

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento e aplicação de biossorventes no tratamento de
soluções aquosas contaminadas por azul de metileno**

Emanuele Ferreira Lessa

Pelotas, 2017.

Emanuele Ferreira Lessa

**Desenvolvimento e aplicação de bioSORVENTES no tratamento de
soluções aquosas contaminadas por azul de metileno**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas (PPGQ/UFPel), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Fajardo

Pelotas, 2017.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

L638d Lessa, Emanuele Ferreira

Desenvolvimento e aplicação de bio sorventes no tratamento de soluções aquosas contaminadas por azul de metileno / Emanuele Ferreira Lessa ; André Ricardo Fajardo, orientador. — Pelotas, 2017.

73 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

1. Resíduos de laranja. 2. Pectina. 3. Fibras de celulose. 4. Adsorventes. 5. Azul de metileno. I. Fajardo, André Ricardo, orient. II. Título.

CDD : 540

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
Programa de Pós-Graduação em Química

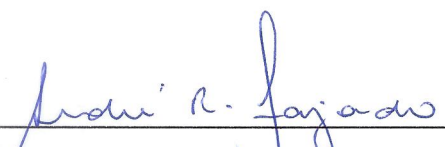
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a
Dissertação de Mestrado

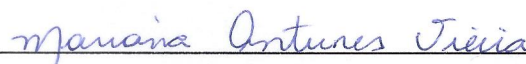
**Desenvolvimento e aplicação de bioissorventes no tratamento de
soluções aquosas contaminadas por azul de metileno**

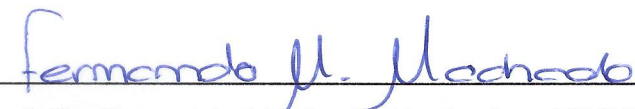
elaborada por
Emanuele Ferreira Lessa

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. André Ricardo Fajardo - Presidente/Orientador – PPGQ – UFPel


Profª. Drª. Mariana Antunes Vieira – PPGQ - UFPel


Prof. Dr. Fernando Machado Machado – PPGCEM – UFPel

Pelotas, 09 de Março 2017.

Dedico esta dissertação aos meus pais Mara Regina e Jorge, e a minha irmã Fabiane (*in memoriam*), que sempre me incentivaram a estudar.

Agradecimentos

A Deus, que nos momentos mais difíceis e angustiantes sempre esteve ao meu lado e a quem dedico toda minha vitória.

Aos meus pais, meus grandes amores pela família que construíram, pelo apoio e exemplo. Pela educação, criação, pelo amor e por não medirem esforços para minha felicidade.

A minha irmã Fabiane (*In memoriam*), que participou de todas as minhas conquistas e que infelizmente não estará comigo fisicamente dessa vez. Será sempre lembrada por ter sido a melhor amiga em todas as horas desde sempre. Agradeço pelo apoio, amizade, momentos felizes e por sempre me incentivar nos meus objetivos na vida. Dedico a ti toda essa luta.

Ao meu orientador Prof. Dr. André Fajardo primeiramente por ter me aceito como mestranda, tendo em vista que eu não tinha prática de laboratório. Sou grata por tudo: amizade, respeito, ensinamentos, críticas construtivas e puxões de orelha, paciência, por me ouvir, aguentar meu choro na tua sala e pelo exemplo de professor ético e incentivador na Universidade Federal de Pelotas. Todas essas situações me ajudaram a crescer como profissional e como pessoa.

Aos professores da Pós-Graduação em Química, pela contribuição para meu aperfeiçoamento acadêmico, em especial ao professor Anderson Schwingel, pela parceria e a professora Daniela Bianchini pelas conversas fora da sala de aula.

Aos meus colegas contribuintes deste trabalho de mestrado Doutora Aline Medina e IC Matheus Gularte.

Aos ex colegas do Lab. 209 Emmanuel, Gabriela e Felipe pela amizade e amparo nas atividades do laboratório, pela disponibilidade em realizar as análises de caracterização, pela boa convivência.

Aos meus colegas/amigos da família LaCoPol (Lab. 209 Prédio 30), Jaqueline, Andressa, Camila, Matheus Gularte, Rafael e Matheus Longen pela amizade, carinho, apoio, conselhos, conversas, desabafos e momentos de muita descontração. Foi uma convivência maravilhosa!

Gratidão a todos vocês.

“Imagine uma nova história para sua vida e acredite nela”.

(Paulo Coelho)

“Se querer é poder

Tem que ir até o final se quiser vencer.”

(Paulo Ricardo)

“... Não é sobre chegar ao topo do mundo

e saber que venceu,

é sobre escalar e sentir

que o caminho te fortaleceu.”

(Ana Vilela)

Resumo

LESSA, Emanuele Ferreira **Desenvolvimento e aplicação de bioissorventes no tratamento de soluções aquosas contaminadas por azul de metileno**. 2017. 73f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Nos últimos anos a sociedade humana tem experimentado muitos avanços tecnológicos e um aumento considerável nas atividades de consumo e produção. Todo esse cenário tem contribuído para geração de um grande volume de rejeitos que sem o controle adequado comprometem inúmeros ambientes e ecossistemas. Inúmeras ações e tecnologias têm sido empregadas na remediação de ambientes contaminados por rejeitos provenientes da atividade industrial e antropogênica. Por exemplo, na remediação de ambientes aquáticos contaminados por poluentes, os processos de adsorção têm ganhado grande destaque devido as suas vantagens inerentes em relação às outras metodologias. Neste contexto, esta Dissertação reporta a síntese de microesferas de pectina e microesferas de pectina/microfibras de celulose (PB e PB-CF) para atuarem como materiais adsorventes de contaminantes do ambiente aquático. Tanto a pectina quanto as microfibras de celulose foram extraídas a partir de resíduos sólidos da fruta laranja. Conforme avaliado, as microesferas contendo microfibras de celulose apresentaram diferenças notáveis com relação a várias propriedades quando comparadas com as microesferas de pectina. A capacidade de adsorção das microesferas PB e PB-CF foi testada na remoção do corante azul de metileno (AM) em meio aquoso. O efeito de vários parâmetros na adsorção de AM foi investigado (tempo de contato, pH e temperatura do meio, por exemplo). A cinética de adsorção do corante AM por ambos os tipos de microesferas seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. Já os dados referentes à quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio são explicados de modo satisfatório pela isoterma de Langmuir. De acordo com essa isoterma as microesferas PB possuem uma capacidade máxima de adsorção de 1550,3 mg/g enquanto que as microesferas PB-CF contendo 5% (m/m) de microfibras de celulose possuem uma capacidade máxima de adsorção de 2307,9 mg/g. Estudos de reciclagem e reuso das microesferas revelaram que estas podem ser utilizadas pelo menos em 6 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção do corante AM sem que ocorra perda significativa das suas capacidades de adsorção. O conjunto de resultados descritos nesta Dissertação sugere que tanto as microesferas PB quanto as PB-CF podem atuar eficientemente como bioissorventes de baixo custo para o tratamento de águas residuais contaminadas com o corante AM. Além disso, foi demonstrado que resíduos agroindustriais, como os da fruta laranja, podem ser utilizados para a extração de biocompostos aplicáveis na formulação de novos materiais. De modo geral, os dados descritos e discutidos na Dissertação contribuem para a redução da quantidade de resíduos descartados no meio ambiente e na remediação de ambiente aquáticos contaminados.

Palavras-Chaves: resíduos de laranja; pectina; fibras de celulose; adsorventes; azul de metileno.

Abstract

LESSA, Emanuele Ferreira. **Development and application of biosorbents in the treatment of aqueous solutions contaminated with methylene blue.** 2017. 73f. Dissertation (Master Degree) - Chemistry Post-Graduation Program. Federal University of Pelotas, Pelotas.

In recent years human society has experienced many technological advances and a significant increase in the consumption and production activities. All these activities have contributed to the production of a large volume of residues that without adequate control may compromise countless environments and ecosystems. Different actions and technologies have been developed aiming the remediation of environments contaminated by waste materials proceeding from industrial and anthropogenic activities. For instance, adsorption process has been employed efficiently in the remediation of aquatic environments contaminated by various classes of pollutants. Overall, adsorption possesses countless advantages over other remediation methods. In this sense, this Dissertation reports the synthesis of microspheres based on pectin (PB) and pectin/cellulose microfibrils (PB-CF) to be implemented as adsorbent materials for wastewater remediation. Both pectin and cellulose microfibrils were extracted from solid residues of orange fruit. As assessed, the microspheres filled with cellulose microfibrils exhibited remarkable difference regarding various properties in comparison to the PB microspheres. The adsorption capacity of PB and PB-CF was tested towards the removal of methylene blue (AM) from water. In addition, the effect of several parameters (e.g. contact time, pH and temperature) on the adsorption process was studied. As evaluated, the adsorption kinetics of AM onto both types of microspheres followed a pseudo-second order model. The experimental data regarding the amount of AM adsorbed per gram of adsorbent at equilibrium were fitted by the Langmuir isotherm model. According to this isotherm, the maximum adsorption capacity calculated to PB is 1550.3 mg/g whilst the microspheres filled with 5 w/w.% of cellulose microfibrils (PB-CF5) showed a maximum adsorption capacity of 2307.9 mg/g. Recycling and reuse experiments revealed that both PB and PB-CF can be employed efficiently on the removal of AM in at least 6 consecutive adsorption/desorption cycles. Taken together, these results suggest that both PB and PB-CF can be utilized as low-cost biosorbents in the treatment of wastewater contaminated by AM. Furthermore, here it was demonstrated that agro-industrial residues are promising sources of biocompounds, which are applicable to the formulation of new materials. Overall, the data described and discussed in Dissertation contribute to the reduction of waste materials disposed in the environment and also present novel biosorbents applicable in the remediation of contaminated aquatic environments.

Keywords: orange bagasse; pectin; cellulose fibers; adsorbents; methylene blue.

Lista de Figuras

Figura 1	Esquema ilustrativo do processo de adsorção	23
Figura 2	Representação da estrutura química da pectina	28
Figura 3	Representação esquemática de interação iônica entre os íons cálcio (Ca^{2+}) e as cadeias de pectina resultando na estrutura conhecida como “caixa de ovo” (adaptado de RAJ <i>et al.</i> , 2012)	29
Figura 4	Representação química da celulose	30
Figura 5	Representação esquemática da estrutura das fibrilas e microfibrilas da celulose (adaptado de ANDRADE <i>et al.</i> , 2012).....	31
Figura 6	Estrutura química do corante Azul de metileno (AM)	33
Figura 7	Apresentação final da pectina extraída	42
Figura 8	Espectro FTIR e difratograma de raios-X obtidos para a Pec extraída	43
Figura 9	Aspecto das CF extraídas	45
Figura 10	Espectro FTIR e difratograma de raios-X obtidos para as microfibras de celulose (CF).....	45
Figura 11	Imagens obtidas na análise de MEV para CF com diferentes magnificações (a) x800, (b) x1500 (c) x300 e (d) x2400	47
Figura 12	Imagem fotográfica das microesferas obtidas.....	48
Figura 13	Histograma da distribuição dos diâmetros das microesferas de (a) PB e (b) PB-CF5	48
Figura 14	Espectros de FTIR obtidos para (a) Pec e PB e (b) CF, PB e PB-CF (1,5 e 10)	49
Figura 15	Difratogramas de raios-X obtidos para Pec, CF e microesferas PB e PB-CF5.....	50
Figura 16	Curvas TGA e DTG obtidas para (a) Pec e microesferas PB e para (b) CF, microesferas PB e PB-CF (1, 5 e 10).....	51
Figura 17	Imagens obtidas na análise de MEV a partir da superfície (a) e do interior (b) da microesfera PB.....	52
Figura 18	Imagens obtidas na análise de MEV a partir da superfície (a) e do interior (b) da microesfera PB-CF5.....	53
Figura 19	Variação do pH no qual as microesferas PB e PB-CF (1, 5 e 10) apresentam PCZ	54

Figura 20	Curvas de intumescimento obtidas para as microesferas PB e PB-CF (1,5,10)	55
Figura 21	Quantidade de AM adsorvido em (a) PB e (b) PB-CF5 em relação ao tempo de contato variando as concentrações iniciais de AM (10-500 mg/L).....	57
Figura 22	Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem para adsorção do AM nas microesferas (a) PB e (b) PB-CF5 calculados a partir de diferentes concentrações iniciais do corante.....	58
Figura 23	Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem para adsorção do AM nas microesferas (a) PB e (b) PB-CF5 calculados a partir de diferentes concentrações iniciais do corante.....	59
Figura 24	Isotermas de (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Temkin calculadas para a adsorção de AM nas microesferas de PB e PB-CF5.....	62
Figura 25	Efeito do pH na adsorção do AM nas microesferas de PB e PB-CF5.....	64
Figura 26	Efeito da temperatura do meio na adsorção de AM nas microesferas de PB e PB-CF5.....	65
Figura 27	Esquema ilustrativo do processo cíclico de adsorção/dessorção	66
Figura 28	Capacidade adsortiva das microesferas de PB e PB-CF5 para a remoção de AM em 6 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção	67

Lista de Tabelas

Tabela 1	Capacidade de retenção de água	56
Tabela 2	Degradabilidade das microesferas em água	56
Tabela 3	Parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção do AM nas microesferas PB e PB-CF5	60
Tabela 4	Parâmetros calculados a partir das isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de AM nas microesferas de PB e PB-CF5	62
Tabela 5	Valores de R_L calculados a partir da Equação de Langmuir	63

Lista de Equações

Equação 1	Representação do Modelo de Pseudo-primeira ordem	25
Equação 2	Representação do Modelo de Pseudo-segunda ordem	26
Equação 3	Representação da Isoterma de Langmuir	27
Equação 4	Representação do parâmetro Fator de separação (R_L) para Isoterma de Langmuir	27
Equação 5	Representação da Isoterma de Freundlich	27
Equação 6	Representação da Isoterma de Temkin	28
Equação 7	Grau de Intumescimento	38
Equação 8	Retenção de água.....	38
Equação 9	Degradabilidade <i>in vitro</i>	39
Equação 10	Capacidade de adsorção	40
Equação 11	Teste Qui-quadrado (χ^2)	61

Lista de abreviaturas e siglas

λ - Comprimento de onda

AM - Azul de metileno

CF - Microfibras de celulose

DE - Grau de esterificação da pectina

EUA - Estados Unidos da América

m/m - Massa por massa

m/v - Massa por volume

M - Molaridade (mol/litro)

Pec - Pectina

PB - Microesferas de pectina

PB-CF - Microesferas de pectina com microfibras de celulose

pH - Potencial hidrogeniônico

q_e - Quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio

q_t - Quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente

rpm - Rotações por minuto

Sumário

1	Introdução	17
2	Objetivos	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	Revisão da Literatura	21
3.1	Contaminação de Corpos d'água.....	21
3.2	Métodos de Adsorção	22
3.2.1	<i>Estudo da Cinética de Adsorção.....</i>	25
3.2.2	<i>Modelos de Isotermas de Adsorção</i>	26
3.3	Pectina.....	28
3.4	Celulose.....	30
3.5	Corantes	32
3.5.1	<i>Azul de Metileno</i>	33
4	Materiais e Métodos	34
4.1	Reagentes Utilizados.....	34
4.2	Procedimento Experimental	34
4.2.1	<i>Extração de pectina das cascas de laranja</i>	34
4.2.2	<i>Extração de celulose da polpa da laranja</i>	35
4.3	Obtenção de microesferas de pectina (PB) e pectina/celulose (PB-CF)	36
4.4	Caracterização	36
4.4.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	36
4.4.2	<i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	37
4.4.3	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	37
4.4.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	37
4.5	Propriedades das microesferas	38
4.5.1	<i>Grau de Intumescimento</i>	38
4.5.2	<i>Retenção de água</i>	38
4.5.3	<i>Degradabilidade in vitro</i>	39
4.5.4	<i>Ponto de carga zero (PCZ).....</i>	39

4.6	Ensaaios de adsorção.....	40
4.7	Estudos de reciclagem e reuso.....	40
5	Resultados e discussão.....	41
5.1	Extração e caracterização dos biocompostos da biomassa de laranja.....	41
5.1.1	<i>Pectina (Pec)</i>	41
5.1.2	<i>Microfibras de celulose (CF).....</i>	44
5.1.3	<i>Microesferas de pectina (PB) e microesferas de pectina/celulose (PB-CF)</i>	47
5.2	Propriedades das microesferas	53
5.2.1	<i>Ponto de carga zero</i>	53
5.2.2	<i>Capacidade de absorção e retenção de água nas microesferas</i>	54
5.3	Aplicação das microesferas PB e PB-CF na adsorção de AM.....	57
5.3.1	<i>Capacidade de adsorção em função do tempo</i>	57
5.3.1.1	<i>Estudos cinéticos e Isotermas de adsorção</i>	58
5.3.2	<i>Efeito do pH do meio na adsorção do AM</i>	64
5.3.3	<i>Efeito da temperatura na adsorção do AM</i>	65
5.4	Estudo De Reuso Das Microesferas PB E PB-CF	66
6	Conclusão	68
7	Referências Bibliográficas.....	69

1 Introdução

Nas últimas décadas com a chegada dos avanços tecnológicos a sociedade tem sido contemplada com a descoberta de metodologias inovadoras de produção e caracterização em diversas áreas da indústria. Em consequência disso, torna-se perceptível o agravamento dos impactos ambientais causado pelo crescimento desmedido da população, bem como, o aumento da atividade industrial (SCARLAT *et al.*, 2015). A atividade industrial tem sido apontada como a principal emissora de poluentes, todavia os processos industriais são imprescindíveis para o desenvolvimento do planeta. Na busca por novas tecnologias as ações do homem têm produzido muitos rejeitos comprometendo os mais diversos ambientes e ecossistemas, gerando preocupação quanto à preservação da biosfera como um todo (GANEM *et al.*, 2010).

