro 3) e os tecidos quanto à cor e redeposição do corante IB (item 3.2.1.5). A representação esquemática dos reúsos pode ser vista na Figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática do estudo de reúso do efluente tratado.



Fonte: Autora (2019).

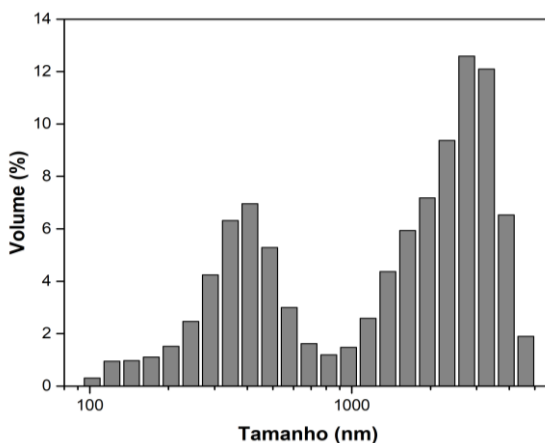
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.1.1 Tamanho de partícula e estabilidade

Os resultados provenientes da análise de distribuição de tamanho por volume estão apresentados na Figura 8 e da variação do potencial zeta em função do pH (3 a 10) na Figura 9.

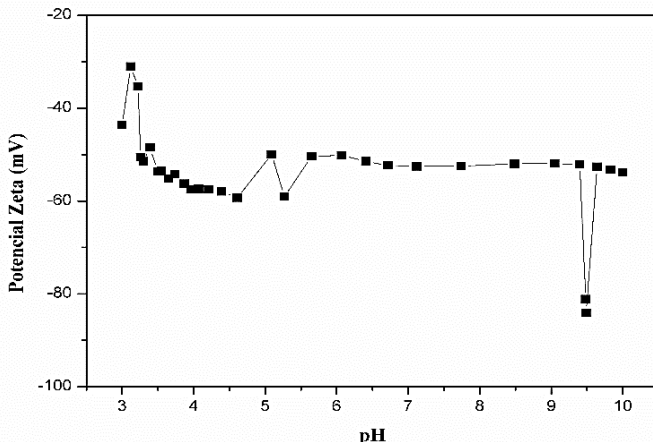
Figura 8 - Distribuição de tamanho da argila.



Fonte: Autora (2019).

De acordo com a distribuição apresentada na Figura 8, a maior parte da argila (65,2%) apresenta tamanho de 2.771 nm e o restante (34,8%) tamanho menor (404 nm), o que não deixa de estar em conformidade com a informação fornecida pelo fabricante (tamanho menor que 25 μm). No entanto, sendo o valor obtido menor do que o esperado, o resultado traz melhores perspectivas quanto à finalidade proposta, já que teria maior área superficial disponível para adsorção.

Figura 9- Variação do potencial zeta da argila em função do pH.



Fonte: Autora (2019).

O valor obtido de potencial zeta em pH 9,6 (pH da solução de argila preparada em água destilada com 2,5 g/L) foi de -85,1 mV. Segundo Ngulube et al. (2017) esse valor negativo de carga superficial da bentonita está associado às substituições isomórficas da sua estrutura, que causa uma deficiência de cargas positivas, como resultado da substituição parcial de Si^{4+} por Al^{3+} e de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , nas camadas tetraédricas e octaédricas, respectivamente.

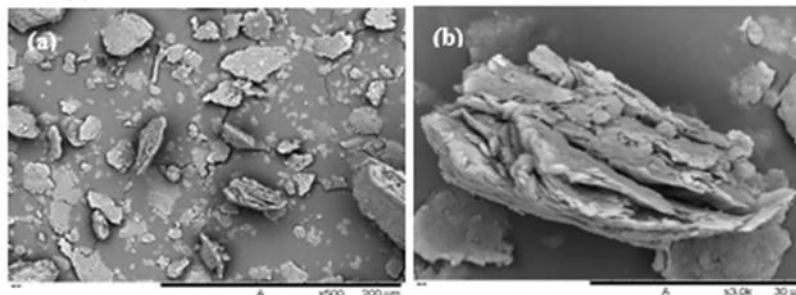
O valor do potencial zeta ainda nos dá indicativos da estabilidade da solução, uma vez que valores positivos ou negativos elevados (como é o caso da argila) são considerados como estabilizados eletricamente, enquanto tendem a se agregar ou flocular aqueles com valores baixos (inferiores a -30 mV ou superiores a +30 mV) (HANAOR et al., 2012). Assim, ao analisar o potencial zeta da argila variando o pH (de 3 a 10), mostrado na Figura 9, é possível observar que ela se mantém estável e com valor negativo em toda faixa estudada, apresentando valores entre -31,03 (pH 3,1) e -84,1 mV (pH 9,5).

4.1.2 Morfologia e composição química

O uso em conjunto do MEV/EDX permite, além de obtenção de imagens, a determinação da composição química elementar do material.

Na Figura 10 podem ser vistas as imagens da argila e na Tabela 3 os seus principais elementos químicos.

Figura 10 - Micrografias da bentonita sódica em ampliações de 500 (a) e 3000 vezes (b).



Fonte: Autora (2019).

Ao observar as imagens obtidas por meio de MEV (Figura 8), é possível observar que as argilas apresentam tamanhos diferentes e superfície irregular. Além disso, pode ser vista, na imagem de maior ampliação, sua estrutura em forma de finas camadas. Essa característica estrutural, aliada a sua capacidade de permuta iônica, estabilidade químico-mecânica e a capacidade de aumento do seu espaço interlamelar quando exposto à água, atributo das montmorilonitas, fazem desses materiais candidatos promissores para processos de adsorção (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008; NGULUBE et al., 2017).

Tabela 3 - Elementos químicos da bentonita sódica.

ELEMENTO	MASSA (%)
C	45,49 ± 0,49
O	40,74 ± 0,92
Si	8,12 ± 0,25
Al	3,28 ± 0,16
Fe	1,12 ± 0,24
Na	0,75 ± 0,13
Mg	0,50 ± 0,10

Fonte: Autora (2019).

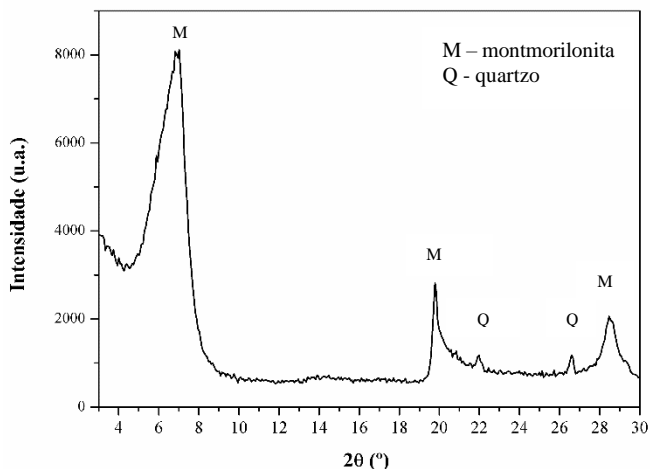
Tradicionalmente, argilas são classificadas como aluminossilicatos, mas como em sua composição química, evidenciado na Tabela 4, possuem em maior proporção o oxigênio que os outros elementos (Al, Fe e Mg), com exceção de C, podem ser considerados como hidróxidos de silício, podendo conter ainda outros minerais associados e impurezas na forma de C, como carbonatos (BERGAYA; LAGALY, 2006).

A presença de Na ($0,75 \pm 0,13\%$) também foi detectada, já que a argila (Cloisite NA) é uma bentonita naturalmente sódica, estando presente, principalmente, em seu espaço interlamelar, e os outros elementos (Al, Fe e Mg) em sua folha octaédrica, como representado esquematicamente na Figura 4. Esses cátions de sódio estão associados a um maior poder de inchamento desta argila (DUARTE-NETO et al., 2014).

4.1.3 Cristalinidade

O difratograma de raios-X da argila utilizada neste trabalho é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Difratograma de raios-X da bentonita sódica.



Fonte: Autora (2019).

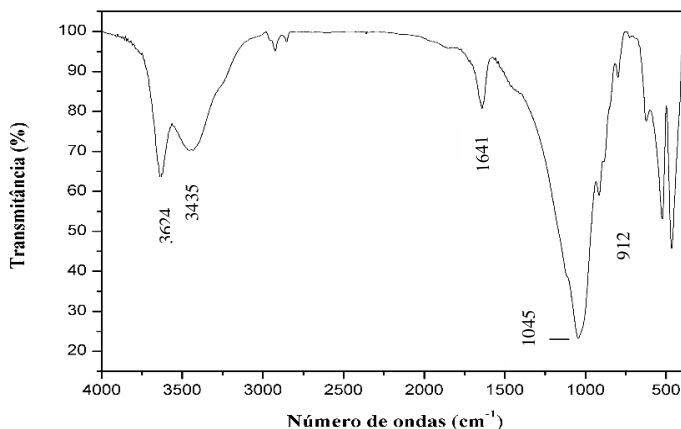
O DRX da bentonita sódica (Figura 11) apresentou uma forte reflexão a $2\theta = 6,8^\circ$, reflexão esta correspondente à montmorilonita, que é o mineral argiloso predominante da bentonita (KUMARARAJA et al.,

2018). Outros picos de montmorilonita com ângulo 2θ de $19,8^\circ$ e $28,4^\circ$ foram também identificados (DARDIR et al., 2018). Algumas reflexões características do pico de fase cristalina das impurezas foram observadas, principalmente a do quartzo localizado em $2\theta = 22^\circ$ e $26,6^\circ$ (BELBACHIR; MAKHOUKHI, 2017; KUMARARAJA et al., 2018).

4.1.4 Grupos funcionais

O espectro FTIR da argila utilizada neste trabalho é apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Espectro FTIR da bentonita sódica.



Fonte: Autora (2019).