Dentre as questões que tangem esta temática, a preocupação com a preservação, monitoramento e remediação de recursos hídricos é de longe a mais importante. A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna, pois muitos contaminantes como, por exemplo, corantes sintéticos e metais utilizados nas indústrias, têm sido descartados de maneira incorreta em áreas urbanas, causando sérios riscos à natureza e também à saúde humana (GUOHUI *et al.*, 2012). Tais contaminantes podem provocar além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese e de reprodução de plantas e animais (SAEED *et al.*, 2010; SALLEH *et al.*, 2011).

Diante destas preocupações ambientais, com o intuito de assegurar a qualidade dos distintos ecossistemas, torna-se necessária a determinação e monitoramento de contaminantes e resíduos dispostos de maneira irregular, pois, apenas dessa forma pode-se ter um controle mínimo da poluição efetiva (BATALHA *et al.*, 1993; CAVALCANTI *et al.*, 2002). Muitos métodos convencionais de tratamento de efluentes como filtração, coagulação, troca iônica têm sido utilizados, porém ainda existem dificuldades no tratamento da água evitando a formação de novos poluentes. Recentemente, pesquisadores de diversas áreas de pesquisa têm investigado o desenvolvimento de tecnologias mais baratas e eficazes, para redução da quantidade de efluentes produzidos e a melhoria da qualidade de efluentes tratados (LEUNG *et al.*, 2000). Dentre as estratégias utilizadas, o processo de

adsorção tem se destacado como um dos tratamentos alternativos na remoção de contaminantes de ambientes aquáticos. Os materiais utilizados no processo de adsorção são conhecidos como materiais adsorventes e originam-se de fontes minerais, orgânicas ou biológicas, de zeólitas ou de subprodutos industriais, sendo estes últimos conhecidos como biossorventes. Os biossorventes têm origem a partir de resíduos agrícolas, biomassa e materiais poliméricos (KURNIAWAN *et al.*, 2005). A vantagem do emprego de biossorventes no processo de adsorção está no uso de biomassas agroindustriais que geralmente não são reutilizadas. Isso viabiliza o processo tendo em vista a grande disponibilidade de biomassas e o seu relativo baixo custo em comparação a outros materiais. Dessa forma, podem ser obtidos materiais com alto poder de adsorção e excelente viabilidade econômica (BRANDÃO *et al.*, 2006; VIEIRA *et al.*, 2011). Atualmente, existe uma grande variedade de materiais adsorventes obtidos a partir biomassas agroindustriais (cascas, sementes, polpas, etc.) e que têm sido utilizados no tratamento de efluentes aquosos (MADHAVAKRISHNAN *et al.*, 2009; KUMAR *et al.*, 2008). Dentre esses materiais o mais comumente obtido e utilizado é o carvão ativado. Contudo, o processo de obtenção de carvões ativados possui um custo relativamente alto, o que tem voltado a atenção dos pesquisadores para o desenvolvimento de adsorventes alternativos, sobretudo aqueles preparados a partir de biocompostos (polissacarídeos, por exemplo) (GUPTA *et al.*, 2009). Os biocompostos podem ser extraídos a partir dos resíduos gerados pela atividade agroindustrial e, então, combinados para a formação de novos biossorventes. Desse modo, acaba-se por solucionar dois problemas decorrentes das atividades industriais e humana que são a disposição final inadequada de resíduos, sendo que esses retornariam como matéria-prima na formação de biossorventes, e também a eliminação de contaminantes tóxicos de ambientes aquáticos por meio do uso dos materiais formados.

Partindo desse pressuposto, o objetivo desta Dissertação foi focado no desenvolvimento, caracterização e aplicação de microesferas de pectina e pectina/microfibras de celulose (PB e PB-CF) para atuarem como biossorventes. Tanto a pectina (Pec) quanto as microfibras de celulose (CF) foram extraídas de resíduos da fruta laranja, os quais são rejeitos da agroindústria. As microesferas PB e PB-CF foram aplicadas na remoção do corante azul de metileno (AM) em meio aquoso. As microesferas PB e PB-CF apresentaram interessantes propriedades

físico-químicas e morfológicas, além de destacável capacidade de adsorção do corante. Estas evidências sugerem que as microesferas desenvolvidas na dissertação podem ser aplicadas de modo satisfatório na remoção de corantes presentes em corpos d'água contaminados.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Preparar, caracterizar e aplicar novos materiais adsorventes formulados a partir de biocompostos extraídos da biomassa residual da fruta laranja a fim de que estes apresentem potencial para remoção de contaminantes presentes em ambientes aquosos.

2.2 Objetivos Específicos

- i. Desenvolver uma metodologia economicamente viável e de fácil reprodutibilidade para o preparo de materiais adsorventes utilizando como matéria-prima os biocompostos extraídos a partir da biomassa residual da fruta laranja;
- ii. Extrair e caracterizar a pectina e as microfibras de celulose a partir dos resíduos da fruta laranja;
- iii. Preparar microesferas de pectina (PB) e microesferas de pectina/microfibras de celulose (PB-CF) variando as concentrações de microfibras de celulose;
- iv. Realizar a caracterização estrutural, morfológica e térmica das microesferas PB e PB-CF;
- v. Determinar a capacidade de absorção e retenção de líquidos das microesferas PB, e PB-CF;
- vi. Avaliar a capacidade de adsorção do corante AM pelas microesferas de PB e PB-CF em diferentes condições;
- vii. Investigar e caracterizar a cinética e o mecanismo de adsorção utilizando modelagem matemática;
- viii. Determinar a capacidade de reuso das microesferas PB e PB-CF utilizando ciclos consecutivos de adsorção/dessorção do corante.

3 Revisão da Literatura

3.1 Contaminação de corpos d'água

A poluição dos recursos hídricos, principalmente, por corantes tóxicos gera impactos socioambientais e constitui-se como um motivo de preocupação mundial, tanto no que se refere a ascendente escassez deste recurso, e conseqüentemente, ao elevado custo energético e financeiro atrelado ao seu tratamento, quanto aos riscos gerados para a saúde dos seres vivos.

A poluição das águas é, sobretudo, o resultado de um conjunto de atividades industriais e humanas e os poluentes chegam até as águas superficiais e subterrâneas de várias maneiras (GRASSI *et al.*, 2001). Dentre as atividades potencialmente poluidoras, podemos destacar as indústrias e agroindústrias, pois elas lançam no ambiente, efluentes que possuem índices elevados de contaminantes (ARAÚJO *et al.*, 2010). Os resíduos das indústrias têxteis, como os corantes possuem elevado poder de contaminação e, facilmente, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. Corantes são substâncias tóxicas que podem levar à morte ou doenças nos seres vivos (JIMENEZ *et al.*, 2004).

Essa contaminação diminui de modo considerável a quantidade de água disponível para o consumo humano, pois os corantes não são biodegradáveis. Com isso, é necessária a utilização de técnicas para a recuperação desses recursos (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Os métodos de tratamento mais utilizados para a remediação de águas poluídas são: redução, precipitação, troca iônica, redução eletroquímica, e osmose reversa. No entanto, essas técnicas envolvem um grande custo de capital com despesas recorrentes, portanto, não são adequadas para indústrias de pequena escala (LEE *et al.*, 2002). Existe também o método da precipitação química, seguida da sedimentação e da filtração. É o método mais utilizado para a remoção de corantes, contudo, é inadequado para tratar um grande volume de efluentes com baixa concentração de poluentes, em razão do baixo rendimento operacional e do seu elevado custo (CARVALHO *et al.*, 2004). Como consequência, torna-se

necessário o uso de métodos alternativos para sua remoção, como por exemplo, a adsorção (SCHAFHAUSER *et al.*, 2015).

O método adsorativo é um dos mais efetivos para o tratamento de águas. Sua vantagem em relação a outros tratamentos alternativos é a baixa geração de resíduos e a fácil recuperação dos metais adsorvidos no final do processo, além da possibilidade de reutilização do adsorvente (LARANJEIRA *et al.*, 2005). O maior obstáculo para a aplicação da adsorção está relacionado ao elevado custo dos adsorventes. Além disso, muitos dos adsorventes utilizados não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo. Para a redução dos gastos e a ampliação da utilização do processo adsorativo, fontes alternativas de adsorventes estão sendo estudadas, como os biossorventes, que são eficientes e apresentam um baixo custo (ARRUDA *et al.*, 2004). Os biossorventes provenientes de produtos vegetais são formados por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, que possuem grupos funcionais (carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas) com capacidade de adsorver espécies metálicas por processos de troca iônica ou de complexação (HANAFIAH *et al.*, 2008). A utilização de biossorventes é ainda mais relevante quando eles são derivados de resíduos agroindustriais, os quais dependendo da quantidade produzida caracterizam um problema ambiental (MIMURA *et al.*, 2010).

3.2 Métodos de adsorção

A adsorção em fase líquida é um processo físico-químico caracterizado pela habilidade de materiais porosos reterem, através de interações físicas ou químicas, as moléculas componentes de uma fase fluída, separando assim os componentes dessa mistura (PENG *et al.*, 2004). A adsorção ocorre na superfície do componente sólido e poroso da mistura, como representado na Figura 1.

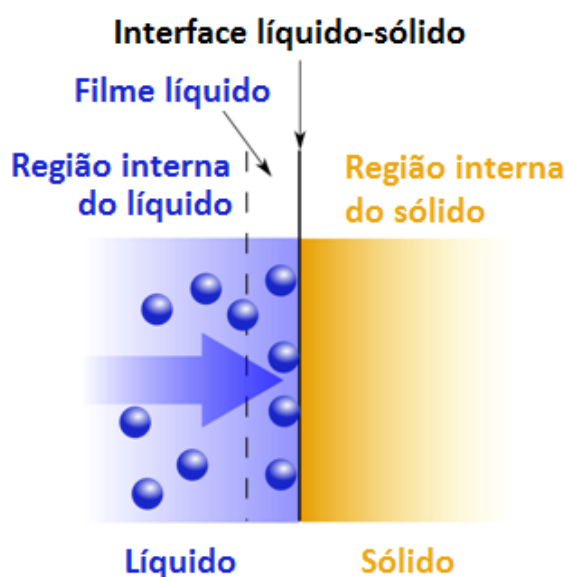


Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de adsorção.

A adsorção tem sido tratada como uma estratégia proeminente em relação aos métodos convencionais de remoção de poluentes e tem vantagens desejáveis por ser um método econômico, eficiente e de fácil reprodutibilidade. No processo adsorptivo, os componentes de uma fase fluída, recebem o nome de adsorbato (material adsorvido), estes são transferidos para a superfície de uma fase sólida, denominada de adsorvente. A migração dos componentes de uma fase para outra ocorre em consequência de diferentes concentrações entre o material adsorvido e a superfície do adsorvente. A eficiência da adsorção está diretamente relacionada à área de superfície dos adsorventes e por essa razão estes são normalmente sólidos porosos. Uma vez que o adsorbato deposita-se na superfície do adsorvente, quanto maior for essa superfície maior será a capacidade de adsorção (BORBA *et al.*, 2006). Deve-se salientar que a área superficial é importante no processo de adsorção, no entanto, outras propriedades de superfície como diâmetro médio de poros e a distribuição de poros também devem ser consideradas.

O processo de adsorção de um adsorbato por um adsorvente pode ser governado pelo método químico (quimissorção) ou físico (fisissorção). Essa denominação é dada conforme as forças de interação ocorridas entre adsorbato/adsorvente, que dependem principalmente da posição dos grupos funcionais do adsorbato sobre a superfície do adsorvente (ALVES *et al.*, 2007; COELHO *et al.*, 2014). A adsorção física, ou adsorção de Van der Waals, é um processo reversível e não ocorre apenas em monocamada, esta resulta de forças

atrativas intermoleculares relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Já a adsorção química é o resultado da interação química oriunda de uma reação de substituição entre o sólido e a substância adsorvida, este processo é frequentemente irreversível e ocorre em monocamada. Na adsorção química as forças de interação adsorbato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física, sendo que nesta ocorre à formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente. A descoloração do efluente é o resultado de dois mecanismos, a adsorção e a troca iônica (sítios com cargas no adsorvente) e é influenciada por fatores físico-químicos como: a interação entre o material retido e o adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho de partícula, tamanho de poros do adsorvente, temperatura, acidez da solução do adsorbato (pH) e tempo de contato entre adsorvente e adsorbato (LIBÂNIO *et al.*, 2008).

Muitos tipos de adsorventes são aplicados no tratamento de retirada dos contaminantes dos corpos d'água, como por exemplo, fibras vegetais, microesferas, polieletrólitos, porém, o mais empregado é o carvão ativo. A alta capacidade de adsorção do carvão ativado se dá devido a sua alta área superficial específica e estrutura de poros (KURNIAWAN *et al.*, 2005). Entretanto, o custo de obtenção deste adsorvente ainda é elevado, fazendo com que se procurem adsorventes alternativos como as argilas, zeólitas e resíduos vegetais (bem como os biocompostos extraídos a partir destes últimos). Os bioadsorventes ou adsorventes alternativos desenvolvidos a partir de resíduos da fruta laranja (casca, polpa e sementes) têm sido reportados como materiais eficientes para remoção de contaminantes tóxicos presentes em corpos d'água, principalmente por adsorção física (DEMIRBAS *et al.*, 2008; KURNIAWAN *et al.*, 2006). Os resíduos da fruta laranja também podem ser utilizados como uma potencial fonte de biocompostos (óleos, polissacarídeos, etc.), os quais podem ser utilizados no design de novos bioadsorventes. O albedo, por exemplo, que é a parte branca e fibrosa que se encontra internamente na casca da laranja é rico no polissacarídeo pectina enquanto que a sua polpa fibrosa é rica no polissacarídeo celulose.

3.2.1 Estudo da cinética de adsorção

A velocidade do processo de adsorção pode ser controlada por uma ou mais etapas de difusão do adsorbato. No processo de difusão incluem-se as etapas de adsorção nos sítios da superfície externa e também interna, difusão das moléculas do adsorbato pelos poros do adsorvente, ou ainda, uma combinação de mais de uma destas etapas (KUL *et al.*, 2014).

De modo geral, o processo adsorptivo é rápido, uma grande parte da adsorção é alcançada em alguns minutos, sendo o equilíbrio atingido em poucas horas (VOLESKY *et al.*, 1999). Normalmente, nos adsorventes microporosos, a difusão das moléculas do adsorbato nos poros ocorre em função do tamanho dos poros do adsorbato. Contudo, para adsorbatos com grupos funcionais de alta carga, a etapa controladora pode ser também a difusão externa da superfície até os poros, devido à dificuldade do movimento das moléculas (DALLAGO *et al.*, 2005).

Os modelos cinéticos são importantes para a descrição da taxa de variação da concentração de determinada substância a ser adsorvida em relação ao tempo. Vários modelos cinéticos são utilizados para compreender o mecanismo dos adsorventes e investigar o mecanismo de controle da adsorção. Por apresentarem bons ajustes cinéticos, os modelos mais utilizados são os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens (TSENG *et al.*, 2014). Esses modelos cinéticos assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química e, que a velocidade de adsorção pode ser determinada, respectivamente, pelas equações de velocidade de primeira e segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) descreve a cinética de adsorção a partir da capacidade de adsorção de um sólido. Rearranjado na sua forma linear, o modelo de pseudo-primeira ordem é descrito pela Equação 1:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

onde, k_1 (1/min) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, q_e (mg/g) é quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (teórico) e q_t (mg/g) é quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente ao longo do tempo t (min). Os parâmetros k_1 e q_e são calculados a partir

da regressão linear dos dados apresentados nos gráficos $\ln(q_e - q_t)$ em função de tempo (t).

O modelo de pseudo-segunda ordem (HO *et al.*, 1996) pressupõe que a velocidade de adsorção depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Este modelo pode ser expresso na sua forma linear conforme a Equação 2:

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

onde, q_e e q_t (mg/g) são quantidades de corantes adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (min), k_2 (g/mg min) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem. Novamente, os parâmetros k_2 e q_e são calculados a partir da regressão linear dos dados apresentados nos gráficos t/q_t em função de tempo (t).

3.2.2 Modelos de Isotermas de adsorção

A avaliação dos dados de adsorção coletados na condição de equilíbrio possibilita descrever de forma precisa a capacidade adsorptiva do material adsorvente e os mecanismos da adsorção. Esses mecanismos associam as propriedades de superfície do material adsorvente e a afinidade entre adsorvente-adsorbato. As isotermas fornecem dados confiáveis sobre mecanismo de adsorção, além de avaliar como o adsorvente removerá as impurezas e se a sua posterior purificação será possível ou não (MAMERI *et al.*, 1999; VOLESKY *et al.*, 2003). Nesta Dissertação, os dados referentes aos valores de q_e calculados para as microesferas PB e PB-CF5 foram tratados utilizando três modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich e Temkin (RADHIKA *et al.*, 2006).

A Isoterma de Langmuir baseia-se na teoria dinâmica de equilíbrio de adsorção, relacionando as velocidades de adsorção e dessorção como igualdades. Esse modelo assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de corante, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional. Para tanto, utiliza algumas aproximações como, adsorção em monocamada, superfície

homogênea e as moléculas adsorvidas não interagem entre si (RADHIKA *et al.*, 2006). A forma linear da equação da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 3:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

onde, q_m (mg/g) é a máxima capacidade de adsorção na monocamada, q_e (mg/g) é a quantidade de AM adsorvida por grama de microesfera no equilíbrio, C_e (mg/L) e K_L (L/mg) é a constante de Langmuir. Uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação (R_L), que permite prever se a forma da isoterma de adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Equação 4:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

onde C_0 (mg/L) é a concentração inicial de AM na solução. Valores calculados de R_L (adimensional) entre 0 e 1 indicam que o processo de adsorção do adsorbato sob o adsorvente testado é favorável enquanto que valores maiores que 1 ou iguais a zero indicam processos não favoráveis ou irreversíveis (VOLESKY *et al.*, 2003).

A isoterma de Freundlich se utiliza dos mesmos princípios do modelo de Langmuir, porém leva em consideração a formação de multicamadas na superfície do adsorbato. É utilizado para sistemas com superfície heterogênea, e é representada na sua forma linear pela Equação 5:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

onde K_F (mg/g)(L/mg)^{1/n} é a constante de Freundlich e n (adimensional) é um parâmetro empírico relacionado com a intensidade de adsorção. Valores de n na faixa de $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável (SEMERJIAN *et al.*, 2003).

A isoterma de Temkin contém um fator que mostra como as interações entre o adsorbato e o adsorvente ocorrem. Essa isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido às interações no adsorbato, a adsorção é

caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (CRINI *et al.*, 2008). A isoterma de Temkin na forma linear é representada pela Equação 6:

$$q_e = b \ln K_T + b \ln C_e \quad (6)$$

onde b (mg/g) é uma constante relacionada ao calor de adsorção e K_T (L/mg) é a constante de Temkin.

3.3 Pectina (Pec)

A pectina é um polímero de origem natural, caracterizado como um polissacarídeo ramificado. É o principal componente da parede celular de diversas plantas, sendo responsável pela adesão entre as células e pela resistência mecânica da parede celular. A associação de pectina entre celulose e hemicelulose origina a protopectina nos tecidos vegetais. A protopectina, de natureza insolúvel, é facilmente hidrolisada por aquecimento, em meio ácido, formando pectina (ORDOÑEZ *et al.*, 2005).

As pectinas são macromoléculas formadas por cadeias de ácido D-galacturônico unidas por ligações glicosídicas α -(1,4), ou seja, tem estrutura linear formada pela repetição de unidades do ácido poligalacturônico ligado a ácido galacturônico metoxilado, como está representado na Figura 2.

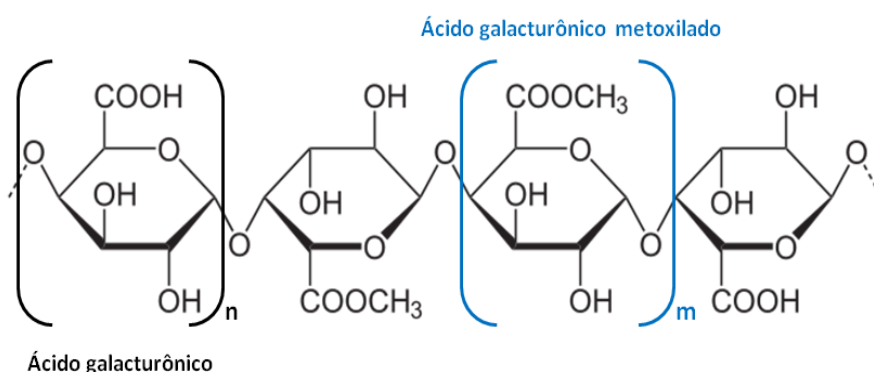


Figura 2. Representação da estrutura química da pectina.

Dentre as propriedades deste polissacarídeo destacam-se biodegradabilidade, atoxicidade, caráter hidrofílico, habilidade de ser facilmente

moldável e reticulável. A pectina tem como principal propriedade a alta afinidade com as moléculas de água, pois em sua estrutura molecular estão presentes grupos polares, que envolvem uma grande quantidade de água, produzindo uma solução gelatinosa. No entanto, para a formação de géis algumas características devem ser consideradas como pH, teor de sólidos solúveis e cátions divalentes, além de depender dos níveis de pectina e grau de metoxilação (CHO *et al.*, 2000; GANCZ *et al.*, 2006).

Quanto ao teor de metoxilas presentes as pectinas são classificadas em Pectinas de baixo grau de metoxilação (BTM) e alto grau de metoxilação (ATM). Sendo que BTM formam géis frágeis, necessitando a adição de sais de cálcio que podem estar presentes nas frutas. Os géis de pectina BTM se estabilizam por interações entre os grupos carboxílicos e íons divalentes e trivalentes (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+}). A interação iônica entre as cadeias de pectina BTM e os íons metálicos formam estruturas organizadas descritas na literatura como "modelo da caixa de ovo" (do inglês *egg-box model*). Uma representação esquemática desse modelo é apresentada na Figura 3.

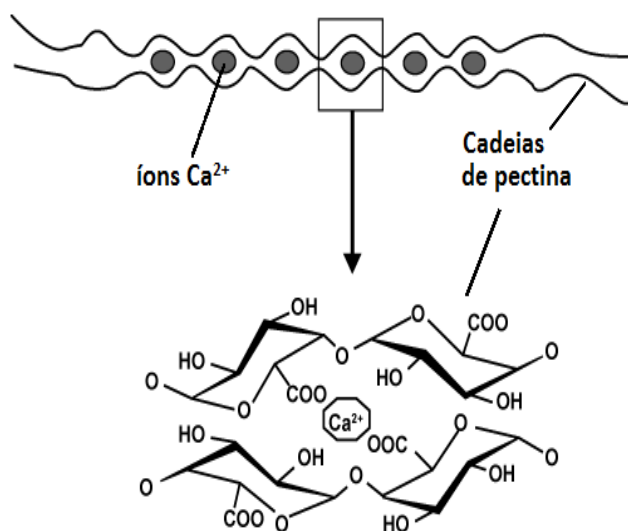


Figura 3. Representação esquemática da interação iônica entre os íons cálcio (Ca^{2+}) e as cadeias de pectina resultando na estrutura conhecida como "caixa de ovo".

Fonte: Adaptado de Raj *et al.*, 2012.

Por outro lado, as pectinas ATM formam géis mais estáveis devido às interações hidrofóbicas do grupo éster metílico e por formação de ligações de hidrogênio intermoleculares. O pH ácido provoca a protonação dos grupos

carboxílicos, diminuindo assim a repulsão eletrostática entre as cadeias e aumentando a formação de ligações de hidrogênio (BOBBIO *et al.*, 1992).

Por ser um polímero versátil, a pectina, tem inúmeras aplicações em diferentes áreas como, medicina, indústria farmacêutica e de alimentos, produtos de higiene e cosméticos, geralmente são empregadas com a finalidade de espessantes, texturizantes, emulsificantes ou estabilizantes (LIU *et al.*, 2003; ANDREW *et al.*, 2014; BOWERS *et al.*, 1992). Microesferas preparadas a partir de pectina fisicamente reticulada com íons cálcio divalentes para atuar como adsorventes podem apresentar uma estrutura porosa, o que favorece a bio sorção de inúmeras moléculas e átomos (YAO *et al.*, 2015). Além disso, a presença de determinados grupamentos funcionais, principalmente grupos hidroxila e carboxila, distribuídos ao longo das moléculas de pectina, possibilita a interação entre a pectina e diferentes moléculas, átomos e íons bem como a sua consequente retenção. Todas estas características estimulam o uso do polissacarídeo pectina no desenvolvimento de novos materiais bio sorventes para atuarem na remoção de diferentes contaminantes do meio aquoso.

3.4 Celulose

Celulose é o polímero natural mais abundante do planeta, presente na parede celular dos vegetais tendo uma taxa de regeneração de mais de 1000 toneladas/ano no mundo via fotossíntese (MOHAMMED *et al.*, 2015). É um polissacarídeo regular composto por unidades de D-glucopirranose unidas por ligações glicosídicas β -(1,4) (Figura 4). Tais ligações formam longas cadeias, chamadas fibras elementais, que interagem por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals e que nas plantas estão envoltas em uma matriz de hemicelulose e lignina que impedem os ataques químicos.

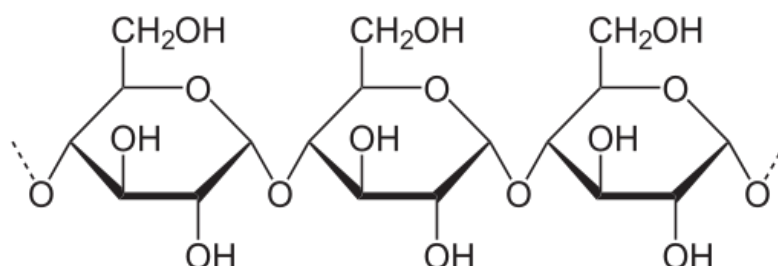


Figura 4. Representação da estrutura química da celulose.

A ligação de hidrogênio é responsável pela estrutura espacial linear da molécula de celulose, formando fibras insolúveis, que impedem a solubilidade em água dificultando a degradação das mesmas. Além disso, as cadeias de celulose apresentam ligações de hidrogênio intra e intercadeias, que são responsáveis pela rigidez e pela formação de fibrilas - estruturas ordenadas que se unem e formam as fibras de celulose. Essas fibrilas apresentam regiões cristalinas, nas quais as cadeias estão ligadas em paralelo, e regiões menos ordenadas, chamadas de amorfas, como ilustrado na Figura 5.

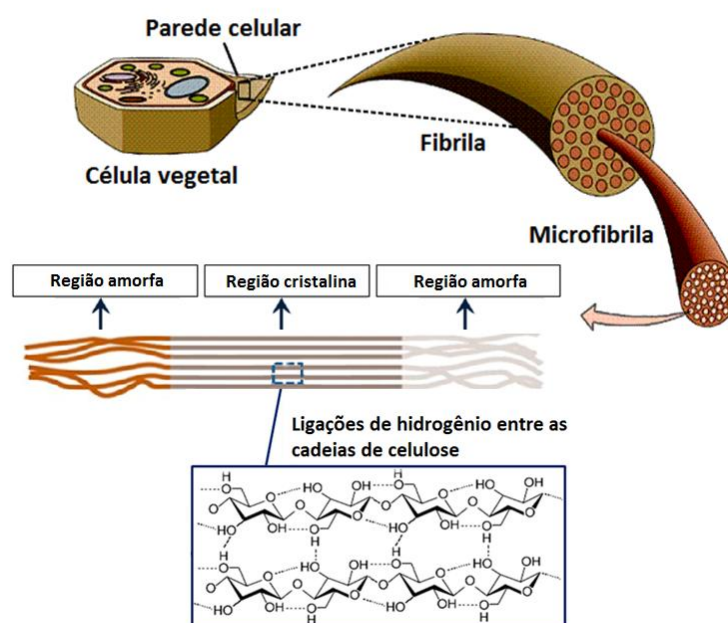


Figura 5. Representação esquemática da estrutura das fibrilas e microfibrilas da celulose. Fonte: Adaptado de ANDRADE *et al.*, 2005.

Na região cristalina a fibra é mais resistente à tração, ao alongamento e à solvatação, enquanto que na região amorfa a fibra é mais flexível (SANTOS *et al.*, 2012). Caracteriza-se por ser um polímero relativamente inerte, devido aos grupos hidroxilas (responsáveis pela maioria das reações com compostos orgânicos ou inorgânicos) que estão envolvidos nas ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.

A celulose pode ser utilizada como adsorvente *in natura* ou como material precursor para a formação desse tipo de material por apresentar a capacidade de fixar certo número de compostos orgânicos como corantes orgânicos, pesticidas e alguns íons metálicos (MOHAMMED *et al.*, 2006). Contudo, de acordo com a fonte da celulose nativa e o tipo de tratamento ao qual a celulose é submetida, suas

propriedades de adsorção podem variar. Apesar de apresentar essa habilidade adsorvente essa capacidade ainda é muito baixa, pelo fato da molécula de celulose apresentar baixas concentrações de sítios ativos (LABIDI *et al.*, 2006). Uma forma de aumentar a capacidade adsorvente da celulose é aumentar sua área superficial uma vez que tal procedimento contribuiria para o aumento no número de sítios de adsorção (MARIANO *et al.*, 2014). As microfibras de celulose possuem propriedades físico-químicas e morfológicas que estimulam a sua aplicação no desenvolvimento de biossorventes. Nesse caso, ao serem incorporadas em matrizes poliméricas formuladas a partir de outros polímeros (naturais ou sintéticos) estas atuam como agente de reforço e contribuem para a fixação das moléculas adsorvidas haja vista que seus grupos hidroxila podem interagir facilmente com diferentes moléculas, átomos e íons (MARIANO *et al.*, 2014).