Como pode ser observado na Figura 12, o espectro mostra picos na faixa de $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ causados por vibrações de alongamento de grupos OH (ALKRAD et al., 2017). Bandas características são encontradas em 3624 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de estiramento de Al-OH e Si-OH, em 3435 cm^{-1} , vibrações de estiramento de H_2O , tendo apresentado picos também a 1641 cm^{-1} , atribuídos à vibração de flexão da H_2O (ALKRAD et al., 2017; DEVI; DUTTA, 2017; YU et al., 2019). Já os picos na região de 2900 cm^{-1} (vibrações C-H) podem estar associados à presença de carbonatos (impurezas) (DEVI; DUTTA, 2017; YU et al., 2019).

O espectro ainda mostra bandas pertencentes à montmorilonita, como o pico em 1045 cm^{-1} , correspondente à vibrações estiramento de Si-O e em 912 cm^{-1} , relativos à frequência de flexão de AlAlOH (YAN et al., 2015; BELBACHIR; MAKHOUKHI, 2017; DEVI; DUTTA, 2017). De forma mais abrangente, bandas correspondentes às vibrações do compartilhamento do grupo OH entre Fe e Al com picos entre $815 - 915\text{ cm}^{-1}$ e bandas de Si-O-X (X = Al, Mg e Fe) aparecem na faixa de $400 - 550\text{ cm}^{-1}$ (BELBACHIR; MAKHOUKHI, 2017; YU et al., 2019).

Deste modo, os resultados de FTIR confirmam os resultados obtidos de EDX, os quais mostram a presença, principalmente, dos elementos oxigênio, silício e alumínio.

4.1.5 Características de superfície

Os dados referentes às características superficiais da argila são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Características de superfície da bentonita sódica.

CARACTERÍSTICA	ARGILA
Área superficial (m^2/g)	51,41
Volume de poro (cm^3/g)	0,082

Fonte: Autora (2019).

A argila utilizada nesse estudo (Cloisite NA) apresentou área superficial de $51,41\text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poro de $0,082\text{ cm}^3/\text{g}$, valores estes superiores aos relatados por Yan et al. (2015), que em seu estudo avaliaram a área superficial de uma bentonita natural antes ($10,2\text{ m}^2/\text{g}$) e após modificação com brometo de cetiltrimetilamônio ($4,42\text{ m}^2/\text{g}$) e também de volume de poros, apresentando $0,0307\text{ cm}^3/\text{g}$ e $0,0179\text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Essa diminuição dos valores após modificação é explicada pela entrada de moléculas orgânicas nos espaços interlamelares.

Já Toor e Jin (2012), em seu trabalho também de modificação de bentonita, obtiveram valores de $25,7\text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial para a bentonita natural e $84,6\text{ m}^2/\text{g}$ para a bentonita modificada, valores estes mais próximos aos encontrados nesse estudo. Os autores afirmam que o aumento conseguido resultou da remoção de água adsorvida e outras impurezas ligadas na superfície da bentonita bruta.

Segundo Ngulube et al. (2017), a área superficial de um adsorvente é um importante indicativo de sua qualidade, uma vez que pode afetar diretamente sua capacidade de retenção, mas não pode ser considerado por si só uma verdade absoluta. Por ser uma bentonita sódica, possui um elevado poder de esfoliação quando em contato com a água, o que gera um aumento da sua área específica superficial (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; DUARTE-NETO et al., 2014). Sendo assim, esses resultados sugerem que a Cloisite NA pode apresentar uma boa capacidade de adsorção.

4.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO EM EFLUENTE TÊXTIL REAL

O estudo de adsorção do corante Índigo Blue (IB) de um efluente têxtil real foi realizado em bateladas de modo a avaliar individualmente o efeito dos parâmetros de processo, dos quais foram analisados a concentração de adsorvente, pH, temperatura, velocidade de agitação e tempo de contato.

4.2.1 Efeito da concentração de adsorvente

Segundo metodologia descrita no item 3.2.4 foram realizados experimentos em efluente têxtil real variando, primeiramente, a concentração de argila de 0,5 a 5,5 g/L com o intuito de definir a concentração ideal de adsorvente. Testes com concentrações superiores (até 20 g/L) foram realizados e mostraram não ser efetivos, uma vez que nas maiores concentrações houve formação de grumos e o efluente ficou visualmente mais viscoso.

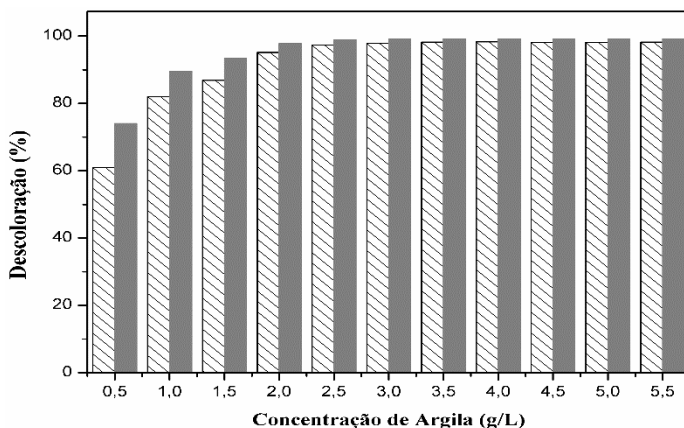
Ao fim do processo de adsorção, os efluentes foram transferidos para tubos de falcon para observação da decantação, padronizado em 2 h. Dentro dos 5 primeiros minutos já foi possível observar o início do processo de separação, com formação de uma pequena faixa mais clara. Após as 2 h de decantação, análises de descoloração foram realizadas no sobrenadante e os tubos levados à centrífuga (3136 x g por 5 min) para novamente serem submetidas a análises de descoloração.

Como pode ser observado na Figura 13, a remoção de cor foi aumentando com o aumento da concentração de argila, variando de $60,97 \pm 0,29\%$ até $98,27 \pm 0,09\%$ (após decantação) e de $74,00 \pm 0,48\%$ até um máximo de $99,21 \pm 0,01\%$ (após centrifugação), sendo encontrado para este último, valores sempre superiores em toda a faixa estudada, o que já

era esperado, uma vez que o processo facilita a separação de partículas em suspensão.

Em termos de porcentagem, é possível observar o aumento dos valores até 2,0 g/L e que entre as concentrações de 2,0 e 2,5 g/L (em ambos os casos) há ainda um pequeno incremento da descoloração (de $95,09 \pm 0,14\%$ para $97,25 \pm 0,17\%$ após decantação e de $97,73 \pm 0,02\%$ para $98,86 \pm 0,01\%$ após centrifugação), onde a partir daí tende à estabilização. Uma vez que mesmo em baixas concentrações os corantes são altamente perceptíveis e tendo em vista sua utilização em um efluente real (composição variável), por segurança, a concentração de argila de 2,5 g/L foi definida como a concentração de adsorvente a ser utilizada nos experimentos seguintes.

Figura 13 - Efeito da dosagem de bentonita sódica na adsorção de IB de efluente têxtil real.



▨ após decantação ■ após centrifugação.

Condições: temperatura de 25 °C, agitação de 140 rpm, pH 6,8 e tempo de contato 4h.

Fonte: Autora (2019).

Em seu estudo, Toor e Jin (2012) avaliaram o efeito da dosagem de bentonita em uma faixa de 2 - 20 g/L para remoção de corante vermelho congo, tendo ressaltado que sua remoção foi aumentando gradualmente, apresentando valores de 58% até quase 100% na concentração máxima. Cabe salientar que os respectivos autores avaliaram concentrações de bentonita bem superiores às estudadas neste

trabalho (2,5 g/L) com obtenção de resultado semelhante. Geralmente se observa que à medida que a dosagem de adsorvente aumenta, a porcentagem de remoção do corante também aumenta. Este fato pode ser atribuído à uma maior disponibilidade de locais livres para adsorção (NGULUBE et al., 2017).

4.2.1.1 Atividade enzimática no sobrenadante

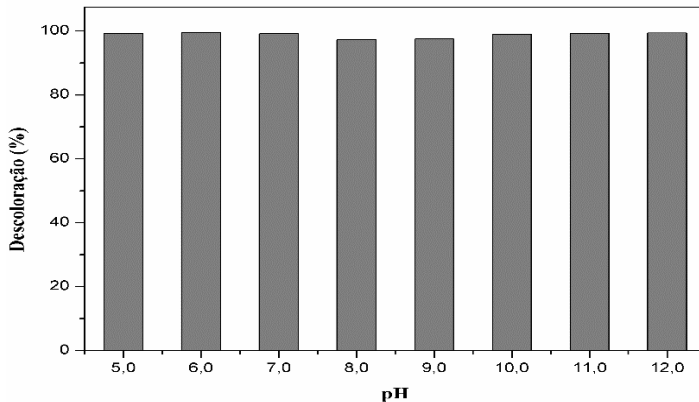
Nesta etapa foram realizados ensaios de atividade da celulase, utilizada no processo de bioestonagem, no sobrenadante do efluente tratado e a utilização de centrifugação, como uma etapa de polimento, além de melhores resultados de descoloração, mostrou-se também importante para a manutenção da atividade da enzima, o que é um indicativo essencial para o reúso do efluente tratado. Este fato foi demonstrado pelas medidas de atividade enzimática (item 3.1.2.2). Em tampão fosfato 0,05 M pH 6,0 (pH ótimo da celulase) a enzima teve $3,07 \pm 0,14$ U/mL de atividade, utilizando o sobrenadante após centrifugação $2,65 \pm 0,04$ U/mL e após decantação somente $0,73 \pm 0,01$ U/mL. Esse menor valor de atividade do pós-decantado pode estar provavelmente associado à manutenção em suspensão de alguma substância que inibe a atuação da enzima. Medidas de atividade também foram realizadas no efluente bruto, que não apresentou atividade residual. Assim, a centrifugação foi definida como etapa fundamental, tendo em vista o reúso do efluente tratado, e realizada sempre após o processo de adsorção.

4.2.2 Efeito do pH

Com a concentração de argila definida (2,5 g/L) foram então realizados experimentos variando o pH inicial do efluente de 5,0 a 12,0. Essa faixa foi escolhida baseada no fato dos efluentes têxteis apresentarem, geralmente, caráter mais básico. Os resultados de descoloração obtidos, após centrifugação, são apresentados na Figura 14.

Os valores de descoloração obtidos ficaram entre $97,32 \pm 0,12\%$ (pH 8,0) e $99,51 \pm 0,01\%$ (pH 6,0), apresentando altos valores de remoção em toda a faixa avaliada, indicando que o processo poderia funcionar de forma eficiente na remoção do corante IB em uma ampla faixa de pH, o que é um ponto positivo quando se pensa em aplicação, uma vez que permite maior flexibilidade operacional.