3.5 Corantes

Os corantes estão entre as principais fontes de poluição de ambientes aquáticos. Possuem aplicação em muitos processos industriais e mesmo em pequenas quantidades os efluentes gerados são visualmente detectáveis e causam sérios problemas de natureza estética nos corpos hídricos receptores (ALCÂNTARA *et al.*, 1996). Em geral, os efluentes provenientes das indústrias têxteis, alimentícia, cosmética e médica são altamente coloridos. No Brasil as atividades das indústrias têxteis consomem aproximadamente 20 t/ano de corantes, destas cerca de 20% são descartadas como efluentes. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta de corantes à fibra durante o processo de tingimento (GUARATINI *et al.*, 2000).

Os corantes comercialmente usados apresentam resistência à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes devido às suas complexas estruturas aromáticas e propriedades xenobióticas. O uso de corantes pode afetar a fotossíntese dos corpos hídricos não permitindo a entrada da luz solar, também podem ser tóxicos a certas formas da vida aquática devido à presença de metais substituintes e cloreto, além disso, podem ser carcinogênicos e mutagênicos. Devido a estes problemas é muito importante a remoção dos corantes de águas residuais antes que se misturem aos ambientes aquáticos receptores (AUTA *et al.*, 2011). Os corantes podem ser classificados conforme o método de aplicação e

também quanto à sua estrutura química e solubilidade. Dentre os corantes solúveis em meio aquoso estão os corantes aniônicos, catiônicos, diretos e reativos. Dessa forma, o corante azul de metileno, utilizado como modelo nos experimentos descritos a seguir é classificado como corante catiônico (GUARATINI *et al.*, 2000).

3.5.1 Azul de Metileno (AM)

O azul de metileno (AM) (CAS Nº 61-73-4 *colour index* (C.I.) 52030), é o corante mais usado em testes de adsorção porque é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de solução aquosa (AYGUN *et al.*, 2003). O AM é um corante orgânico com característica catiônica, isto é, apresenta alcalinidade devido à presença de um íon positivo na sua estrutura. Este íon é capaz de formar ligações iônicas com grupos negativamente carregados. Devido a esta característica o AM tem sido utilizado por vários anos como corante de tecidos uma vez que o mesmo tem a capacidade de interagir com grupos negativos presentes nas fibras dos tecidos (LIU *et al.*, 2012). O AM apresenta estruturas químicas diferentes tendo como base grupos aromáticos substituintes, conforme mostra a Figura 6.

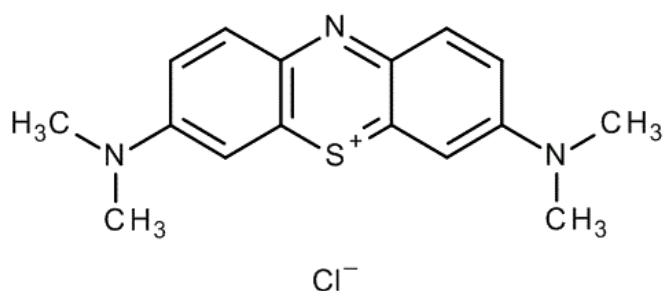


Figura 6. Estrutura química do AM.

Embora não seja um corante tóxico em baixas concentrações, o AM é altamente solúvel em soluções aquosas (40 g/L a 20 °C), podendo causar malefícios a saúde humana como, por exemplo, dermatite alérgica, irritações, mutações e câncer (DEMIRBAS *et al.*, 2009). Apesar dos riscos, AM é amplamente utilizado em tingimentos de tecidos acrílicos, lã, nylon e seda (AMRAN *et al.*, 2011). A ingestão de altas doses provoca dores do abdômen e tórax, dor de cabeça severa, transpiração abundante, confusão mental, entre outros sintomas (AMRAN *et al.*,

2011). Do ponto de vista ambiental, o despejo inadequado desse corante junto aos efluentes em ambientes aquáticos como rios, córregos e lagos, sem tratamento prévio, diminui a transparência da água e a penetração da radiação solar, afetando a atividade fotossintética e solubilidade de gases e causando sérios danos à fauna e flora regionais. Muitos métodos físicos e químicos são empregados para o tratamento de efluentes contendo corantes, tais como, adsorção, eletroquímica, precipitação, filtração, ozonização entre outros, sendo, no entanto, a adsorção o processo de tratamento mais utilizado (BERTAZZOLI *et al.*, 2002).

4 Materiais e Métodos

4.1 Reagentes Utilizados

- Ácido Nítrico 65 % (HNO_3) (P.A., Synth, Brasil);
- Ácido Clorídrico 35 % (HCl) (P.A., Synth, Brasil);
- Cloreto de Cálcio (CaCl_2) (P.A., ACS Synth, Brasil);
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (P.A., ACS Synth, Brasil);
- Hidróxido de hidrogênio dihidratado ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (P.A., Synth, Brasil);
- Hidróxido de Sódio (NaOH) (P.A., Synth, Brasil);
- Peróxido de hidrogênio 35 % (P.A., Dinâmica, Brasil);
- Azul de Metileno (AM) (P.A., Fluka, Suíça).

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Extração de pectina das cascas da laranja

As cascas de laranja (*citrus sinensis*) foram primeiramente picadas manualmente e lavadas com água destilada abundantemente. Em seguida, as mesmas (cerca de 10 g) foram imersas em solução HNO_3 (0,1 M) para extração da pectina (Pec). O processo de hidrólise ácida foi realizado a temperatura ambiente durante 2 h sob agitação mecânica. Após, a Pec extraída foi recuperada do meio reacional por filtração à vácuo. Em seguida a mesma foi lavada com água destilada até pH neutro. O material obtido foi seco em estufa a 50 °C por 24 h. A fim de reduzir o grau de esterificação (DE) da Pec extraída essa foi tratada com uma

solução alcalina (NaOH 1 M) por 6 h a 50 °C sob agitação constante. A Pec desesterificada foi precipitada em etanol e recuperada por filtração à vácuo. Por fim, a Pec desesterificada foi seca à vácuo em temperatura ambiente durante 48 h resultando um pó acastanhado. O rendimento desse procedimento foi de 30 % em relação à massa inicial de cascas *in natura*.

4.2.2 Extração de celulose da polpa da laranja

A polpa da laranja foi lavada e homogeneizada com água destilada em um processador de alimentos marca Philips Walita, modelo HR 2943/00 (Brasil). O material lavado foi recuperado por filtração e seco em estufa a 50 °C durante 24 h. Após a secagem, a polpa foi tratada com uma solução alcalina (NaOH 3 % m/v) e mantida sob agitação a 70 °C durante 2 h. Com auxílio de uma peneira recolheu-se o material e, então, fez-se a lavagem do mesmo utilizando água destilada. Essa lavagem foi feita até pH neutro. Por fim, foi feita a secagem do material celulósico em estufa a 60 °C por 24 h.

Na sequência, o material extraído da polpa foi submetido a um processo de branqueamento. Para isso, foram pesados 5 g do material, os quais foram colocados em um béquer de 600 mL contendo uma mistura de 100 mL H₂O₂ e 100 mL solução alcalina (NaOH 5 % m/v). O sistema reacional foi mantido sob agitação vigorosa por 1 h a 50 °C. Após esse período, as fibras de celulose branqueadas foram recolhidas por filtração, lavadas com água destilada em abundância e, então, secas em estufa a 50 °C por 24 h.

Para o isolamento de microfibras de celulose (CF) foi realizada a reação de hidrólise ácida, utilizando uma razão mássica fibra: HCl de 1:10. Foram pesados 2,5 g das fibras branqueadas, colocando-as em um béquer de 250 mL contendo 80 mL de HCl concentrado. Esse sistema foi mantido, a 70 °C durante 3 h sob agitação mecânica vigorosa. Em seguida, a mistura foi diluída com 100 mL de água destilada resfriada para cessar a reação. Após a diluição, o sistema foi mantido sob agitação por mais 30 min. Por fim, CF foi recuperada por centrifugação (15 min a 5,000 rpm) e redispersada em 20 mL de água destilada, resultando em uma suspensão turva. Essa suspensão foi acondicionada em um tubo de diálise (SpectraPor, USA, M_{wco} 12,000 Da) e dialisada em água destilada a temperatura ambiente por 24 h. A suspensão dialisada foi seca por liofilização a -50 °C por 48 h.

O rendimento desse procedimento foi de 15 % em relação à massa inicial de polpa seca.

4.3 Obtenção das microesferas de pectina (PB) e pectina/celulose (PB-CF)

A pectina (1 g) foi solubilizada em água destilada (50 mL) e mantida sob agitação a 50 °C de um dia para o outro. A solução resultante (2 % m/v) foi resfriada até temperatura ambiente e filtrada. Após, essa solução foi introduzida em uma seringa de plástico equipada com uma agulha de diâmetro interno de 1,2 mm e cuidadosamente gotejada em solução de CaCl_2 (200 mL, conc. 10 % m/v, pH 5) para formar as microesferas. A solução de CaCl_2 foi mantida sob agitação lenta à temperatura ambiente e, em seguida, a solução de pectina foi gotejada, a uma velocidade de 1 mL/min mantendo uma altura de queda de 1 cm. As cadeias de Pec foram reticuladas ionicamente pelos íons Ca^{2+} resultando em pequenas esferas que foram mantidas na solução reticulante durante 4 h. Depois disso, as microesferas foram recuperadas e lavadas muitas vezes em água destilada para remover o excesso de cálcio. As microesferas de pectina preparadas foram recolhidas e secas em estufa a 37 °C durante 48 h. As microesferas de pectina com microfibras de celulose foram preparadas utilizando um procedimento similar. Quantidades específicas de CF (1, 5 e 10 % em relação à massa de pectina) foram adicionadas à solução de pectina anteriormente ao processo de gotejamento. As microesferas preparadas por esse procedimento foram rotuladas como PB (0 % de CF), PB-CF1 (1 % de CF), PB-CF5 (5 % de CF) e PB-CF10 (10 % de CF).

4.4 Caracterização

4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A composição molecular dos materiais extraídos da laranja (Pec e CF) e das microesferas preparadas foi avaliada por FTIR utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo IR-Affinity-1 (Japão). Para as análises, foram preparadas pastilhas contendo as amostras sólidas previamente maceradas e misturadas a KBr anidro. As análises foram realizadas em um intervalo de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} com 64 varreduras por amostra.

4.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em convênio com outra instituição (CEME-Sul/ FURG de Rio Grande). As medidas de DRX foram geradas em um difratômetro da marca Siemens, modelo D500 (Alemanha) equipado com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), utilizando uma tensão de 40 kV e uma corrente de 1,75 mA. As medidas foram feitas em um ângulo de varredura (2theta) de 5 a 70°, com resolução de 0,02° e velocidade de varredura de 2 °/min. As amostras foram analisadas na forma de pó.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas foram realizadas no equipamento SDT Q600, da marca TA Instruments, modelo TA60 (EUA) em uma faixa de temperatura de 30 a 500 °C, sob um fluxo de N_{2(g)} de 100 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Amostras com peso entre 0,1 a 10,0 mg foram pesadas previamente e, então, colocadas em um porta amostra de platina herméticamente fechado.

4.4.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas em convênio com outra instituição (CEME-Sul/ FURG- Rio Grande). A avaliação morfológica da CF isolada da polpa da laranja e das microesferas PB e PB-CF preparadas foi realizada com auxílio de um MEV da marca JEOL, modelo JSM - 6610LV (EUA). Para a obtenção das imagens de MEV, a porção superficial de cada amostra foi previamente metalizada com uma fina camada de Au em um metalizador da marca DentonVacuum, modelo Deskyp (EUA). As imagens foram obtidas a partir de regiões de superfície e de fratura utilizando uma aceleração potencial de 10 kV.

4.5 Propriedades das microesferas

4.5.1 Grau de Intumescimento

A capacidade de absorção de água pelas microesferas PB e PB-CF foi investigada utilizando um procedimento gravimétrico. Para isso, as amostras secas e previamente pesadas (50 mg aproximadamente) foram imersas em água destilada (20 mL) e mantidas a temperatura ambiente sob agitação suave. Em intervalos de tempo pré-determinados, estas amostras eram recolhidas e pesadas novamente. Deve ser mencionado que antes da pesagem o excesso de água na superfície das microesferas era cuidadosamente removido utilizando papel absorvente. A partir dos dados coletados, foram calculados os graus de intumescimento das microesferas utilizando a Equação (7):

$$\text{Grau de intumescimento (\%)} = \frac{m_{int} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (7)$$

onde m_{int} (g) é a massa da amostra intumescida em um certo intervalo de tempo (t) e m_s (g) é a massa da amostra seca. Para cada tipo de microesfera, as análises foram feitas em triplicatas.

4.5.2 Retenção de água

Para avaliar a capacidade de retenção de água das microesferas, primeiramente pesou-se 50 mg de cada amostra e essas foram imersas em água destilada por 24 h a fim de que o intumescimento máximo fosse atingido. Posteriormente, as amostras foram recolhidas e pesadas. Consecutivamente, as mesmas foram centrifugadas a 10,000 rpm durante 5 min. Após a centrifugação, a água liberada pelas microesferas foi removida cuidadosamente com o auxílio de um papel absorvente e as microesferas foram pesadas novamente.

A capacidade de retenção de água das microesferas foi calculada, utilizando da Equação 8.

$$\text{Retenção (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (8)$$

onde m_1 (g) é a massa da amostra intumescida e m_2 (g) é a massa da amostra após a centrifugação. As medidas para cada amostra foram realizadas em triplicata.

4.5.3 Degradabilidade *in vitro*

Ensaio de degradabilidade *in vitro* das microesferas PB e PB-CF foram realizados a fim de avaliar a taxa de degradação das mesmas em meio aquoso e também racionalizar o efeito da incorporação da CF nas mesmas. Para isso, as amostras secas foram pesadas (20 mg aproximadamente) e, então, inseridas em frascos contendo água destilada e mantidas a temperatura ambiente. As amostras permaneceram imersas por duas semanas. Após esse período, essas foram recolhidas, secas em estufa (50 °C por 24 h) e pesadas. A taxa de degradação foi calculada utilizando a Equação 9:

$$\text{degradação (\%)} = \frac{m_{s2}}{m_{s1}} \times 100 \quad (9)$$

onde m_{s1} (g) é a massa das microesferas secas antes da imersão e m_{s2} (g) é a massa das microesferas secas após a imersão. Cada ensaio foi realizado em triplicata.

4.5.4 Ponto de carga zero (PCZ)

Os pontos de carga zero (PCZ) das microesferas preparadas foram determinados utilizando o seguinte protocolo. Adicionou-se 30 mL de solução NaCl 0,1 M em érlenmeyers de 125 mL. O pH das soluções foi ajustado com precisão ($\pm 0,05$) para os seguintes valores 2, 4, 6, 8, 10 e 12. Os ajustes de pH foram realizados pela adição de solução de NaOH (0,1 M) e HCl (0,1 M) e para isso foi utilizado um pHmetro (Hannah Instruments, modelo HI2211, USA). Feito isso, adicionou-se 50 mg de microesferas em cada érlenmeyer. Os frascos foram mantidos sob agitação (150 rpm) em um agitador de mesa durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, as microesferas foram recolhidas, as soluções foram filtradas e os valores de pH foram novamente medidos utilizando um pHmetro. A diferença entre os valores inicial e final dos pHs ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$)

medidos foi colocada em um gráfico ΔpH versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$. O pH onde a variação de pH é igual a zero foi atribuído como sendo o PCZ de cada amostra de microesfera.

4.6 Ensaios de adsorção

A capacidade adsorvente das microesferas PB e PB-CF5 foi testada na adsorção do corante AM. Nesse sentido, amostras das microesferas (20 mg) foram inseridas em érlenmeyers contendo solução aquosa de AM (50 mL) sem ajuste prévio de pH, considerando da água de 5,5. O sistema (solução de AM + microesferas) foi mantido a temperatura ambiente e sob agitação (mesa agitadora, 100 rpm). Em intervalos de tempo pré-determinados, a absorbância do corante foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis (Perkin Elmer, modelo Lambda 25, USA). As medidas de absorbância foram feitas no comprimento de onda (λ) de 670 nm. Os dados de absorbância foram convertidos para concentração utilizando uma curva de calibração previamente construída ($\text{ABS} = 0,365\text{conc.} + 0,053$, $R^2 > 0,995$). Foram realizados experimentos variando a concentração inicial de AM (10 a 500 mg/L). A quantidade de AM adsorvida por grama de microesfera em cada intervalo de tempo (denotada como q_t) foi calculada utilizando a Equação 10:

$$q_t = \left[\frac{(C_o - C_t)}{m} \right] V \quad (10)$$

onde C_o (mg/L) é a concentração inicial de AM na solução, C_t (mg/L) é a concentração de AM na solução após cada intervalo de tempo, V (mL) é o volume de solução e m (g) é a massa de microesferas utilizada. Cada ponto experimental foi realizado em triplicata. A influência de outros fatores (pH da solução e temperatura do sistema) no processo de adsorção foi avaliada utilizando procedimentos similares.

4.7 Estudos de reciclagem e reuso

A fim de verificar a viabilidade da reutilização das microesferas preparadas no processo de adsorção do corante AM, foram realizados estudos de reuso. Para isso, após o processo de adsorção do corante, as microesferas PB e PB-CF5 carregadas com AM foram recolhidas e lavadas com água deionizada para remoção do corante

não adsorvido na superfície do material. Em seguida, as microesferas contendo o corante foram imersas em 50 mL de solução alcoólica ácida (etanol:HCl (1 M) com razão volumétrica 1:1) para remoção do corante e para regeneração dos sítios de adsorção na superfície das microesferas. Feito isso, as microesferas regeneradas foram lavadas com água destilada e imediatamente aplicadas em um novo processo de adsorção do corante. Cada etapa de adsorção foi realizada utilizando 50 mL de solução AM (250 mg/L) com pH 6. Ao todo foram realizados 6 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção para uma mesma amostra de microesfera. Deve ser mencionado que cada etapa (adsorção ou dessorção) durou 6 h e essas foram conduzidas a temperatura ambiente e sob agitação (100 rpm). A capacidade de adsorção de AM por grama de microesferas (q_t) foi calculada após cada ciclo utilizando a Equação 10.

5 Resultados e Discussão

5.1 Extração e caracterização dos biocompostos a partir dos resíduos de laranja

5.1.1 Pectina (Pec)

Sendo o maior país da América Latina, o Brasil possui grande diversidade climática. Essa variação no clima favorece o cultivo de diferentes frutas, conferindo ao país o título de terceiro produtor mundial. Dessa forma, a fruticultura tem se destacado como um segmento de significativa relevância do Produto Interno Bruto Brasileiro (EMBRAPA *et al.*, 2012).

A laranja é a fruta mais plantada no país com mais de 800 mil hectares. O país detém na atualidade mais da metade da produção mundial de seu suco, que é considerado de altíssima qualidade, e exporta 98 % de sua produção. Das 19,4 milhões de toneladas de laranja que o Brasil produz 70 % são destinadas a extração de suco gerando quantidade expressiva de resíduo sólido (NEVES *et al.*, 2012). Em consequência disso, o país é o maior gerador de resíduo de laranjas, proveniente na maioria das indústrias de fabricação de suco, acarretando em inúmeras alterações no meio ambiente devido ao descarte inadequado (IBGE *et al.*, 2010). As sementes, polpa e a casca, são os principais resíduos da laranja. Porém, as cascas constituem-

se de 17 % de açúcares solúveis, 9 % de celulose, 11 % de hemicelulose e 43 % de pectina, apresentando alto potencial de conversão biológica (TAVARES *et al.*, 1998). Esta biomassa apresenta grande capacidade de adsorção, sendo esta aumentada de modo relevante quando modificada quimicamente (SOUZA *et al.*, 2012). As matérias-primas mais importantes para a extração comercial de pectina constituem-se na polpa de maçã e cascas de frutas cítricas (subprodutos da indústria de sucos) (MILOS *et al.*, 2007). Industrialmente a Pec é extraída por processos que utilizam ácidos fortes como, por exemplo, ácidos clorídrico e sulfúrico, entre outros (YAPO *et al.*, 2009; MIN *et al.*, 2011).

Nesta Dissertação a extração da Pec a partir das cascas residuais da laranja foi realizada utilizando uma hidrólise ácida seguida de um tratamento alcalino para redução do DE da Pec. A Pec desesterificada após o processo de secagem apresentou-se na forma de um pó acastanhado, como pode ser observado na Figura 7.



Figura 7. Apresentação final da pectina extraída.

A Pec extraída foi caracterizada por FTIR e DRX. A técnica de FTIR foi utilizada para a identificação da estrutura química da Pec enquanto que a técnica de DRX investigou a estrutura ou microestrutura da mesma. Os espectro de FTIR e o difratograma de raios-X obtidos para a Pec são apresentados na Figura 8 (a, b).

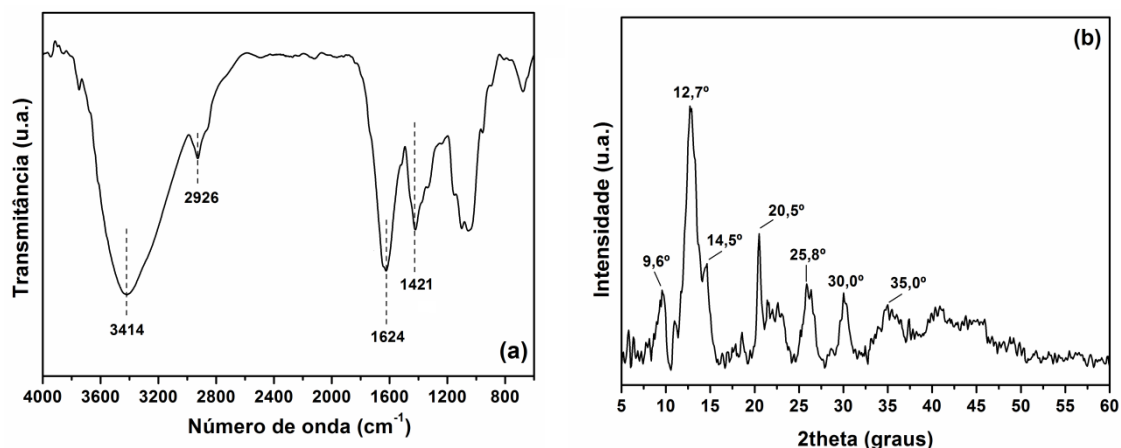


Figura 8. (a) Espectro de FTIR e **(b)** difratograma de raios-X da Pec extraída.

O espectro FTIR obtido para a Pec (Figura 8 a) apresenta uma banda alargada centralizada em 3414 cm⁻¹ correspondente ao estiramento vibracional da ligação O-H dos grupos hidroxila. A posição desta banda sugere a formação de ligação de hidrogênio entre os grupos -OH da Pec (SILVERSTEIN *et al.*, 2000). Além disso, são observadas bandas em 2926 cm⁻¹ (estiramento C-H) e 1624 e 1421 cm⁻¹ (estiramento simétrico e assimétrico C=O). As bandas presentes na região de número de onda entre 1250 e 950 cm⁻¹ são típicas da estrutura sacarídica da Pec e são atribuídas as ligações C-C, C-O-C e C-OH (WANG *et al.*, 2014). O espectro de FTIR obtido para a Pec extraída corrobora com outros espectros de FTIR reportados na literatura para a pectina comercial (MANRIQUE *et al.*, 2004). Por fim, a análise do espectro da Pec evidência a ausência na região de número de onda 1750-1735 cm⁻¹ da banda associada ao estiramento vibracional da ligação C=O do grupo éster, o que confirma que a Pec foi completamente desesterificada após o tratamento alcalino (WANG *et al.*, 2012; URIAS-ORONA *et al.*, 2010).

O difratograma de raios-X obtido para a Pec (Figura 8 b) apresentou vários picos de difração com intensidades variadas por toda a região de varredura. O aparecimento destes picos sugere certa organização na estrutura da Pec (semicristalinidade) a qual pode ser atribuída à formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. A análise de FTIR corrobora com essa sugestão. Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares favorecem o ordenamento das moléculas de Pec e auxiliam no aparecimento de padrões cristalinos ao longo de sua estrutura (BAGLIOTTI *et al.*, 2014). Padrões de difração semelhantes são reportados na literatura (MIN *et al.*, 2011).

5.1.2 Microfibras de celulose (CF)

A biomassa residual oriunda da agroindústria é rica em materiais lignocelulósicos e por essa razão tem sido amplamente utilizada. Na literatura são encontrados trabalhos que utilizam a biomassa de diversos vegetais como, por exemplo, palha de trigo (SUN *et al.*, 2004), palha de arroz (LIM *et al.*, 2001) e casca de arroz (BISWAS *et al.*, 2006) para a obtenção de material celulósico e derivados. Uma das vertentes atuais está na utilização da polpa de laranja, que se constitui como um dos maiores resíduos lignocelulósicos da agroindústria brasileira, além de ser matéria-prima sustentável, de baixo custo, com possibilidade de gerar produtos obtidos em escala industrial (MIN *et al.*, 2012). O uso da polpa de laranja contribui para a preservação ambiental, além de agregar valor ao resíduo, que hoje é eliminado sem preocupação para gestão de tratamento adequada.

A polpa da laranja é um resíduo da agroindústria constituído por aproximadamente 40 % celulose, 25 % hemicelulose, 20 % lignina e pequenas quantidades de pectina (BADHAN *et al.*, 2007). A celulose é um polímero de glicose formada por regiões amorfas e cristalinas. Já a hemicelulose tem natureza amorfa com diversas ramificações enquanto que a lignina apresenta uma estrutura macromolecular amorfa, hidrofóbica e muito complexa (CURVELO *et al.*, 1992). Para uso dos resíduos lignocelulósicos, torna-se necessária a separação de seus constituintes.

As microfibras de celulose podem ser extraídas utilizando diferentes protocolos a partir da celulose *in natura*. Aqui, primeiramente foi extraída a celulose da polpa residual da laranja a qual, em seguida, foi submetida a um processo de hidrólise ácida para eliminação da porção amorfa da sua estrutura. A Figura 9 apresenta uma imagem fotográfica das microfibras de celulose (CF) liofilizadas.



Figura 9. Aspecto das CF extraídas.

A caracterização da natureza química, estrutural e morfológica das CF foi feita por meio de análises de FTIR, DRX e MEV. Os resultados dessas análises são apresentados e discutidos a seguir.

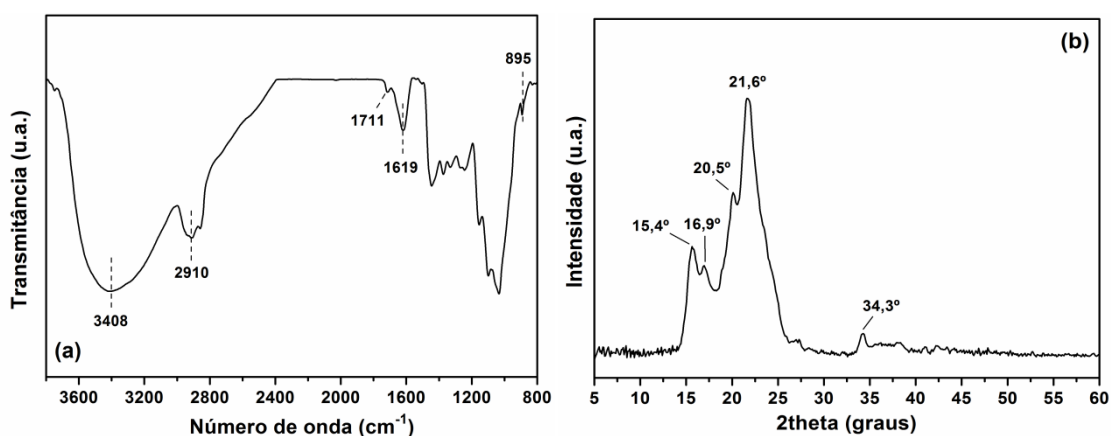


Figura 10. (a) Espectro de FTIR e (b) difratograma de raios-X obtidos para as microfibras de celulose (CF).

O espectro de FTIR da CF (Figura 10a) apresentou uma banda alargada centrada em 3408 cm^{-1} a qual é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos –OH dos carbonos C2 e C6 dos anéis piranose da celulose e bandas em 2910 cm^{-1} (estiramento C-H), 1440 cm^{-1} (deformação simétrica CH_2) e 1315 cm^{-1} (flexão CH_2 do carbono C₆) (CHERIAN *et al.*, 2008; SUN *et al.*, 2005) banda em 1619 cm^{-1} é atribuída a deformação da ligação O-H característica de água ligada à estrutura da celulose. Já as bandas na região de 1110 e 1030 cm^{-1} são atribuídas aos movimentos das ligações C-O-C e C-O das ligações β -glicosídicas (MONDRAGON

et al., 2004). A banda em 895 cm^{-1} é atribuída à deformação C-H da estrutura glicosídica da celulose. Esta banda é característica da celulose. Por fim, uma banda de menor intensidade observada em 1711 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O de grupos carboxílicos, o que sugere que uma pequena fração de hemiceluloses estão presentes na CF. Por outro lado, a presença de lignina não foi verificada, pois não foram visualizadas bandas características de compostos aromáticos (bandas C=C que aparecem próximas a 1510 cm^{-1}).

O difratograma das CF (Figura 10 b) apresentou os picos de difração (assim como os planos cristalinos) característicos da estrutura da celulose tipo I (LIN *et al.*, 2012). Os picos nos ângulos 2θ de $15,4^\circ$, $16,9^\circ$, $20,5^\circ$, $21,6^\circ$ e $34,6^\circ$ correspondem aos planos (101), (110), (102), (200) e (004), respectivamente. O índice de cristalinidade das CF foi estimado em 49 % por meio de um método empírico descrito por Segal *et al.* (BROWNING *et al.*, 1967; FENGEL *et al.*, 1989). Este valor é consistente com outros valores reportados para microfibras de celulose extraídas por hidrólise ácida (MARINO *et al.*, 2015).

As imagens obtidas por MEV para as CF (Figura 11) demonstram que o material apresenta uma superfície fibrosa e emaranhada. Além disso, são observadas fibras projetadas do material mais compactado. Essa morfologia pode ser atribuída ao desprendimento de algumas fibras durante a reação de hidrólise ácida. O processo de liofilização, utilizado para a secagem das CF, pode ter contribuído para a compactação das fibras. O diâmetro das microfibras CF foi estimado a partir das micrografias utilizando o software SizeMeter (Brasil). De modo geral as microfibras apresentam diâmetros que variam de 0,8 a $4,5\text{ }\mu\text{m}$.