Figura 14 - Efeito do pH na adsorção de IB de efluente têxtil real por bentonita sódica.



Condições: temperatura de 25 °C, agitação de 140 rpm, concentração de argila 2,5 g/L e tempo de contato 4h.

Fonte: Autora (2019).

Estes resultados corroboram com os obtidos na análise de potencial zeta variando o pH, o qual demonstrou a estabilidade da argila tanto em pH ácidos como básicos (pH 3 – 10), facilitando assim o processo de adsorção, uma vez que se encontram dispersas e em suspensão, e não aglomeradas.

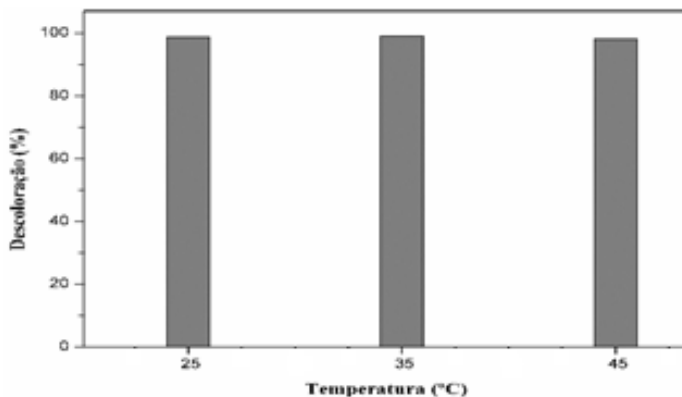
Essa não dependência da adsorção em relação ao pH foi também relatada por Santos, Oliveira e Boaventura (2016), que em seu trabalho, utilizando uma bentonita portuguesa, avaliaram o efeito do pH sobre a adsorção do corante vermelho básico 46 e observaram que sua remoção se deu extensivamente na gama estudada (pH de 2,0 a 10,0), não apresentando nenhum efeito relevante. Comportamento semelhante foi também relatado por Toor e Jin (2012) na adsorção do corante vermelho congo por bentonita em valores de pH variando de 3,0 a 11,0.

Uma vez que no pH do efluente (6,8) o resultado de descoloração obtido foi de $98,86 \pm 0,01\%$ (resultado obtido na concentração de 2,5 g/L, item 4.2.1), e sendo este próximo ao máximo obtido, definiu-se o próprio pH do efluente como o de processo, evidenciando assim mais uma importante vantagem do tratamento proposto, já que não seria necessário a adição de nenhum composto químico para ajuste do pH.

4.2.3 Efeito da temperatura

A influência de três diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) na remoção do corante índigo blue é apresentada na Figura 15.

Figura 15 - Efeito da temperatura na adsorção de IB de efluente têxtil real por bentonita sódica.



Condições: agitação de 140 rpm, pH 6,8, concentração de argila 2,5 g/L e tempo de contato 4h.

Fonte: Autora (2019).

Os valores de descoloração obtidos nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C foram, respectivamente, $98,67 \pm 0,12\%$, $99,11 \pm 0,29\%$ e $98,19 \pm 0,20\%$, apresentando, portanto, valores altos e semelhantes de remoção nas temperaturas estudadas.

Temperaturas superiores a 45 °C não foram testadas, já que na temperatura mais baixa (25 °C) o resultado foi satisfatório, não demonstrando grandes ganhos com seu aumento, e igualmente devido a trabalhos encontrados na literatura que, também utilizando bentonita, não observaram um efeito positivo do seu aumento. Vimonse et al. (2009), utilizando diferentes materiais argilosos (bentonita, zeólita e caulim), investigaram o efeito das temperaturas de 25, 30, 40, 50 e 60 °C e constataram que o seu aumento reduziu ligeiramente a adsorção do corante vermelho congô, sugerindo assim que o processo de adsorção é termodinamicamente estável e provavelmente dominado por processos de natureza física, envolvendo forças de atrações fracas entre corante e

adsorvente (pontes de hidrogênio e da interação de Van der Waals), que poderiam ser prejudicadas com o aumento da temperatura.

Resultados semelhantes também foram obtidos por Toor e Jin (2012), que avaliaram o efeito do aumento da temperatura de 25 a 60 °C na adsorção de vermelho congo utilizando bentonita modificada e observaram uma diminuição em sua remoção com o aumento de temperatura, indicando que a adsorção pode ocorrer, preferencialmente, a temperaturas mais baixas e que as reações foram exotérmicas.

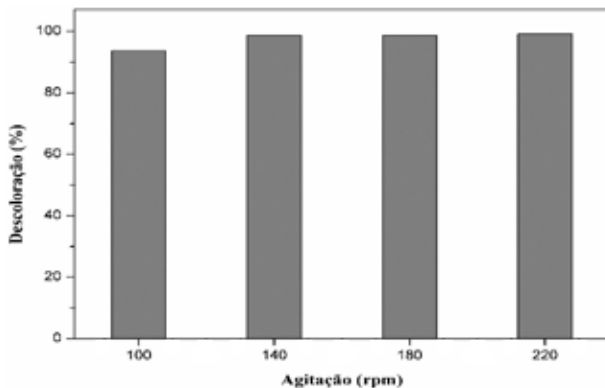
Sendo assim, baseado nos resultados obtidos, que demonstraram não justificar um aumento de temperatura para além de 25 °C, esta foi então mantida como a temperatura de processo.

Uma vez que a bioestonagem, segundo padrões estabelecidos pela Coratex, é realizada a 30 °C, esses resultados sugerem que o processo poderia acontecer sem necessidade de aquecimento, visto que o efluente saíria do tanque em temperatura ligeiramente superior.

4.2.4 Efeito da velocidade de agitação

O efeito da velocidade de agitação sobre o processo de adsorção foi também avaliado e os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 16.

Figura 16 - Efeito da velocidade de agitação na adsorção de IB de efluente têxtil real por bentonita sódica.



Condições: temperatura de 25°C, pH 6,8, concentração de argila 2,5 g/L e tempo de contato 4h.

Fonte: Autora (2019).

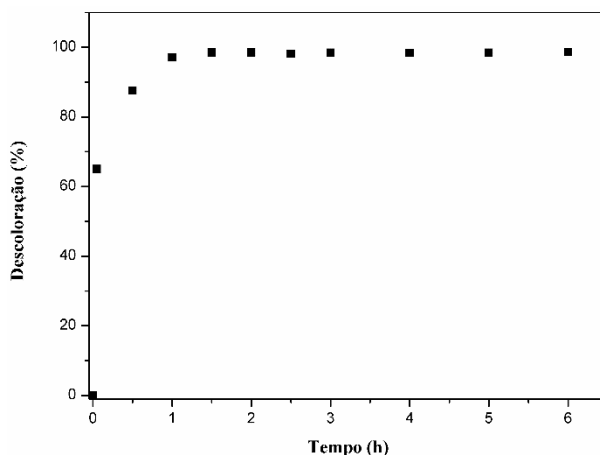
Sabe-se que a velocidade de agitação é um fator que pode influenciar diretamente o processo de adsorção, uma vez que é capaz de aumentar o grau de mistura e assim a taxa de transferência de massa (SHAMS et al., 2016). Sendo assim, sua avaliação é de suma importância para evitar gastos energéticos desnecessários ou com equipamentos. Mesmo assim, esse parâmetro é geralmente negligenciado e mantido como fixo nos trabalhos.

Como as maiores diferenças foram observadas entre as velocidades de 100 e 140 rpm, a velocidade de 140 rpm foi mantida como a de processo.

4.2.5 Efeito do tempo de contato

Com o intuito de definir o tempo de contato ideal, que até então era mantido fixo em 4 h, foram realizados experimentos variando o tempo de 0 a 6 h. Os valores de remoção do corante IB alcançados experimentalmente são apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Efeito do tempo de contato na adsorção de IB de efluente têxtil real por bentonita sódica.



Condições: temperatura de 25 °C, agitação de 140 rpm, pH 6,8 e concentração de argila 2,5 g/L

Fonte: Autora (2019).

No intervalo de tempo avaliado, a descoloração atingiu um máximo de $98,59 \pm 0,08\%$ em 6h, sendo notado que com o tempo de mistura (3 min) já houve uma descoloração de $65,04 \pm 0,19\%$, fato este que pode ser atribuído a rápida ação adsorvente da argila e também a centrifugação empregada ($3136 \times g$ por 5 min), que forçou a sedimentação do corante em suspensão.

Observando a Figura 17, a descoloração aumentou consideravelmente até 1 h de processo ($97,08 \pm 0,1\%$), apresentando após isto uma tendência a estabilizar. Contudo, como no tempo de 1,5 h o valor de descoloração foi $98,51 \pm 0,04\%$ (valor próximo ao máximo alcançado), sendo este então definido como o tempo de contato do processo de adsorção. O tempo aqui determinado é notoriamente inferior ao utilizado como fixo nos experimentos anteriores (4 h).

O tempo de contato é mais um importante parâmetro que mostra relação com a quantidade de corante adsorvido, geralmente mostrando que nos primeiros minutos o processo ocorre de forma mais rápida, prosseguindo até que a porcentagem de descoloração não se altera, momento onde o equilíbrio é alcançado, atribuído a um maior número de locais disponíveis para adsorção no início até sua saturação (NGULUBE et al., 2017). Esse fato foi também observado a partir dos resultados obtidos no presente trabalho.

Yan et al. (2015), utilizando bentonita modificada na adsorção de quatro corantes ácidos, relataram que para três dos corantes (azul ácido 93, azul ácido turquesa A e amarelo ácido ouro G) o equilíbrio foi atingido em menos de 10 min. Já para o azul ácido 25 foi observada uma adsorção mais lenta no início até o equilíbrio, em 50 minutos. No entanto, os autores definiram 60 min como condição experimental de tempo de contato por segurança.

Em trabalho realizado por Santos, Oliveira e Boaventura (2016), utilizando bentonita como adsorvente de vermelho básico 46, foi observado que a concentração de corante diminui rapidamente nas duas primeiras horas (79-84% em diferentes concentrações de corante testadas), tendo após isto diminuído gradualmente até entre 12 e 24 h, obtendo entre este intervalo valores constantes. Os autores associaram essa diminuição gradual à difusão lenta do corante no adsorvente até ser atingido o equilíbrio e afirmaram que um tempo de contato menor (6 h) poderia ser adotado com uma perda mínima de quantidade de corante adsorvida (mais de 92% da quantidade de equilíbrio).

Os diferentes tempos de contato encontrados para adsorção de corantes com bentonita vieram mais uma vez confirmar que os processos são bastante dependentes da estrutura do corante, das propriedades do

adsorvente, bem como das condições utilizadas (SANTOS; OLIVEIRA; BOAVENTURA, 2016).

Assim, baseado em no estudo realizado nesta etapa e nos resultados de remoção de IB alcançados, de forma a sintetizar, as condições de processo definidas foram: concentração de argila de 2,5 g/L, pH do efluente (6,8), temperatura de 25 °C, agitação de 140 rpm e tempo de contato de 1,5 h. Nesta condição, a bentonita sódica mostrou ser capaz de remover eficientemente a cor do efluente real e, além disso, alguns trabalhos relataram a possibilidade de uso do lodo gerado, que seria um problema, em um subproduto, o azul-maia, um pigmento com aplicações nas indústrias de tintas e revestimentos (WAMBUGUH; CHIANELLI, 2008; MARYAN; MONTAZER; DAMERCHELY, 2015).

Por fim, de acordo com o trabalho realizado por Errais et al. (2012), os processos possíveis que explicariam a adsorção do corante na argila são:

- a) Os grupos OH dissociados em pH alcalino do AIOH das bordas da argila poderiam ser substituídos por moléculas aniônicas;
- b) Os cátions de Al^{3+} , também presentes nas bordas da argila, poderiam formar ligações entre ela e ânions orgânicos, permitindo assim a adsorção;
- c) Os íons Ca^{2+} , presente entre as folhas da argila, poderiam atuar como locais de adsorção, uma vez que é atribuído ao corante IB carga negativa.

4.2.6 Validação e caracterização do efluente

Com as condições definidas (concentração de argila de 2,5 g/L, pH do efluente (6,8), temperatura de 25 °C, agitação de 140 rpm e tempo de contato de 1,5 h), o processo de adsorção foi então conduzido para fins de validação. O efluente obtido foi caracterizado e comparado com o bruto (Figura 15) para avaliação. Os resultados médios da caracterização estão apresentados na Tabela 5.

Observando o resultado de descoloração obtido (98,64%) é possível notar que este condiz com os alcançados nos experimentos de definição das variáveis (em torno de 98%), validando assim os experimentos realizados e mostrando reprodutibilidade.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros avaliados como indicativos de qualidade do tratamento.

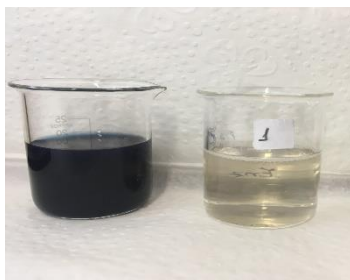
PARÂMETRO	EFLUENTE BRUTO	EFLUENTE TRATADO
Descoloração (%)	-	98,64 ± 0,01
Turbidez (NTU)	5176,76 ± 13,09	17,43 ± 0,09
pH	6,8 ± 0,2	7,2 ± 0,2
Condutividade (mS/cm)	2,35 ± 0,01	2,30 ± 0,01
DQO (mg/L)	2004,00 ± 15,74	401,25 ± 3,07
DBO ₅ (mg/L)	313,50 ± 0,50	129,00 ± 0,9
SST (mg/L)	347,50 ± 3,54	16,67 ± 0,58
SSV (mg/L)	255,00 ± 2,89	6,33 ± 0,55

Fonte: Autora (2019).

O tratamento avaliado apresentou reduções consideráveis na maioria dos parâmetros analisados, como pode ser observado na Tabela 5, sendo essa diferença mais expressiva quanto à descoloração e turbidez (358 vezes menor), como pode ser visto na Figura 18, já que o efluente bruto apresentava uma coloração azul intensa e após tratamento adquiriu aparência límpida.

O pH e a condutividade (valor relativamente baixo) mostraram-se praticamente inalterados após o tratamento. O valor do pH manteve-se próximo ao neutro, o que é um fator importante para atividade da celulase utilizada no processo de bioestonagem.

Figura 18 - Comparação entre o efluente têxtil real (esquerda) e o submetido ao processo de adsorção utilizando bentonita sódica (direita).



Fonte: Autora (2019).

A DQO e a DBO₅ apresentaram reduções em seus valores (aproximadamente 80% e 59% menores, respectivamente), estando a baixa relação DBO₅/DQO associada a natureza pouco biodegradável do

efluente. A remoção de sólidos suspensos pode ser considerada elevada, com valores de 95,2% para os totais (SST) e 97,5% para os voláteis (SSV).

Tendo em vista que se pretende destinar o efluente tratado para reuso no processo de bioestonagem, ou seja, será utilizado para a recomposição da solução enzimática que retirará o corante do tecido no processo de bioestonagem, seus padrões de qualidade não são tão rigorosos, como para o tingimento por exemplo, e ficam sujeitos a padrões estabelecidos pela empresa. Nesse sentido, como um problema seria manter a atividade da enzima utilizada (celulase neutra), medidas de sua atividade foram realizadas, comparando os valores obtidos das soluções enzimáticas preparadas em água de reuso com as em tampão fosfato 0,05 M pH 7,0 (pH próximo ao do efluente tratado), cujos resultados podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6 - Atividade da celulase utilizada no processo de bioestonagem sob diferentes condições.

CONDIÇÃO	ATIVIDADE
Tampão pH 7,0	2,63 ± 0,13 U/mL
Efluente tratado (pH 7,2)	2,49 ± 0,09 U/mL

Fonte: Autora (2019).

Como pode ser observado na Tabela 6, entre as soluções de enzima preparadas em tampão e no efluente tratado, as diferenças foram pequenas da ordem de 5%. Assim, os resultados obtidos nesse estudo sugerem que o efluente submetido ao tratamento proposto poderia ser reutilizado no processo de bioestonagem sem causar danos à atividade enzimática.

4.3 ESTUDO DE JUNÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO AO DE BIOESTONAGEM

4.3.1 Efeito no processo de bioestonagem

Conforme método descrito no item 3.2.5, foram comparados quatro procedimentos distintos: tradicional sem argila (P1), *all-in* (P2), argila após 20 min (P3) e argila após 40 min (P4). Estes experimentos tiveram a intenção de avaliar, primeiramente, se a adição de argila ao processo de bioestonagem iria interferir na qualidade final do produto, ou seja, do jeans. Sendo assim, os tecidos foram analisados quanto à cor,

comparando o tecido controle (P1) com os bioestonados com adição de argila e também com o não bioestonado (NB), cujos resultados podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7 – Análise de cor comparativa dos jeans submetidos a diferentes processos de bioestonagem.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
P1	27,79	0,17	-8,74	-
P2	26,23	0,70	-6,89	2,47
P3	28,29	0,23	-7,85	1,02
P4	27,95	0,09	-7,97	0,79
NB	32,35	0,38	-5,27	5,74

Fonte: Autora (2019).

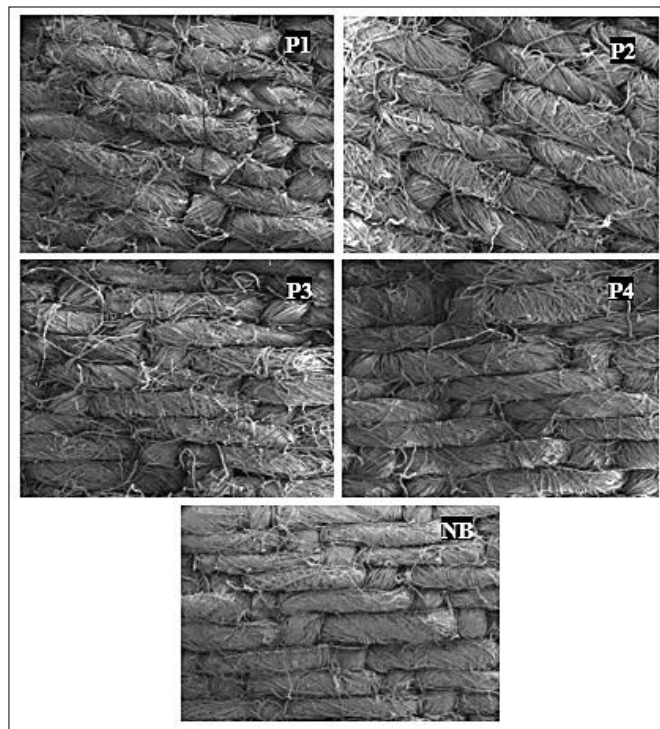
Analisando os dados da Tabela 7, é possível observar que os tecidos bioestonados apresentaram valores de L^* (referentes à luminosidade) próximos entre si (entre 26 e 28) e menor que o não bioestonado, talvez por não detectar um maior contraste de branco/azul dos fios de trama/urdume. Isso pode ser explicado pela alta capacidade das celulases, adsorvidas nas fibras de celulose do algodão, formarem ligações com o corante e assim se redepõem sobre o tecido (CAVACO-PAULO, 1998; MARYAN; MONTAZER; DAMERCHELY, 2015).

As amostras quando comparadas aos valores de a^* apresentaram, no geral, uma tendência ao vermelho (valor de a^* positivo). Quanto aos valores de b^* , foram menos negativos que o controle (P1), mas com valores superiores ao NB, evidenciado mais o tom de azul que é esperado na bioestonagem, sendo que os processos sem argila (P1) e argila após 40 min (P4) apresentaram os resultados mais próximos, sugerindo que os tecidos são os que mais se assemelham quanto ao tom de azul esperado no processo. Ao contrário do processo *all-in* (P2), que dentro os tecidos bioestonados apresentou menor valor de b^* , indicando uma menor efetividade da enzima no processo.