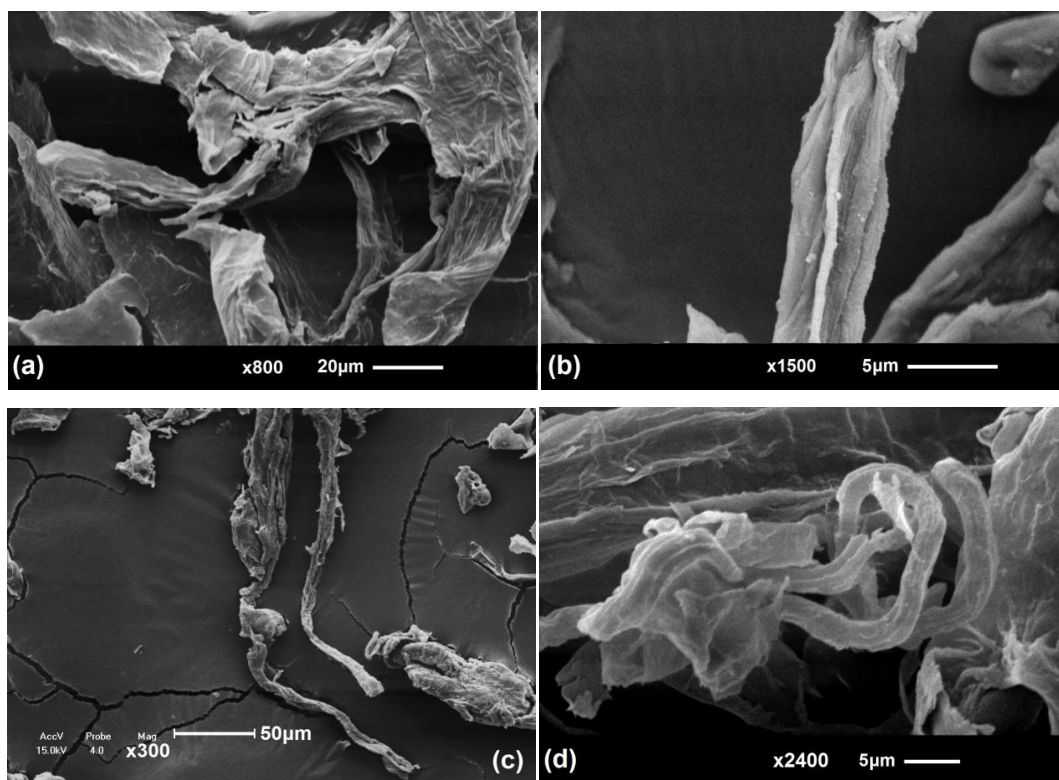


Figura 11. Imagens obtidas da análise de MEV para CF com diferentes magnificações: (a) x800, (b) x1500, (c) x300 e (d) x2400.

5.1.3 Microesferas de pectina (PB) e de pectina/microfibras de celulose (PB-CF)

Microesferas de pectina (PB) e de pectina com diferentes quantidades de microfibras de celulose (PB-CF) foram preparadas pela reticulação iônica entre os grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) da Pec e os íons Ca^{2+} . Devido a forte interação eletrostática entre $\text{Pec}-\text{Ca}^{2+}$ (ver Figura 3) imediatamente após o gotejamento da solução polimérica na solução reticulante (CaCl_2) as microesferas foram formadas. A Figura 12 apresenta uma imagem fotográfica das microesferas PB após o processo de secagem. As microesferas preparadas apresentaram uma coloração castanha devido à pectina e uma forma esférica com diâmetros na escala milimétrica.

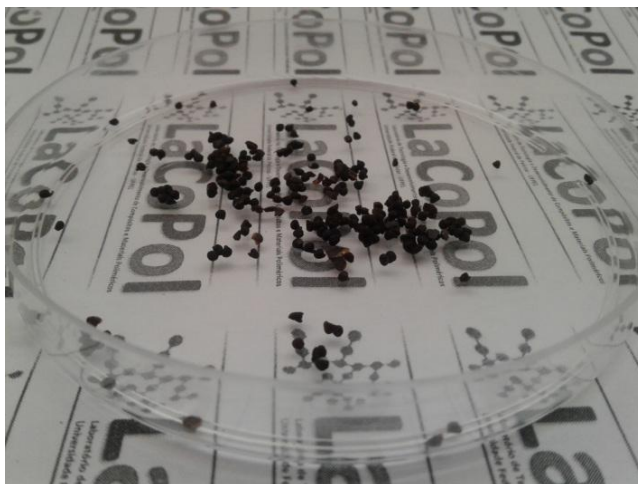


Figura 12. Imagem fotográfica das microesferas obtidas.

Na Figura 13 (a, b) são apresentadas as distribuições dos diâmetros calculados para as microesferas PB e PB-CF5. As microesferas formadas somente por Pec apresentaram um diâmetro médio de $2,80 \pm 0,06$ mm, enquanto que as microesferas PB-CF5 apresentam diâmetro médio de $3,07 \pm 0,08$ mm. Os diâmetros foram estimados utilizando o software SizeMeter (Brasil) e o valor apresentado é a média simples mais o desvio padrão.

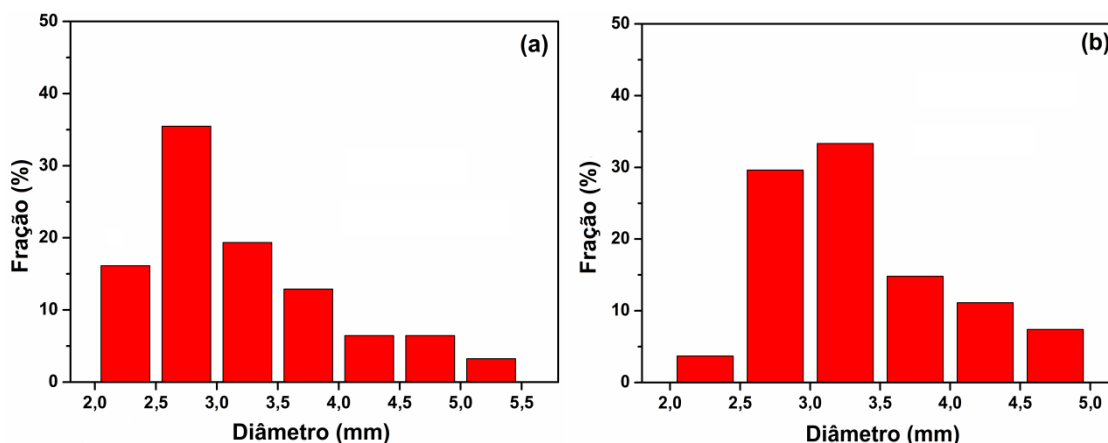


Figura 13. Histogramas da distribuição dos diâmetros das microesferas (a) PB e (b) PB-CF5.

A estrutura química das microesferas formuladas a partir da Pec e das misturas Pec/CF foi caracterizada pela técnica de FTIR. Os espectros obtidos para as microesferas PB e PB-CF (1, 5 e 10) são apresentados na Figura 14 (a, b).

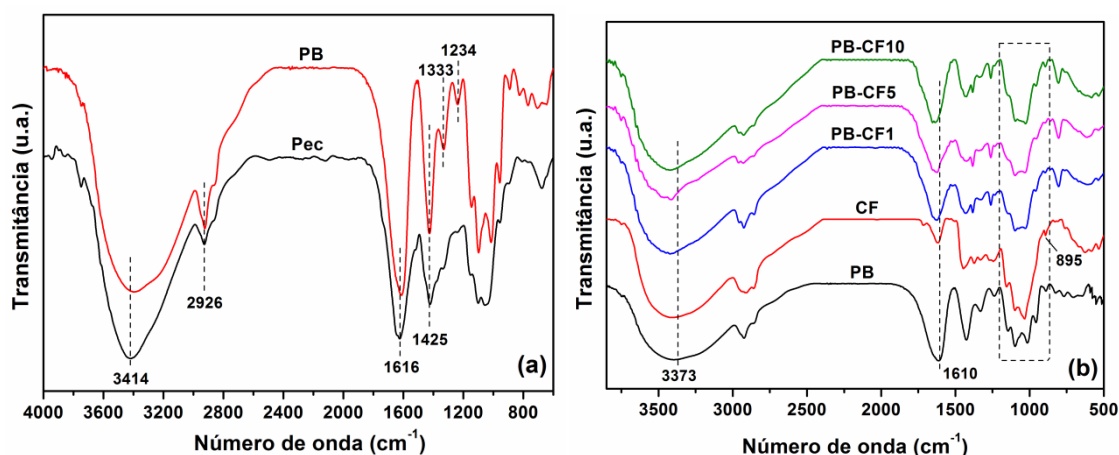


Figura 14. Espectros de FTIR obtidos para (a) Pec e PB e (b) CF, PB e PB-CF (1, 5 e 10).

A Figura 14 a, exibe o espectro de FTIR obtido para a Pec extraída onde é possível observar que as bandas características desse polissacarídeo são também observadas no espectro obtido para as microesferas PB. Em meio aquoso, o íons Ca^{2+} interagem por meio de forças eletrostáticas com, pelo menos, dois grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$) da Pec, resultando numa estrutura tridimensional (3D) conhecida como "caixa de ovo" (CHAMBIN *et al.*, 2006). Como observado, o espectro de FTIR das microesferas PB (Figura 14 a) também apresenta algumas discrepâncias em relação ao espectro da Pec extraída. Por exemplo, as bandas referentes aos estiramentos simétrico e antissimétrico da ligação $\text{C}=\text{O}$ dos grupos carboxílicos da Pec são deslocadas para 1616 e 1421 cm^{-1} sugerindo interação iônica destes grupos com os íons Ca^{2+} (MATA *et al.*, 2009). Além disso, a presença de íons Ca^{2+} afeta o ambiente eletrostático em torno dos grupos funcionais da Pec, resultando em uma alteração perceptível na intensidade de múltiplas bandas no espectro PB em relação ao espectro Pec.

Nos espectros de FTIR obtidos para microesferas PB-CF (1, 5 e 10) (Figura 14 b) fica evidente a incorporação das CF na rede Pec- Ca^{2+} uma vez que são observadas claras mudanças nas bandas distribuídas na região de número de onda entre 1070 e 1040 cm^{-1} . Nessa região são observadas as bandas relativas aos estiramentos das ligações $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{O}$ presentes na estrutura glicosídica e no anel piranose das CF (SILVERSTEIN *et al.*, 2000). Além disso, as bandas atribuídas aos estiramentos $\text{O}-\text{H}$ e $\text{C}=\text{O}$ nos espectros obtidos para as microesferas PB-CF (1, 5 e 10) são deslocadas de 3373, 1612 e 1425 cm^{-1} para 3424, 1626 e

1428 cm^{-1} em comparação com o espectro obtido para as microesferas sem CF. Isso ocorre devido à formação de ligações de hidrogênio entre as microfibras de celulose e a matriz PB.

Os difratogramas de raios X da Pec, PB, CF e PB-CF5 são apresentados na Figura 15.

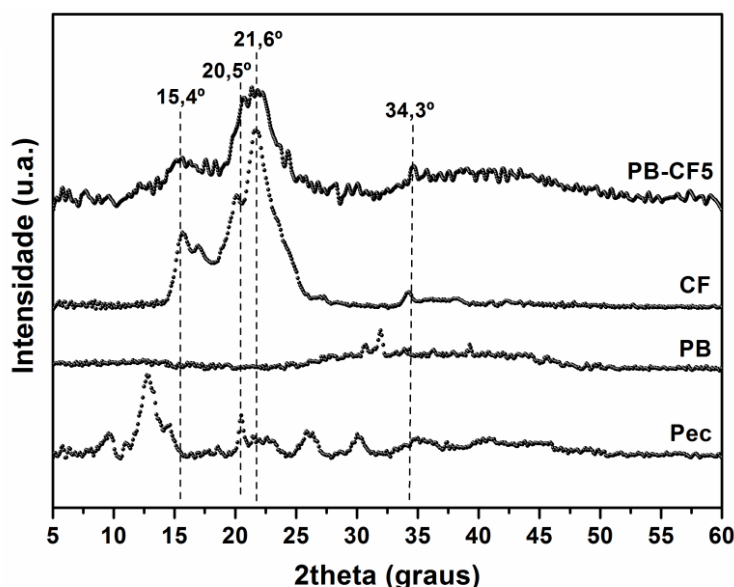


Figura 15. Difratogramas de raios-X obtidos para Pec, CF e PB e PB-CF5.

Avaliando o difratograma da microesfera PB nota-se que após a reticulação das moléculas de Pec pelos íons Ca^{2+} a estrutura cristalina observada para o polissacarídeo puro (Pec) é suprimida. A microesfera PB apresenta uma estrutura amorfa devido à interferência dos íons Ca^{2+} nas interações inter e intramoleculares da Pec provenientes das ligações de hidrogênio. Já o difratograma da microesfera PB-CF5, diferentemente da microesfera PB, apresentou picos de difração nos ângulos 2theta de 15,4°, 20,5°, 21,6° e 34,3°. Tais picos são provenientes da estrutura cristalina das CF, o que caracteriza a incorporação das mesmas na matriz Pec- Ca^{2+} . Deve ser mencionado que a amostra PB-CF com 5 % de CF foi escolhida para análise, pois apresenta valor intermediário entre a quantidade mínima e máxima de CF utilizada para o preparo das microesferas. Fazendo um comparativo entre os difratogramas PB e PB-CF5, não foram notados novos picos de difração, a não ser aqueles provenientes das CF, o que sugere que a incorporação das microfibras não afeta significativamente a estrutura das microesferas de pectina.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar quais alterações ocorreram na estrutura química dos materiais conforme a variação da temperatura. O comportamento térmico dos materiais na medida em que ocorre aumento de temperatura é apresentado na Figura 16 (a, b).

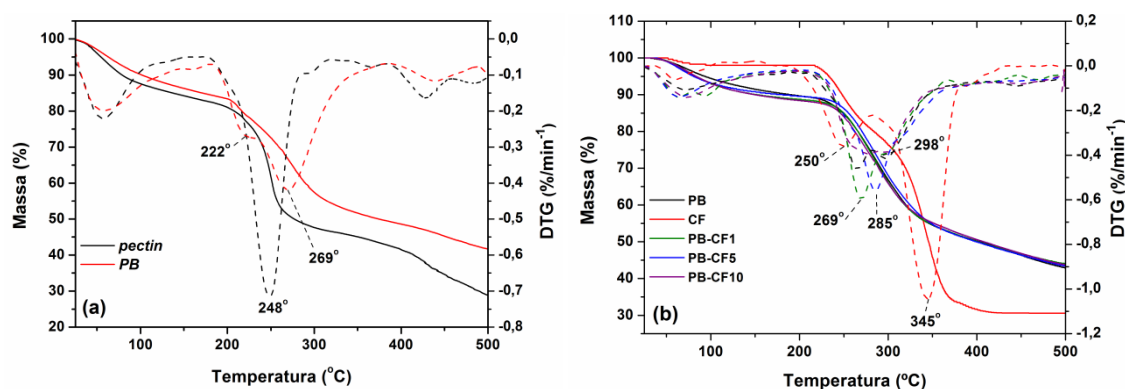


Figura 16. Curvas TGA/DTG obtidas para (a) Pec e microesferas PB e para (b) CF, microesferas PB e PB-CF (1, 5 e 10).

As curvas TGA de pectina e PB (Figura 16 a) apresentaram dois estágios principais de perda de massa na faixa de temperatura analisada (25 – 500 °C). O primeiro estágio observado até 150 °C é atribuído à desidratação dos materiais (ou seja, eliminação de água) e denota uma perda de massa entre 12 e 15 %. O segundo estágio de perda de massa foi observado na faixa de 150-350 °C e é relacionado com a despolimerização da estrutura de pectina. A despolimerização da Pec resulta em cerca de 38 % de perda de massa enquanto que a perda de massa relacionada com degradação da PB foi de cerca de 32 %. Nota-se que na temperatura de 500 °C a quantidade de material residual observado para PB é de cerca de 43 %, quase o dobro da quantidade de resíduo observado para Pec nesta mesma temperatura. Isto pode ser atribuído à presença de cálcio utilizado como agente reticulante na formação das microesferas PB. A curva DTG da Pec revela que a mesma apresenta uma temperatura máxima de despolimerização em 248 °C enquanto que a curva DTG da PB apresenta duas temperaturas, 222 °C e 269 °C. A primeira (222 °C) pode ser relacionada à despolimerização das cadeias de Pec livre enquanto que a segunda (269 °C) é referente à despolimerização das cadeias de Pec reticulada com os íons Ca^{2+} . A interação eletrostática entre Pec- Ca^{2+} durante o processo de reticulação promove uma aumento na estabilidade térmica da microesfera em comparação com o polissacarídeo puro.