O ΔE^* mostrou que as amostras, com exceção do P4 ($\Delta E^* < 1,0$), foram diferentes do padrão (P1), sendo maior a diferença quando comparado ao não bioestonado (NB) seguido pelo *all-in* (P2). Assim, pode-se dizer que o processo com adição de argila após 40 min não interferiu quanto aos resultados de bioestonagem esperados ($\Delta E^* = 0,79$).

A morfologia de superfície dos jeans bioestonados (P1, P2, P3 e P4) e não bioestonado (NB) podem ser vistas na Figura 19.

Figura 19 – Micrografias comparativas dos jeans submetidos a diferentes processos de bioestonagem.



Fonte: Autora (2019).

Observando as micrografias (Figura 17) é possível notar um maior desfibrilamento e inchamento das fibras dos tecidos bioestonados associados à ação conjunta da celulase e agitação mecânica. Segundo Cavaco-Paulo (1998), devido à desfibrilação, a retenção de água aumenta e a ação conjunta celulase-agitação, favorável ao processo de bioestonagem, uma vez que as endoglucanases (EGs) clivam aleatoriamente as cadeias de celulose acessíveis, além de ajudar na dessorção das EGs, cria microfibrilas e assim mais locais para ataques de EGs.

Para avaliar o efeito quanto à redeposição do corante nos tecidos colocados como “testemunho”, afixadas nas partes traseiras dos tecidos de jeans, a análise quanto à cor destes também foram realizados, sendo os resultados apresentados na Tabela 9 para o algodão e na Tabela 10 para o poliéster.

Tabela 8 - Análise de cor comparativa dos tecidos de algodão quanto a redeposição.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
P1	67,51	-3,69	-11,09	-
P2	80,75	-2,72	-2,32	15,91
P3	77,13	-3,47	-5,39	11,19
P4	74,16	-3,66	-7,64	7,49
NB	86,08	-0,59	2,35	23,12

Fonte: Autora (2019).

De acordo com a Tabela 9, as amostras de tecidos bioestonados apresentaram maiores valores de L^* que o controle, indicando uma coloração mais escura do controle (sem argila), e menores que o NB, já que este era um tecido de algodão alvejado apresentando alto valor de L^* .

Os valores de a^* foram todos negativos, mas mais negativos nos tecidos bioestonados, demonstrando serem mais verdes que o NB. Quando observado os valores de b^* , o tecido adquiriu coloração azul, que está associado à redeposição do corante IB sobre o tecido, uma vez que o NB possui tendência ao amarelo (b^* positivo), sendo a cor azul mais evidente no processo sem uso de argila (P1). Já o ΔE^* mostrou que as amostras são diferentes do controle, o que já era esperado uma vez que as diferenças eram visivelmente perceptíveis.

A redeposição ou *backstaining* ocorre quando o Índigo, liberado durante a lavagem, recolore os fios azuis do denim (urdume) e dá coloração azul aos fios brancos do material (trama), bolsos e forros (COLOMERA; KUILDERD, 2015).

O grau de redeposição depende de vários fatores, sendo os mais relatados o tipo de celulase (ácida ou neutra), o pH (favorecido em pH mais ácido) e, principalmente, a capacidade da celulase se adsorver fortemente ao substrato de algodão e assim formar assim ligações algodão–celulase–corante (CAVACO-PAULO, 1998; GALANTE; FORMANTICI, 2003; COLOMERA; KUILDERD, 2015). Uma vez que, dentre os tecidos bioestonados, o P2 (*all-in*) obteve os melhores resultados quanto à redeposição (maior L^* e b^* menos negativo), acredita-se que este fato está associado ao aumento do pH gerado pela adição da argila desde o início do processo.

Quanto aos tecidos de poliéster, uma mesma tendência foi observada nos resultados (Tabela 10), com valores de L^* superiores, quando comparadas ao padrão (P1), nos processos com argila e inferiores ao NB, valores de a^* negativos com tendência ao verde e o ΔE^*

evidenciou que as amostras eram diferentes do padrão. Já os valores de b^* foram todos negativos e novamente a coloração azul foi mais intensa no processo padrão, sem uso de argila (P1). No entanto, nos tecidos bioestonados, com exceção do processo P2 (cujo valor praticamente se manteve), esses valores de b^* foram menos negativos que o do algodão, indicando que o poliéster poderia ter uma menor afinidade pelo corante IB. Segundo Colomera e Kuilderd (2015), tecidos 100 % algodão apresentaram mais problemas quanto a redeposição que misturas poliéster/algodão.

Tabela 9 - Análise de cor comparativa dos tecidos de poliéster quanto a redeposição.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
P1	72,91	-2,71	-6,73	
P2	77,6	-1,44	-2,70	6,54
P3	75,97	-2,04	-4,29	3,98
P4	74,9	-2,37	-5,1	2,6
NB	78,32	-0,59	-0,47	8,95

Fonte: Autora (2019).

De modo geral, comparando somente os tecidos bioestonados, é possível constatar que a adição de argila no processo de bioestonagem mostrou um efeito adicional (além do esperado no tratamento do efluente), que seria o de minimizar a redeposição do corante IB sobre a fibra, como evidenciados nesses experimentos com maiores valores de L^* e valores de b^* menos negativos. Assim, os tratamentos sugeridos trazem grandes vantagens quanto a este problema associado ao tratamento enzimático (diminuição do contraste branco/azul e escurecimento de tecidos brancos), considerado comercialmente uma característica negativa do processo (GALANTE; FORMANTICI, 2003; COLOMERA; KUILDERD, 2015; BESEGATTO et al., 2018).

4.3.2 Efeito no tratamento de efluente

Os efluentes gerados durante os diferentes processos de bioestonagem: tradicional sem argila (P1), *all-in* (P2), argila após 20 min (P3) e argila após 40 min (P4), foram analisados quanto a descoloração (Tabela 11) e turbidez (Tabela 12) após centrifugação e decantação.

Tabela 10 – Análise de descoloração dos efluentes dos processos de junção.

Amostra	DESCOLORAÇÃO (%)	
	Centrifugação	Decantação
P1	66,23 ± 0,10	34,16 ± 0,17
P2	91,48 ± 0,03	44,13 ± 0,38
P3	93,98 ± 0,03	86,06 ± 0,04
P4	96,45 ± 0,02	87,56 ± 0,04

Fonte: Autora (2019).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 11 é possível observar que todos os valores de descoloração alcançados após centrifugação foram superiores aos após decantação, mesmo após 4 dias, tempo esse definido por análise visual da limpidez do sobrenadante e da quantidade de lodo formado nas provetas, demonstrando a capacidade da centrífuga de não só acelerar a separação, mas de trazer melhores resultados quanto a esta.

É possível ainda observar que os processos com adição de argila alcançaram maiores valores de descoloração que o sem argila (P1), demonstrando sua efetividade na adsorção do corante. O processo com adição de argila após 40 min (P4) conduziu ao melhor resultado de descoloração, seguido pelo com adição após 20 min (P3) e depois pelo *all-in* (P2). Baseado nestes resultados, um maior tempo de contato da argila não contribuiu para a adsorção e uma hipótese seria que a agitação vigorosa do meio por um longo período, provocada pela ação mecânica do equipamento com os tecidos, não favoreceria a adsorção provavelmente dominada por processos de natureza física, que prejudicariam as já fracas forças de interação corante e adsorvente (ligações de hidrogênio e da interação de Van der Waals) (VIMONSES et al., 2009).

Quanto aos dados de turbidez (Tabela 11), nota-se que os resultados seguiram o mesmo padrão dos de descoloração, com valores melhores resultados após centrifugação. No entanto, chama a atenção os resultados obtidos logo após o tratamento, antes dos processos de separação, onde o processo sem adição de argila (P1) possui valor de turbidez inferior aos demais, cerca de 1/5. Isso pode ser explicado pela própria adição de argila aos processos, que aumenta a quantidade de sólidos em suspensão, mas que é drasticamente diminuído após centrifugação, principalmente, que apresentou melhores resultados.

Nota-se ainda que o processo P4 alcançou menores valores também quanto à turbidez, demonstrando que as partículas de argila

adsorvem efetivamente o corante IB liberados no efluente durante a lavagem, reduzindo sua cor e, conseqüentemente, sua redeposição sobre o tecido.

Assim, tendo o processo P4 (adição de argila após 40 min) obtido os melhores resultados quanto à análise de cor do jeans e de descoloração do efluente, além de reduzir a redeposição do corante IB, foi definido como o processo de tratamento e utilizado como padrão nos experimentos de reúso.

Tabela 11 - Análise de turbidez dos efluentes dos processos de junção.

TURBIDEZ (NTU)			
Amostra	Tratamento	Centrifugação	Decantação
P1	$667 \pm 9,11$	$152 \pm 2,44$	$333 \pm 2,44$
P2	$3250 \pm 26,67$	$82 \pm 1,56$	$847 \pm 4,44$
P3	$3773 \pm 35,56$	$49 \pm 0,44$	$484 \pm 1,11$
P4	$3053 \pm 24,44$	$33 \pm 0,44$	$466 \pm 0,44$

Fonte: Autora (2019).

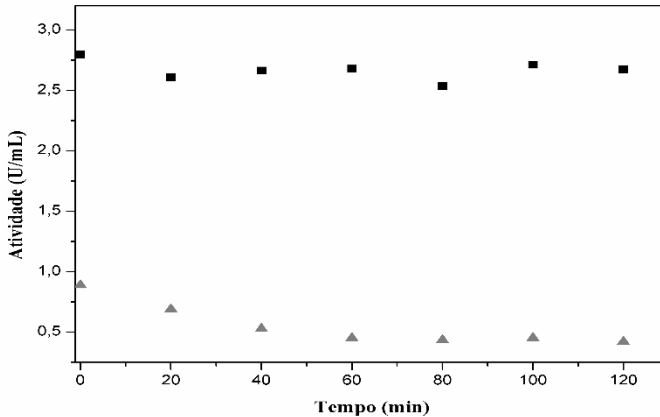
4.3.3 Efeito na atividade da enzima

Foram realizados experimentos acompanhando a atividade da celulase só em água destilada e também em solução contendo argila, tentando simular o que poderia acontecer no processo sem argila (padrão) e no *all-in*, respectivamente, que apresentou os piores resultados quanto a bioestonagem. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 20.