Na Figura 16 b, nota-se que a curva TGA das CF apresentou três estágios de perda de massa. O primeiro (entre 50-130 °C) representou uma perda de massa de cerca de 2 % à desidratação enquanto que o segundo estágio foi observada entre 200-300 °C resultando em 17 % de perda de massa devido à despolimerização da Pec. O último estágio entre 345-400 °C resultou em 51 % de perda de massa devido à despolimerização da celulose. As curvas TGA obtidas para as microesferas PB-CF (1, 5 e 10) apresentaram um comportamento térmico semelhante ao apresentado pela microesfera PB. No entanto, a análise TGA/DTG dessas microesferas revelou que a temperatura de decomposição das microesferas PB-CF aumenta gradativamente conforme aumenta a quantidade de CF incorporada na matriz Pec- Ca^{2+} . Os grupos hidroxila presentes ao longo das moléculas de CF podem formar ligações de hidrogênio com os grupos funcionais disponíveis na matriz PB, o que melhora a estabilidade térmica das microesferas PB-CF em comparação com as microesferas PB. Estas inferências corroboram com as análises de FTIR e DRX.

A avaliação morfológica das regiões superficiais e internas das microesferas PB e PB-CF5 foi feita a partir de imagens obtidas por MEV. As imagens de MEV obtidas são apresentadas nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

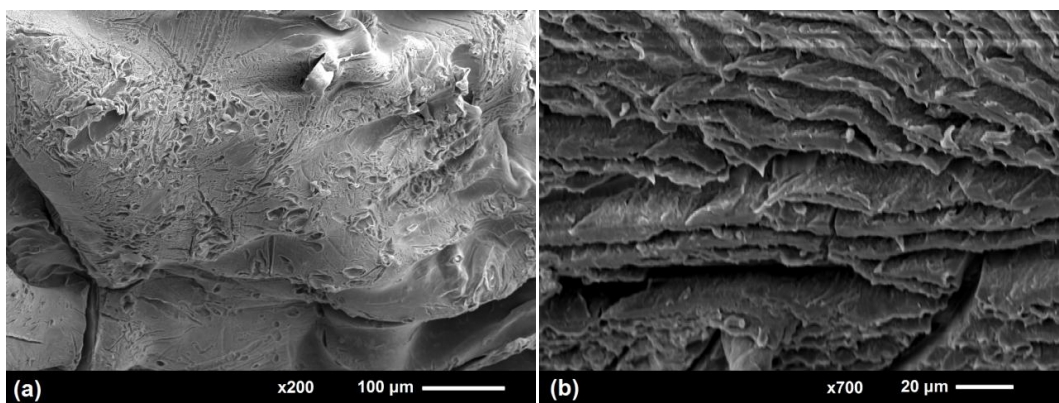


Figura 17. Imagens obtidas na análise de MEV a partir da superfície (a) e do interior (b) da microesfera PB.

Na Figura 17 são evidenciadas as morfologias da superfície do interior das microesferas PB. Pode-se observar que PB possui uma superfície com rugosidade moderada e pequenos poros são distribuídos de modo heterogêneo sob a mesma. Já a imagem de MEV obtida a partir da região fraturada da microesfera (porção interna) revela que a mesma apresenta uma estrutura em camadas, a qual é

resultado da percolação da solução de CaCl_2 no interior da microesfera durante o processo de reticulação.

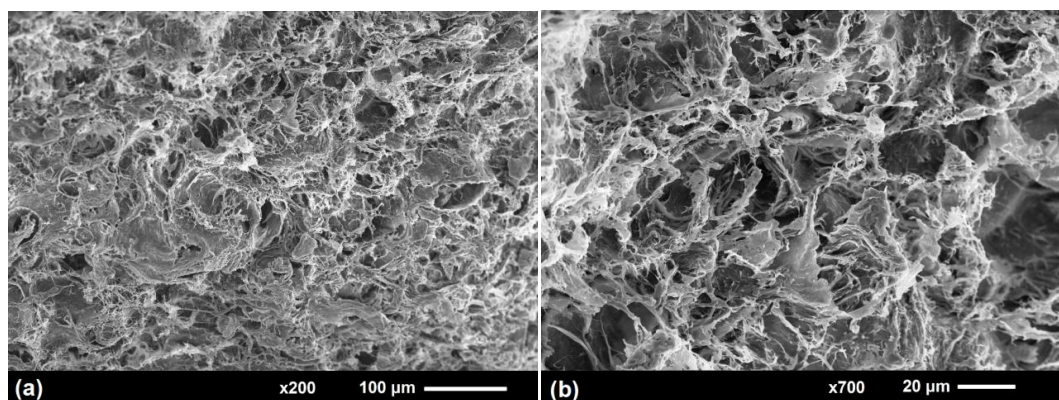


Figura 18. Imagens obtidas na análise de MEV a partir da superfície (a) e do interior (b) da microesfera PB-CF5.

As micrografias obtidas a partir da superfície e do interior das microesferas PB-CF5 (Figura 18) demonstram que a incorporação das CF na matriz Pec- Ca^{2+} exerce um claro efeito na morfologia dessas microesferas. Diferentemente das microesferas PB, as microesferas contendo CF apresentaram uma superfície altamente porosa e rugosa, com poros de tamanhos variados e distribuídos heterogeneamente. Notou-se ainda que a região interna das microesferas também apresenta esta característica porosa e rugosa. O que sugere que o processo de interação da solução reticulante com as cadeias de Pec tenha ocorrido de modo diferente para as microesferas PB e PB-CF5. Conforme observado, a incorporação das CF nas microesferas resulta em um material com maior área superficial, o que pode consequentemente ampliar o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção de moléculas, átomos e íons (McCABE *et al.*, 1985).

5.2 Propriedades das microesferas

5.2.1 Ponto de carga zero (PCZ)

O PCZ é um dos parâmetros mais importantes usados para determinar em qual valor de pH não existem cargas na superfície do material adsorvente. Através da determinação do PCZ é possível avaliar se o material favorece a adsorção de determinada substância. Observou-se que aumentando o pH da solução, a interação

entre adsorvente e o corante catiônico tornou-se maior e consequentemente as interações eletrostáticas também aumentaram. Conforme avaliado, o PCZ das microesferas preparadas depende do teor de CF contido na matriz Pec- Ca^{2+} . As microesferas PB apresentaram PCZ no pH 2,65 (Figura 19). Dessa forma, pode ser inferido que essas apresentam carga resultante positiva para valores de pH < 2,65, devido à ionização dos grupos hidroxila e carboxila da superfície, e carga negativa para valores de pH > 2,65. Já para as microesferas PB-CF1, PB-CF5 e PB-CF10, os valores de PCZ foram obtidos nos pHs 3,42, 3,79 e 4,17, como mostrado na Figura 19. A incorporação das CF na matriz Pec- Ca^{2+} promove um aumento na quantidade de grupos hidroxila ionizáveis, o que favorece a aparecimento de cargas sobre a superfície das microesferas.

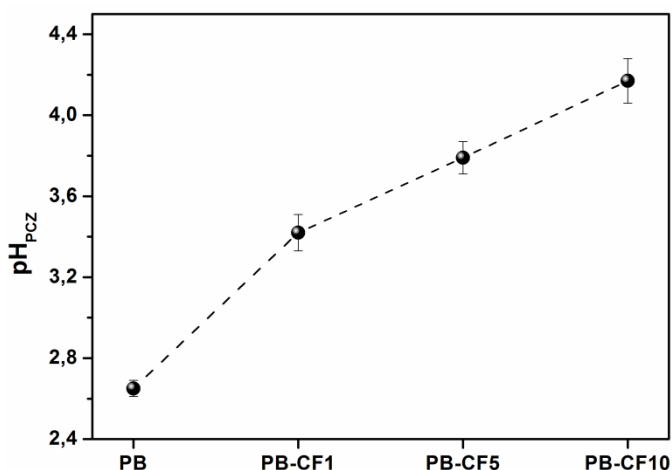


Figura 19. Variação do pH no qual as microesferas PB e PB-CF (1, 5 e 10) apresentam PCZ.

5.2.2. Capacidade de absorção e retenção de água nas microesferas

A capacidade de absorção de água (intumescimento) das microesferas PB e PB-CF foi avaliada por meio de ensaios de intumescimento realizados em água destilada a temperatura ambiente. As curvas de intumescimento confeccionadas a partir dos dados coletados em diferentes intervalos de tempos são apresentadas na Figura 20. A curva de intumescimento das microesferas PB demonstra que as mesmas possuem uma cinética de absorção rápida. Cerca de 96 % de todo o líquido absorvido por estas microesferas durante o experimento foi atingido nos primeiros

20 min após a imersão. Diferentemente, as microesferas contendo CF apresentaram uma cinética inicial de absorção mais lenta conforme observado na Figura 20.

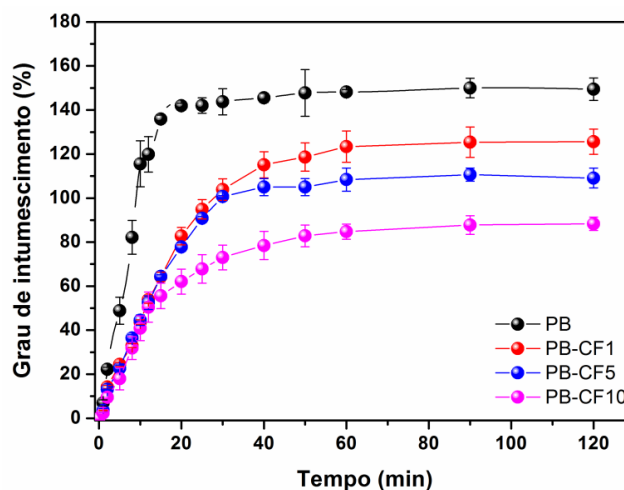


Figura 20. Curvas de intumescimento obtidas para as microesferas PB e PB-CF (1, 5,10).

De modo geral, após atingir o equilíbrio de intumescimento todas as amostras testadas apresentaram um comportamento linear, o que caracteriza o cessamento do processo de absorção. As microesferas PB atingiram o equilíbrio de intumescimento em aproximadamente 45 min enquanto que as microesferas PB-CF atingiram o equilíbrio somente após 60 min. Além disso, verificou-se que a capacidade máxima de intumescimento das microesferas diminui proporcionalmente com o conteúdo de CF incorporado na matriz Pec- Ca^{2+} . Esta menor capacidade de absorção de água apresentada pelas microesferas PB-CF pode ser explicada pela alta cristalinidade das CF e pelo efeito de reforço causado pelas interações entre as CF e as cadeias de Pec (SPAGNOL *et al.*, 2012). As ligações de hidrogênio geradas entre esses dois polissacarídeos reduzem a disponibilidade de grupos funcionais hidrofílicos que podem interagir com as moléculas de água. Estas também restringem a expansão da matriz polimérica, o que limita o influxo e a difusão de água no interior das microesferas. Esta discussão é reforçada quando são observados os resultados obtidos para o experimento de retenção de água (Tabela 1). As microesferas PB-CF apresentam maior capacidade de retenção de água do que as microesferas PB, o que afirma a ideia de que a estrutura reforçada das microesferas contendo CF suporta melhor o processo de centrifugação (expulsão

forçada do líquido absorvido). O ganho mecânico devido à presença das CF previne a compressão da matriz polimérica e evitando a saída de água. A análise estatística desse experimento revelou que as capacidades de retenção de água das microesferas PB e PB-CF (1, 5 e 10) são diferentes, enquanto que os resultados obtidos para PB-CF5 e PB-CF10 são estatisticamente similares.

Tabela 1. Capacidade de retenção de água.

Microesferas	Retenção de H ₂ O (%)
PB	89,6 ± 0,9
PB-CF1	95,8 ± 1,0
PB-CF5	98,6 ± 0,8
PB-CF10	97,0 ± 1,5

Foram realizados estudos *in vitro* para investigar a taxa de degradação das microesferas em meio aquoso. As amostras foram mantidas imersas em água destilada por um período de 14 dias à temperatura ambiente com eventual agitação. A taxa de degradação de cada amostra foi calculada após esse período e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Taxa de degradação das microesferas em água.

Microesferas	Degradabilidade (%)
PB	0,3 ± 0,0
PB-CF1	2,3 ± 0,1
PB-CF5	2,2 ± 0,3
PB-CF10	2,1 ± 0,3

Após duas semanas imersas em água destilada, as microesferas PB apresentaram a menor taxa de degradação (> 0,5 %). Por outro lado, a taxa de degradação calculada para as microesferas contendo CF foi cerca de 4 vezes maior em comparação com as microesferas PB. Não foi observada influência significativa do conteúdo de CF (1, 5 ou 10 % m/m) na variação desse parâmetro. Como demonstrado anteriormente, as microesferas PB-CF apresentam uma morfologia altamente porosa o que facilita a difusão de água para o interior das mesmas. A

água que difunde pelo interior das microesferas provavelmente promove a dissolução de alguns fragmentos de cadeias o que acaba por gerar um processo erosivo e degradativo nas microesferas (REFFAS *et al.*, 2009).

5.3 Aplicação das microesferas PB e PB-CF na adsorção do corante azul de metileno

As microesferas preparadas foram testadas na adsorção do corante azul de metileno (AM) presente em soluções aquosas. Foi avaliada a cinética de adsorção bem como a influência de alguns fatores (pH e temperatura do meio) no processo de adsorção.

5.3.1. Capacidade de adsorção em função do tempo

A capacidade de adsorção de PB e PB-CF5 em função do tempo (cinética de adsorção) foi investigada usando soluções aquosas de AM com diferentes concentrações iniciais e sem ajuste de pH. A amostra PB-CF5 foi escolhida para comparação com a amostra PB, pois esta possui uma quantidade intermediária de CF e propriedades próximas àsquelas observadas para amostra PB-CF10.

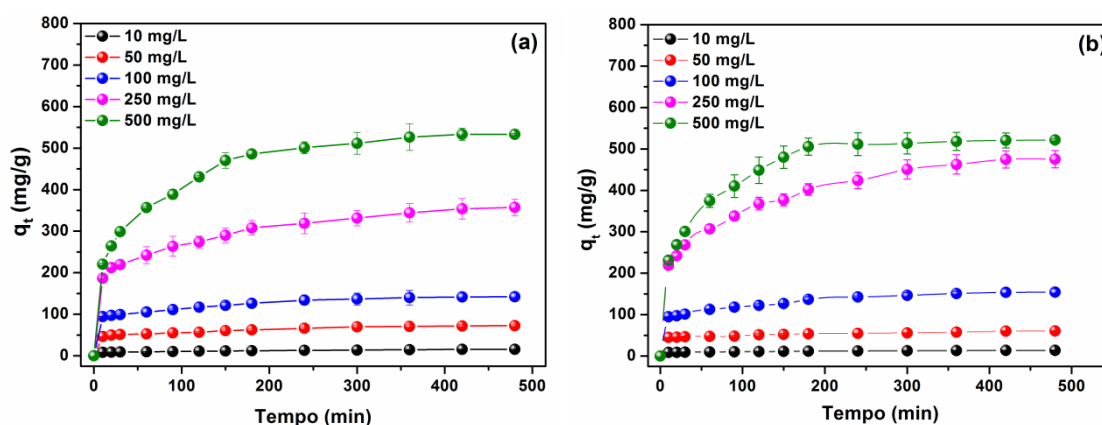


Figura 21. Quantidade de AM adsorvido em (a) PB e (b) PB-CF5 em relação ao tempo de contato variando as concentrações iniciais de AM (10-500 mg/L).