Como pode ser observado na Figura 20, a atividade da celulase em água destilada se mantém estável no tempo estudado com valores variando entre $2,80 \pm 0,06$ U/mL e $2,61 \pm 0,02$ U/mL. No entanto, quando a enzima está em contato com a argila, já no tempo 0, é possível observar que sua atividade cai mais de 1/3, ficando entre $0,89 \pm 0,02$ U/mL e $0,42 \pm 0,02$ U/mL.

Esses valores de atividade encontrados podem estar relacionados ao pH da solução. Já que o pH da água destilada (5,8) é próximo ao ótimo celulase, que é neutra, e quando adicionada a argila o pH aumenta consideravelmente (aproximadamente 9,0), ficando distante da faixa ótima da enzima; além de haver a possibilidade de a argila em suspensão desativar as enzimas, ou mesmo adsorvê-la com o tempo, justificando os melhores resultados obtidos com a adição de argila após 40 min de ação somente da celulase.

Figura 20 - Medidas de atividade enzimática da celulase em água destilada e em argila.



■ enzima em água destilada ▲ enzima e argila em água destilada

Fonte: Autora (2019).

4.4 ESTUDO DE REÚSO DO EFLUENTE TRATADO

4.4.1 Definição das condições de reúso

Com a condição de processo simultâneo definido (P4), foram então realizados experimentos para estudar as condições de reúso do efluente tratado. Para isto, uma centrífuga de maior capacidade foi utilizada, tendo em vista o maior volume de efluente necessário, e sua rotação foi ajustada para 6014 x g por 30 min (com 96,22% de descoloração e próximo dos 96,45% alcançados na centrífuga da etapa anterior), uma vez que em centrifugação de 3136 x g por 30 min o efluente era visivelmente mais azulado (95% de descoloração). Após isto, medidas de atividade da enzima em efluente tratado e centrifugado a 6014 x g por 30 min (pH 7,4), em tampão fosfato pH 6,0 e em água destilada (pH 6,2) foram realizadas para comparação, cujos resultados podem ser vistos na Tabela 12.

Tabela 12 - Medidas de atividade enzimática utilizando diferentes meios para preparo das soluções.

Amostra	Atividade (U/mL)
Efluente tratado	2,12 ± 0,03
Tampão pH 6,0	2,83 ± 0,03
Água destilada	2,81 ± 0,01

Fonte: Autora (2019).

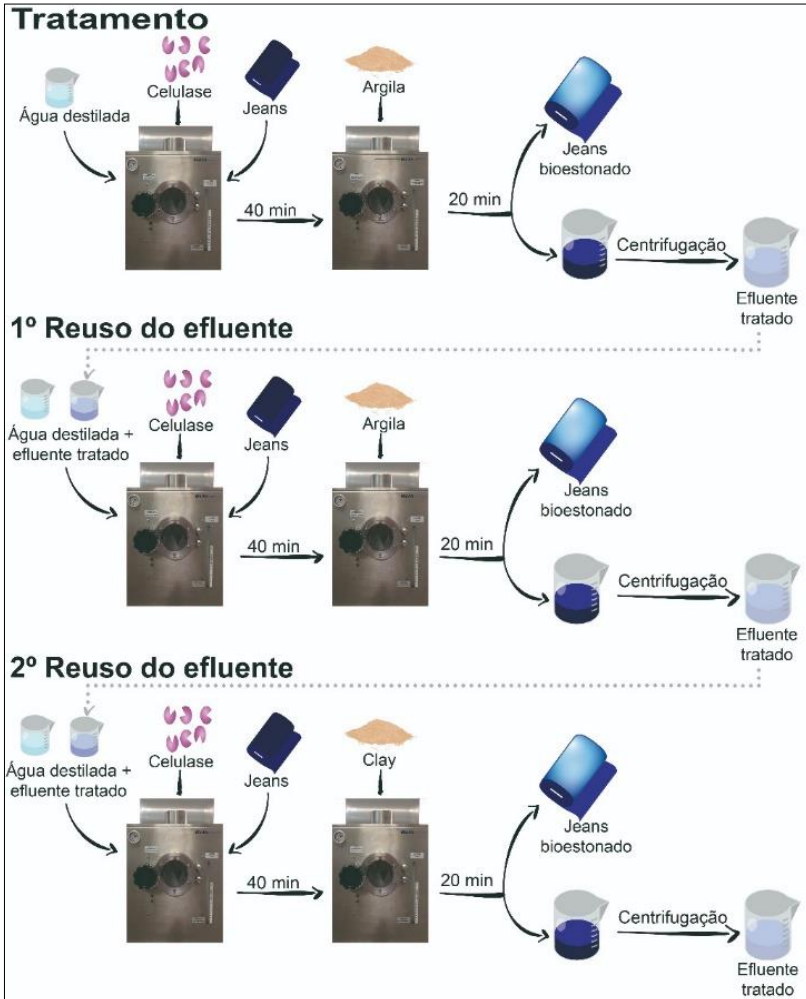
De acordo com os dados apresentados na Tabela 12, a menor atividade foi encontrada utilizando 100% de efluente tratado para preparo das soluções, indicando uma menor efetividade da enzima nestas condições, o que pode estar relacionado com a presença de substâncias inibidoras em suspensão que permaneceram mesmo após centrifugação. Já as atividades em tampão e em água destilada apresentaram valores semelhantes de atividade, demonstrando a não necessidade de os experimentos serem realizados em tampão.

Com base nesses resultados e tendo em vista que no processo P4 o tempo de ação somente da celulase (40 min) foi reduzido, comparado ao tradicional (60 min), optou-se pela utilização da proporção de 50% efluente tratado e 50% água destilada para realização dos experimentos de reúso. Uma vez que experimento anterior (item 4.2.3) demonstrou que a adição de argila diminui a atividade da enzima.

Cabe ainda ressaltar que, da quantidade de água adicionada ao banho, cerca de 25% é absorvida pelos tecidos durante lavagem. Deste modo, não seria possível realizar um reúso subsequente com 100% de efluente tratado.

Sendo assim, as condições de reúso e os experimentos subsequentes se deram da seguinte maneira: após 40 min de ação da celulase, a argila (2,5 g/L) foi adicionada e mantida sob agitação mecânica até completar 60 min (processo P4). Após isto, o efluente tratado foi centrifugado a 6014 x g por 30 min, diluído em água destilada (50% em volume) e utilizado em um primeiro reúso. Subsequentemente, um novo processo P4 foi realizado e o efluente obtido, após ser submetido aos mesmos procedimentos, foi utilizado em um segundo reúso, conforme exemplificado na Figura 21.

Figura 21 - Representação das condições definidas em estudo de reúso.



Fonte: Autora (2019).

4.4.2 Efeito no processo de bioestonagem

Uma vez que o objetivo do trabalho não era só de tratar o efluente, mas de averiguar sua possibilidade de reúso, foram realizadas bioestonagens do jeans com o efluente tratado e os tecidos obtidos

também foram analisados quanto à cor e comparados com o processo padrão (Ce, somente celulase em água destilada). Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 13.

Tabela 13 - Medidas de cor dos tecidos submetidos ao reúso.

Amostra	JEANS				ALGODÃO			POLIÉSTER		
	L*	a*	b*	ΔE^*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Ce	27,25	0,25	-8,77	-	67,37	-3,67	-11,12	72,59	-2,74	-6,81
Tr	27,5	0,37	-8,55	0,50	74,74	-3,56	-6,18	74,84	-1,98	-4,1
R1	27,5	0,31	-8,12	0,77	75,84	-3,82	-6,03	76,17	-1,96	-3,72
R2	26,9	0,36	-8,11	0,63	76,34	-3,77	-6,40	76,78	-2,00	-3,76

Ce: celulase; Tr: tratamento; R1: primeiro reúso; R2: segundo reúso.

Fonte: Autora (2019).

Como mostrado na Tabela 13, os valores $L^*a^*b^*$ dos jeans submetidos ao tratamento e reúso foram relativamente mantidos quando comparados com o tecido controle em água destilada. Todas as amostras apresentaram $\Delta E^* < 1,0$, demonstrando reprodutibilidade da cor e variação que os olhos humanos nus poderiam raramente detectar (HU et al., 2016). Sendo possível afirmar que o reaproveitamento do efluente tratado, na devida proporção, não prejudicou o processo de lavagem do jeans.

Quanto aos tecidos brancos (algodão e poliéster), para observação de redeposição, a luminosidade dos tecidos de tratamento e reúso foram maiores e o tom azulado foram menores (b^* menos negativo) que o tecido controle sem argila, evidenciando a eficácia do método proposto em reduzir manchas indesejáveis (*backstaining*). Também nenhuma interferência da reutilização do efluente tratado foi observada.

4.4.3 Efeito no tratamento de efluente

O processo de bioestonagem consiste em retirar Índigo do jeans, sendo assim resulta em um efluente altamente colorido que precisa ter o corante removido. Os valores médios de descoloração e turbidez do efluente antes e depois da reutilização são mostrados na Tabela 14.

Lembrando que todos os efluentes obtidos foram submetidos ao processo P4, a descoloração e a turbidez após o processo (Tr, R1 e R2) apresentaram valores próximos aos obtidos anteriormente (96,45% e 33 NTU), demonstrando reprodutibilidade do método proposto. A diluição realizada antes do reúso (DTr e DR1) diminuiu relativamente a

descoloração e fez com que a turbidez diminuísse para aproximadamente 1/5 do seu valor inicial, atingindo baixos valores de turbidez. Esses decréscimos mostraram-se importantes para manter a atividade enzimática e justificam os bons resultados obtidos no processo de bioestonagem do jeans com água de reúso.

Tabela 14 - Análise dos efluente submetidos ao estudo de reúso.

Amostra	Descoloração (%)	Turbidez (NTU)
Tr	96,22 ± 0,08	28,33 ± 0,44
DTr	98,25 ± 0,02	6,07 ± 0,09
R1	96,23 ± 0,07	29,2 ± 0,37
DR1	98,71 ± 0,02	5,97 ± 0,09
R2	96,39 ± 0,05	28,13 ± 0,54

Tr: tratamento; DTr: tratamento diluído; R1: primeira reutilização; DR1: primeira reutilização diluída; R2: segunda reutilização.

Fonte: Autora (2019).

O processo simultâneo de bioestonagem e descoloração do efluente mostrou ser um método eficaz, reduzindo etapas, equipamentos adicionais, tempo e, também, a redeposição do Índigo liberado durante a lavagem. A reutilização foi realizada com 50% do efluente tratado, reduzindo o volume de resíduos, a poluição ambiental, o consumo de água e contribuindo para a sustentabilidade da atividade. Além disso, o efluente tratado restante poderia ser utilizado no primeiro enxágue, por exemplo, sendo totalmente utilizado na integralidade do processo.

O tratamento de efluentes é um grande desafio tecnológico na indústria têxtil (HU et al., 2016), assim, a remoção de corantes e outros poluentes, bem como a redução do consumo de água, tem sido classificada como a tarefa mais importante na produção de produtos têxteis sustentáveis (GÜYER; NADEEM; DIZGE, 2016; CHEN et al., 2017).

5 CONCLUSÕES

A partir do que foi proposto neste trabalho, sob condições estudadas e definidas, a bentonita sódica, um adsorvente natural e disponível comercialmente, mostrou ser um excelente adsorvente do corante índigo blue em experimentos realizados em efluente real proveniente da etapa de bioestonagem, apresentando valores de descoloração superiores a 98%.

A centrifugação após adsorção se mostrou necessária para manutenção da atividade da celulase utilizada no processo, tendo em vista seu reúso, além de acelerar o processo de separação, trazendo melhores resultados que a decantação.

A junção do processo de bioestonagem e adsorção, com adição de argila após 40 min de lavagem, mostrou ser efetivo no tratamento do efluente (aproximadamente 96% de descoloração) e não prejudicar o efeito esperado sobre o jeans estonado, além disso, diminuiu a redeposição do corante sobre tecidos brancos utilizados em forros e bolsos, que é um dos problemas associados à utilização de celulase e considerado comercialmente um aspecto negativo. Portanto foi este o processo selecionado para os experimentos de reúso, uma vez que há ganho de tempo e utilização de um mesmo equipamento.

Os experimentos de 2 ciclos sucessivos de reúso foram realizados na proporção de 50% de efluente tratado e 50% de água destilada, visando não prejudicar a ação da celulase. Nestas condições, a qualidade colorimétrica dos jeans submetidos à reutilização foi semelhante à do padrão (somente celulase em água destilada) apresentando diferenças de cor imperceptíveis ($\Delta E^* < 1,0$).

Uma vez que reduções no consumo de água e descarte de efluentes são essenciais para a sustentabilidade da indústria têxtil, esta pesquisa se mostrou importante no desenvolvimento de um processo promissor para o tratamento e reutilização do efluente de bioestonagem do jeans.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo como base os resultados obtidos e com o intuito de dar continuidade e complementar o estudo realizado, são sugeridos para trabalhos futuros:

- Estudar a utilização de argilas nacionais e/ou de outros materiais adsorventes;
- Procurar alternativas para o uso da centrífuga de forma a acelerar o processo de separação sem a necessidade do seu emprego, visando um *scale-up* de processo;
- Realizar experimentos de reúso com outras proporções de efluente tratado (maior que 50%) com o intuito de diminuir ao máximo o consumo de água limpa no processo.

7 REFERÊNCIAS

ABER, S.; SHEYDAEI, M. Removal of COD from industrial effluent containing indigo dye using adsorption method by activated carbon cloth : optimization , kinetic , and isotherm studies. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 40, n. 1, p. 87–94, 2012.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 11 dez. 2018a.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em: <[http://www.abit.org.br/uploads/arquivos/EXP BR UF 201811.pdf](http://www.abit.org.br/uploads/arquivos/EXP_BR_UF_201811.pdf)>. Acesso em: 19 dez. 2018b.

ALKRAD, J. A.; ABU SHMEIS, R.; ALSHWABKEH, I.; ABAZID, H.; MOHAMMAD, M. A. Investigation of the potential application of sodium bentonite as an excipient in formulation of sustained release tablets. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 12, n. 3, p. 259–265, 2017.

ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; SOLACHE-RÍOS, M. J.; LINARES-HERNÁNDEZ, I.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V. Adsorption-regeneration by heterogeneous Fenton process using modified carbon and clay materials for removal of indigo blue. **Environmental Technology**, v. 37, n. 14, p. 1843–1856, 17 jul. 2016.

AMAR, N. Ben; KECHAOU, N.; PALMERI, J.; DERATANI, A.; SGHAIER, A. Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 111–117, out. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409007250>>.

ANGELOVA, R.; BALDIKOVA, E.; POSPISKOVA, K.; MADEROVA, Z.; SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I. Magnetically modified Sargassum horneri biomass as an adsorbent for organic dye removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 189–194, 2016.

ARAÚJO, M. E. M. de. Corantes naturais para têxteis: da Antiguidade aos tempos modernos - The Natural dyestuffs from antiquity to modern days. **Conservar patrimônio**, n. 3, p. 37–49, jan. 2007.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, n. 1, p. 826–838, 2015.

AYARI, F.; KHELIFI, S.; TRABELSI-AYADI, M. Synthesized and characterization of organobentonites for anionic dye removal: application to real textile effluent. **Environmental Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–17, 18 abr. 2018.

BADIEL, A.; MIRAHSANI, A.; SHAHBAZI, A.; YOUNESI, H.; ALIZADEH, M. Adsorptive removal of toxic dye from aqueous solution and real industrial effluent by tris(2-aminoethyl)amine functionalized nanoporous silica. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 33, n. 4, p. 1242–1250, 2014.

BARAKAT, M. A. Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension. **Journal of Hydro-Environment Research**, v. 5, n. 2, p. 137–142, 2011.

BELBACHIR, I.; MAKHOUKHI, B. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 75, p. 105–111, jun. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187610701730086X>>.

BELGHITH, H.; ELLOUZ-CHAABOUNI, S.; GARGOURI, A. Biostoning of denims by *Penicillium occitanis* (Pol6) cellulases. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2–3, p. 257–262, 2001.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. v. 1

BES-PIÁ, A.; IBORRA-CLAR, M. I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA, J. A.; CUARTAS-URIBE, B.; ALCAINA-MIRANDA, M. I. Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. **Desalination**, v. 178, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 343–349, 2005.

BESEGATTO, S. V.; COSTA, F. N.; DAMAS, M. S. P.; COLOMBI, B. L.; DE ROSSI, A. C.; DE AGUIAR, C. R. L.; IMMICH, A. P. S. Enzyme Treatment at Different Stages of Textile Processing: A Review. **Industrial Biotechnology**, v. 14, n. 6, p. 298–307, dez. 2018. Disponível em: <<https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ind.2018.0018>>.

BETTIO, P. P. S. de B. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)-plastisol com nanoargila**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São carlos, 2011.

BHAT, M. K. Cellulases and related enzymes in biotechnology. **Biotechnology Advances**, v. 18, n. 5, p. 355–383, ago. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975000000410>>.

- 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.
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. Sen. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 114–131, 2008.
- BLYSKAL, B. Indigo dyeing and microorganism–polymer interaction. **Journal of Cultural Heritage**, v. 22, p. 974–983, 2016.
- BOUZID, S.; KHENIFI, A.; BENNABOU, K. A.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A.; DERRICHE, Z. Removal of Orange II by Phosphonium-modified Algerian Bentonites. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 4, p. 520–533, 2015.
- BRASIL. Resolução nº 54 de 28 de Novembro de 2005. Estabelece critérios gerais para reuso de água potável. Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), 2006.
- BRIK, M.; SCHOEBERL, P.; CHAMAM, B.; BRAUN, R.; FUCHS, W. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 8, p. 1751–1757, 2006.
- BUSCIO, V.; CRESPI, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Sustainable dyeing of denim using indigo dye recovered with polyvinylidene difluoride ultrafiltration membranes. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 201–207, 2015.
- CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; VAGHETTI, J. C. P.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 8, p. 1695–1706, 2010.
- CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237–1247, 2011.
- CAVACO-PAULO, A. Mechanism of cellulase action in textile processes. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 3, p. 273–277, 1998.
- CHAVAN, R. B. Indigo dye and reduction techniques. In: **Denim**. 1. ed. Bahir Dar, Ethiopia: Elsevier Ltd., 2015. p. 37–67.
- CHEN, L.; WANG, L.; WU, X.; DING, X. A process-level water

conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1137–1143, 2017.

CHEN, W.; FAN, R.; WANG, P.; DONG, Y.; YANG, Y. Multifunctional lanthanide-based metal–organic frameworks with a polyheterotopic ligand: doped with ytterbium(III) for luminescence enhancement and selective dye adsorption. **Chemistry an Asian Journal**, v. 13, n. 16, p. 2126–2134, 2018.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Das. Adsorption of malachite green from aqueous solution by naoh-modified rice husk: Fixed-bed column studies. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 32, n. 3, p. 633–639, 2013.

COLOMERA, A.; KUILDERD, H. Biotechnological washing of denim jeans. In: **Denim: Manufacture, Finishing and Applications**. Copenhagen, Denmark: Elsevier Ltd, 2015. p. 357–403.

CORUH, S.; GEYIKCI, F.; ERGUN, O. N. Adsorption of basic dye from wastewater using raw and activated red mud. **Environmental Technology**, v. 32, n. 11, p. 1183–1193, 2011.

DARDIR, F. M.; MOHAMED, A. S.; ABUKHADRA, M. R.; AHMED, E. A.; SOLIMAN, M. F. Cosmetic and pharmaceutical qualifications of Egyptian bentonite and its suitability as drug carrier for Praziquantel drug. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 115, p. 320–329, 2018.

DEVI, N.; DUTTA, J. Preparation and characterization of chitosan-bentonite nanocomposite films for wound healing application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1897–1904, nov. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813016326873>>.

DHAOUADI, H.; M’HENNI, F. Textile mill effluent decolorization using crude dehydrated sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, n. 1–3, p. 111–119, 2008.

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

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; ELHABIRI, M.; KHODJA, M.; OCAMPO, R.; BALTENWECK-GUYOT, R.; DARRAGI, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 403, p. 69–78, 2012.

FIESP/CIESP. **Conservação e reúso de água - Manual de orientações para**

setor industrial. Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/conservacao-e-reuso-da-agua-2004/>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

GALANTE, Y. M.; FORMANTICI, C. Enzyme Applications in Detergency and in Manufacturing Industries. **Current Organic Chemistry**, v. 7, n. 13, p. 1399–1422, 2003.

GARG, A.; MAINRAI, M.; BULASARA, V. K.; BARMAN, S. Experimental investigation on adsorption of Amido Black 10B dye onto zeolite synthesized from fly ash. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 1, p. 123–130, 2 jan. 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986445.2013.836636>>.

GUMUS, D.; AKBAL, F. Photocatalytic Degradation of Textile Dye and Wastewater. **Water Air and Soil Pollution**, v. 216, n. 1–4, p. 117–124, 2011.

GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review** *Journal of Environmental Management*, 2009. .

GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M.; PASSOS, J. B.; TRIERWEILER, J. O. Water reuse in tannery beamhouse process. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 15, p. 1543–1550, 2010.

GÜYER, G. T.; NADEEM, K.; DIZGE, N. Recycling of pad-batch washing textile wastewater through advanced oxidation processes and its reusability assessment for Turkish textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 488–494, 2016.

HANAOR, D.; MICHELAZZI, M.; LEONELLI, C.; SORRELL, C. C. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 235–244, 2012.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HOSSINI, H.; DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, R.; SAFARI, M.; MALEKI, A.; REZAEE, R.; GHANBARI, R. The application of a natural chitosan/bone char composite in adsorbing textile dyes from water. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 9, p. 1082–1093, 2017.

HU, E.; SHANG, S.; TAO, X.; JIANG, S.; CHIU, K. Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1055–

1065, 2016.

HU, S. H.; HU, S. C. Kinetics of ionic dyes adsorption with magnetic-modified sewage sludge. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 33, n. 3, p. 905–912, 2014.

JUNIOR, A. O. **Avaliação de tecnologias avançadas para o reúso de água em indústria metal-mecânica**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

KAN, C. W. Washing techniques for denim jeans. In: **DENIM: Manufacture , Finishing and Applications**. Hong Kong, China: Elsevier Ltd, 2015. p. 313–356.

KIM, H.-J.; JANG, S.; KIM, J.; YANG, Y.-H.; KIM, Y.-G.; KIM, B.-G.; CHOI, K.-Y. Biosynthesis of indigo in *Escherichia coli* expressing self-sufficient CYP102A from *Streptomyces cattleya*. **Dyes and Pigments**, v. 140, p. 29–35, 2017.

KULEYIN, A.; AYDIN, F. Removal of reactive textile dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by surfactant-modified natural zeolite. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 30, n. 2, p. 141–151, 2011.

KUMARARAJA, P.; MANJIAH, K. M.; DATTA, S. C.; AHAMMED SHABEER, T. P.; SARKAR, B. Chitosan-g-poly(acrylic acid)-bentonite composite: a potential immobilizing agent of heavy metals in soil. **Cellulose**, v. 25, n. 7, p. 3985–3999, 2018.

LOPES, D. **Tudo sobre jeans**. Disponível em: <<http://tudosobrejeans.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 9 abr. 2017.

MARYAN, A. S.; MONTAZER, M. A cleaner production of denim garment using one step treatment with amylase/cellulase/laccase. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 320–326, 2013.

MARYAN, A. S.; MONTAZER, M.; DAMERCHELY, R. Discoloration of denim garment with color free effluent using montmorillonite based nano clay and enzymes: nano bio-treatment on denim garment. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, n. 2015, p. 208–215, mar. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652614013031>>.

MATURO, J. **Mercado do Jeans**. Disponível em: <http://gbljeans.com.br/noticias_view.php?cod_noticia=7280>. Acesso em: 9 abr. 2017.

MCLOUGHLIN, J.; HAYES, S.; PAUL, R. Cotton fibre for denim

manufacture. In: **Denim: Manufacture, Finishing and Applications**. Manchester, UK; Boennigheim, Germany: Elsevier Ltd., 2015. p. 15–36.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reúso**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicyclic reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426–428, 1959.

MILNITZ, D.; LUNA, M. M. M. Caracterização da indústria têxtil e de confecções do estado de Santa Catarina: principais elos, parceiros e produtos comercializados. **Revista da UNIFEBE**, v. 1, n. 22, p. 166–182, 2017.

MÜNCHEN, S.; ADAIME, M. B.; PERAZOLLI, L. A.; AMANTÉA, B. E.; ZAGHETE, M. A. Jeans: a relação entre aspectos científicos, tecnológicos e sociais para o Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v. 37, n. 3, p. 172–179, 2015. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0104-8899.20150036>>.

NGULUBE, T.; GUMBO, J. R.; MASINDI, V.; MAITY, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35–57, 2017.

NOVACK, A. M. **Biodegradabilidade de efluentes têxteis pelo processo UVC/H2O2 como etapa de polimento ao tratamento biológico**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

OZTURK, E.; KARABOYACI, M.; YETIS, U.; YIGIT, N. O.; KITIS, M. Evaluation of Integrated Pollution Prevention Control in a textile fiber production and dyeing mill. **Journal of Cleaner Production**, v. 88, p. 116–124, 2015.

PAUL, R. Denim and jeans. In: **Denim**. Boennigheim, Germany: Elsevier, 2015. p. 1–11.

PINNAVAIA, T. J. Intercalated Clay Catalysts. **Science**, v. 220, n. 4595, p. 365–371, 1983. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.220.4595.365>>.

QUINTERO, L. U. Z.; CARDONA, S. Índigo Carmín technologies for the decolorization of dyes : indigo and indigo carmine. **Dyna**, v. 77, p. 371–386, 2010.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247–255, 2001.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Quim. Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369–1374, 2012.

SALA, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, M. C. Electrochemical Techniques in Textile Processes and Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–12, 2012. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/629103/>>.

SANCHEZ, M. **Dyeing of denim yarns with non-indigo dyes**. Castellbisbal, Spain: Elsevier, 2015.

SANTOS, S. C. R.; OLIVEIRA, Á. F. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Bentonitic clay as adsorbent for the decolourisation of dyehouse effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 126, p. 667–676, jul. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652616301627>>.

SEPÚLVEDA, L. A.; CUEVAS, F. A.; CONTRERAS, E. G. Valorization of agricultural wastes as dye adsorbents: characterization and adsorption isotherms. **Environmental Technology**, v. 36, n. 15, p. 1913–1923, 3 ago. 2015.

SEPÚLVEDA, L. A.; SANTANA, C. C. Effect of solution temperature, pH and ionic strength on dye adsorption onto Magellanic peat. **Environmental Technology**, v. 34, n. 8, p. 967–977, 2013. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2012.724251>>.

SHAMS, M.; DEHGHANI, M. H.; NABIZADEH, R.; MESDAGHINIA, A.; ALIMOHAMMADI, M.; NAJAFPOOR, A. A. Adsorption of phosphorus from aqueous solution by cubic zeolitic imidazolate framework-8: Modeling, mechanical agitation versus sonication. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 151–157, 2016.

SONAI, G. G.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE OLIVEIRA, D.; DE SOUZA, A. A. U. The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. **Journal of Environmental Management**, v. 168, p. 149–156, 2016.

SOTILES, A. R. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil C.I. Reactive Blue 203**. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e

Bioquímicos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

Standard Methods For The Examination of Water And Wastewater. **American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation**. 19. ed. Washington, DC: APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation), 1995. v. 51

SUBRAMANI, S. E.; THINAKARAN, N. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of textile dyes onto chitosan. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 1–10, 2017.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

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

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; NGUYEN, T. V.; CHAO, H. P. Insight into the adsorption mechanism of cationic dye onto biosorbents derived from agricultural wastes. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 9, p. 1020–1036, 2017.

TRUJILLO-REYES, J.; SÁNCHEZ-MENDIETA, V.; COLÍN-CRUZ, A.; MORALES-, R. A. L. Removal of indigo blue in aqueous solution using Fe/Cu nanoparticles and C/Fe – Cu nanoalloy composites. **Water Air and Soil Pollution**, v. 207, n. 1–4, p. 307–317, 2010.

TURHAN, K.; DURUKAN, I.; OZTURKCAN, S. A.; TURGUT, Z. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 3, p. 897–901, 2012.

UZAL, N. Effluent treatment in denim and jeans manufacture. In: **Denim**. Kayseri, Turkey: Elsevier, 2015. p. 541–561.

VELOSO, L. de A. **Corantes e Pigmentos**. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>. Acesso em: 22 fev. 2017.

VIGNOLA, F. **Aplicação De Processos Adsorptivos Para a Remoção De Contaminantes De Efluentes Petroquímicos Sintéticos**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2–3, p. 354–364, 2009.

VOLMAJER VALH, J.; MAJCEN LE MARECHAL, A.; VAJNHANDL, S.; JERIC, T.; ŠIMON, E. 4.20 – Water in the Textile Industry. In: **Treatise on Water Science**. Maribor, Slovenia: Elsevier B.V., 2011. p. 685–706.

WAMBUGUH, D.; CHIANELLI, R. R. Indigo dye waste recovery from blue denim textile effluent: a by-product synergy approach. **New Journal of Chemistry**, v. 32, n. 12, p. 2189, 2008.

WASTI, A.; ALI AWAN, M. Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 20, p. 26–31, 2016.

YAN, L. G.; QIN, L. L.; YU, H. Q.; LI, S.; SHAN, R. R.; DU, B. Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: Kinetic and isotherm modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 1074–1081, 2015.

YANG, H.; ABBASPOUR, K. C. Analysis of wastewater reuse potential in Beijing. **Desalination**, v. 212, n. 1–3, p. 238–250, 2007.

YU, C.; LIAO, R.; CAI, X.; YU, X. Sodium polyacrylate modification method to improve the permeant performance of bentonite in chemical resistance. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 242–250, mar. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.179>>.

ZHANG, L.; ZHANG, G.; WANG, S.; PENG, J.; CUI, W. Cation-functionalized silica nanoparticle as an adsorbent to selectively adsorb anionic dye from aqueous solutions. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 35, n. 4, p. 1070–1077, 2016.

ZHU, X.; BAO, L.; WEI, Y.; MA, J.; KONG, Y. Removal of toxic indigo blue with integrated biomaterials of sodium carboxymethyl cellulose and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 409–415, 2016.