As Figuras 21 (a, b) mostram a quantidade de AM adsorvido por grama de PB ou PB-CF5 (parâmetro q_t) em função do tempo a partir de soluções com concentrações iniciais de AM variando entre 10 e 500 mg/L. Como observado, para

ambos os sistemas tratados com as microesferas PB e PB-CF5 os valores de q_t aumentam com o tempo de contato. Para as soluções com concentrações de AM inferiores a 100 mg/L o equilíbrio do processo de adsorção é atingido em 240 min. Já para as soluções com alta concentração inicial de AM (≥ 250 mg/L) o equilíbrio foi atingido em 300 min. Além disso, foi verificado que a quantidade de AM adsorvida por grama de PB no equilíbrio (q_e) aumentou de 15,6 para 533,1 mg/g quando a concentração de AM na solução aumenta de 10 para 500 mg/L. Para os sistemas tratados com as microesferas PB-CF5, q_e aumenta de 14,0 para 519,5 mg/g com o aumento da concentração inicial de AM de 10 para 500 mg/L. Estes resultados sugerem que a tanto a capacidade quanto a taxa de adsorção são afetados pela concentração inicial de AM. Ambos os tipos de microesferas apresentaram adsorção favorável do corante em altas concentrações no meio, apesar de que o tempo necessário para que o processo atinja o equilíbrio é maior.

5.3.1.1 Estudo da cinética de adsorção e Isotermas

Os estudos da cinética foram realizados para descrever a adsorção de AM em PB e PB-CF, em condições experimentais otimizadas. Para esta finalidade, foram utilizados dois modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 2). Para os testes do modelo de pseudo-primeira ordem os parâmetros k_1 e q_e foram calculados a partir da regressão linear dos dados apresentados nos gráficos $\ln(q_e - q_t)$ em função de tempo (t) (Figura 22).

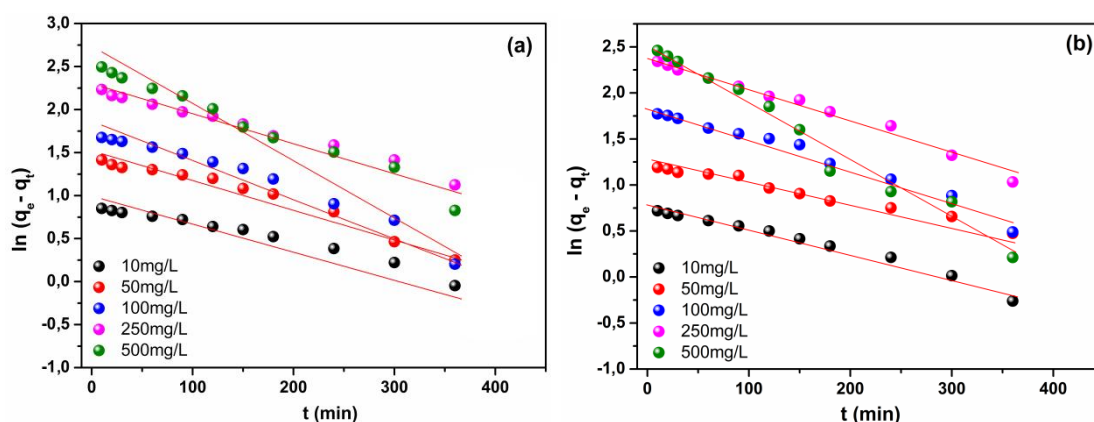


Figura 22. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem para adsorção do AM nas microesferas (a) PB e (b) PB-CF5 calculados a partir de diferentes concentrações iniciais do corante.

Para o modelo de pseudo-segunda ordem novamente, os parâmetros k_2 e q_e foram calculados a partir da regressão linear dos dados apresentados nos gráficos t/q_t em função de tempo (t) (Figura 23).

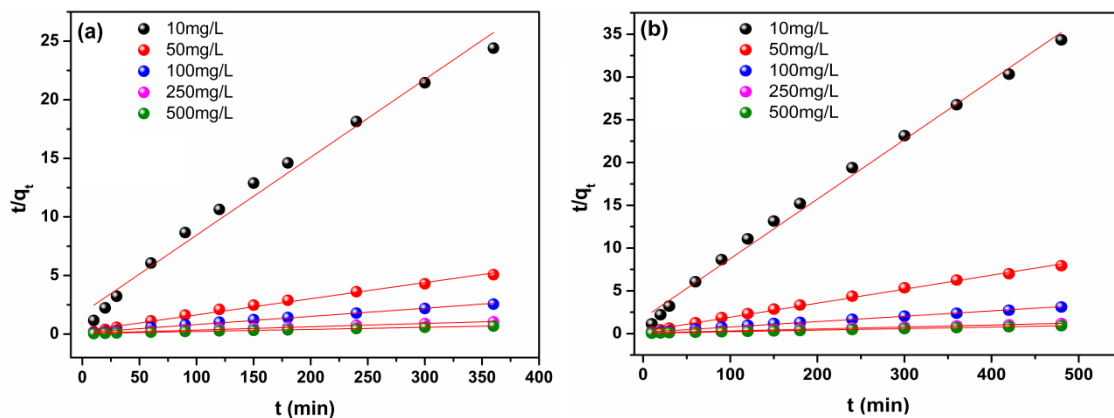


Figura 23. Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem para adsorção do AM nas microesferas (a) PB e (b) PB-CF5 calculados a partir de diferentes concentrações iniciais do corante.

Observando as retas obtidas nos gráficos das Figuras 23 e 24 pode-se constatar que as retas traçadas para o modelo de pseudo-segunda ordem estão mais uniformemente alinhadas em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem. Dessa forma, sugere-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais obtidos para a adsorção do AM nas microesferas PB e PB-CF5. A Tabela 3 lista os parâmetros cinéticos que foram calculados a partir dos modelos cinéticos descritos anteriormente.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção do AM nas microesferas PB e PB-CF5.

Pseudo-primeira ordem						
Amostra	C₀ (mg/g)	q_{e(exp)} (mg/g)	q_{e(teo)} (mg/g)	k₁ (1/min)	R²	χ²
PB	10	15,65	9,88	6,92 x 10 ⁻³	0,853	3,37
	50	72,75	33,28	7,01 x 10 ⁻³	0,963	46,81
	100	142,01	72,44	9,19 x 10 ⁻³	0,935	66,81
	250	357,60	200,03	8,10 x 10 ⁻³	0,942	124,12
	500	533,09	346,39	1,54 x 10 ⁻²	0,799	100,62
PB-CF5	10	13,98	6,83	7,37 x 10 ⁻³	0,920	8,46
	50	60,54	19,94	6,45 x 10 ⁻³	0,841	82,66
	100	154,13	87,38	9,90 x 10 ⁻³	0,907	50,99
	250	408,24	287,88	1,29 x 10 ⁻²	0,768	50,32
	500	519,47	354,97	15,0 x 10 ⁻²	0,984	76,23
Pseudo-segunda ordem						
Amostra	C₀ (mg/g)	q_{e(exp)} (mg/g)	q_{e(teo)} (mg/g)	k₂ (g/mg min)	R²	χ²
PB	10	15,6	16,3	1,64 x 10 ⁻³	0,996	0,023
	50	72,7	75,2	5,69 x 10 ⁻⁴	0,995	0,079
	100	14,0	144,1	3,34 x 10 ⁻⁴	0,997	0,029
	250	357,6	360,4	9,41 x 10 ⁻⁵	0,995	0,021
	500	533,1	541,5	6,29 x 10 ⁻⁵	0,998	0,132
PB-CF5	10	13,98	14,4	2,69 x 10 ⁻³	0,994	0,010
	50	60,5	61,0	9,77 x 10 ⁻⁴	0,996	0,003
	100	154,1	158,7	2,65 x 10 ⁻⁴	0,996	0,133
	250	408,2	414,8	6,73 x 10 ⁻⁵	0,996	0,103
	500	519,7	525,5	8,08 x 10 ⁻⁵	0,999	0,070

Conforme demonstrado na Tabela 3, para ambos os tipos de microesferas os coeficientes de correlação (R²) calculados para o modelo de pseudo-segunda ordem são maiores que aqueles calculados para o modelo de pseudo-primeira ordem. Esse apontamento sugere que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem explica de maneira satisfatória os dados coletados a partir dos experimentos de adsorção.

Além disso, a análise estatística via teste Qui-quadrado (χ^2) (Equação 11) para avaliar a dispersão entre os valores de q_e teóricos ($q_{e(teo)}$) e os valores de q_e experimentais ($q_{e(exp)}$).

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e(exp)} - q_{e(calc)})^2}{q_{e(calc)}} \quad (11)$$

Como pode ser observado na Tabela 3, os baixos valores de χ^2 calculados para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem confirmam que há uma boa correlação entre os valores de $q_{e(teo)}$ e $q_{e(exp)}$. Isso confirma a inferência de que a cinética de adsorção do corante AM nas microesferas PB e PB-CF5 segue o modelo de pseudo segunda ordem.

Os parâmetros q_m e K_L são calculados a partir da regressão linear dos dados dispostos no gráfico $1/q_e$ em função de $1/C_e$ (Figura 24 a). Já os parâmetros $1/n$ e K_F são calculados a partir da regressão linear dos dados apresentados no gráfico $\log q_e$ em função do $\log C_e$ (Figura 24 b) enquanto que os parâmetros b e K_T são calculados por regressão linear dos dados dispostos no gráfico q_e em função de $\log C_e$ (Figura 24 c). Todos os parâmetros calculados bem como os coeficientes de correlação (R^2) são listados na Tabela 4.

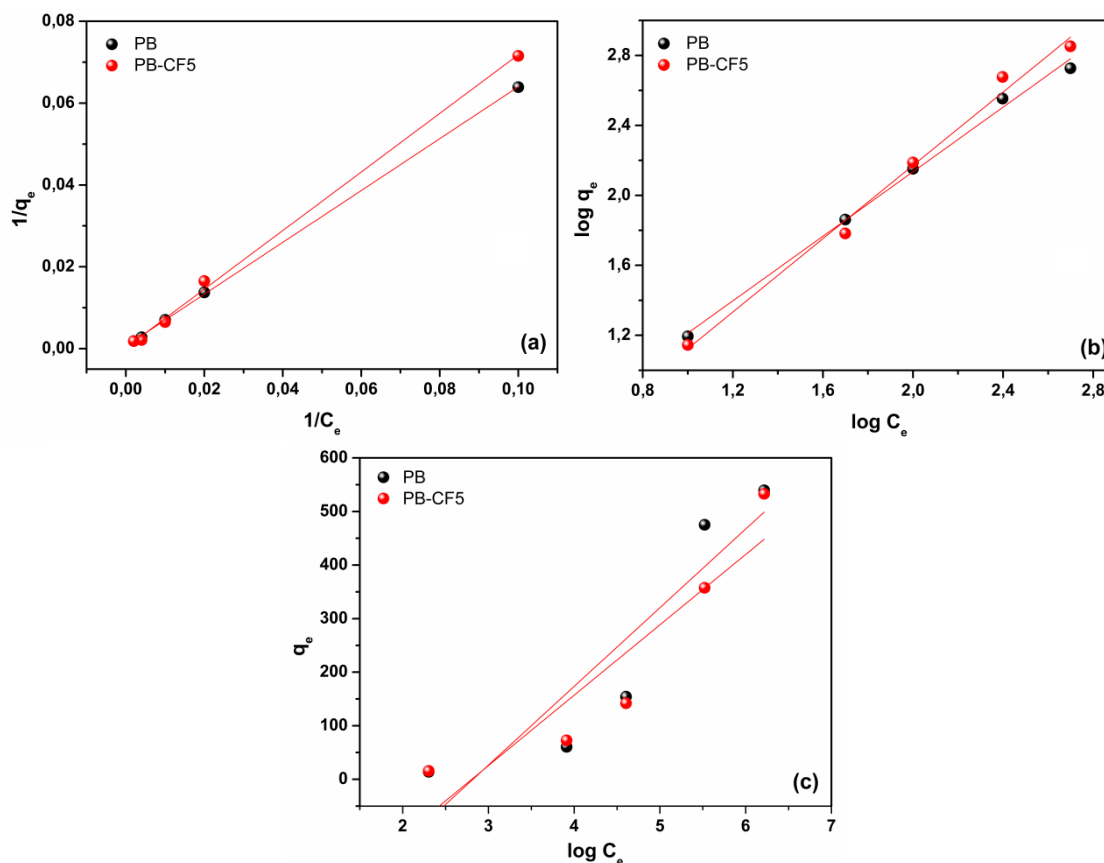


Figura 24. Isotermas de (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Temkin calculadas para a adsorção de AM nas microesferas de PB e PB-CF5.

Tabela 4. Parâmetros calculados a partir das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de AM nas microesferas de PB e PB-CF5.

Isoterma	Amostra	Parâmetro		
		q_m	K_L	R^2
Langmuir	PB	1550,3	$1,02 \times 10^{-3}$	0,999
	PB-CF5	2307.9	$3,24 \times 10^{-4}$	0,999
Freundlich		n	K_F	R^2
Freundlich	PB	1,08	1,95	0,995
	PB-CF5	0,95	1,19	0,996
Temkin		B	K_T	R^2
Temkin	PB	16,97	$2,57 \times 10^{-11}$	0,787
	PB-CF5	18,86	$3,27 \times 10^{-9}$	0,799

Conforme constam na tabela, os valores de R^2 calculados para a isoterma de Langmuir nas microesferas PB e PB-CF5 foram ligeiramente maiores do que os

valores de R^2 calculados para a isoterma de Freundlich e muito maiores quando comparados com os valores de R^2 calculados para a isoterma de Temkin. Sendo assim, os dados experimentais relativos à adsorção do AM sob as microesferas PB e PB-CF5 podem ser explicados com maior precisão pelo modelo da isoterma de Langmuir. Como mencionado anteriormente, esse modelo define que o processo de adsorção é governado pela formação de uma monocamada de moléculas do corante sob a superfície das microesferas. A capacidade máxima de adsorção dessa monocamada (q_m) calculada para PB é de 1550,3 mg/g e para PB-CF5 é de 2307,9 mg/g. Esses valores evidenciam que a adição de 5% em massa das CF aumenta de forma notória a capacidade de adsorção das microesferas PB-CF em comparação com as microesferas PB. Este aumento pode ser atribuído ao aumento do número de grupos hidroxila na superfície das microesferas devido à incorporação das CF. Como mencionado anteriormente, as microfibras podem aumentar a interação e a imobilização das moléculas de AM. Outro fato mencionado é que a incorporação das CF altera a morfologia da superfície das microesferas (aumento da porosidade). O aumento na área de superfície causado pelas CF aumenta a capacidade de adsorção devido à maior exposição dos sítios de adsorção. Neste sentido, o aumento da área superficial das microesferas PB-CF5 favorece a adsorção das moléculas de AM.

A Tabela 5 apresenta os valores de R_L calculados para as microesferas PB e PB-CF5 nas diferentes concentrações de AM testadas. De modo geral, os valores calculados de R_L para todas as concentrações de AM encontram-se no intervalo entre 0 e 1, confirmando que o processo de adsorção desse corante sob as microesferas testadas é favorável (MOHAMMED *et al.* 2015). Esta inferência corrobora com os valores de n calculados utilizando a isoterma de Freundlich (PAUDYAL *et al.*, 2011).

Tabela 5. Valores de R_L calculados a partir da Equação 9.

C_0 (mg/L)	PB	PB-CF5
10	0,989	0,997
50	0,951	0,984
100	0,907	0,969
250	0,797	0,925
500	0,662	0,860

5.3.2 Efeito do pH do meio na adsorção do AM

O pH do meio é um importante parâmetro no processo de adsorção uma vez que variações do mesmo podem alterar a natureza do adsorvente e do adsorbato. A influência do pH da solução de AM na capacidade de adsorção das microesferas PB e PB-CF5 foi avaliada em diferentes condições. Os valores de q_e calculados a partir de experimentos realizados em ampla faixa de pH (2 a 12) são apresentados na Figura 25.

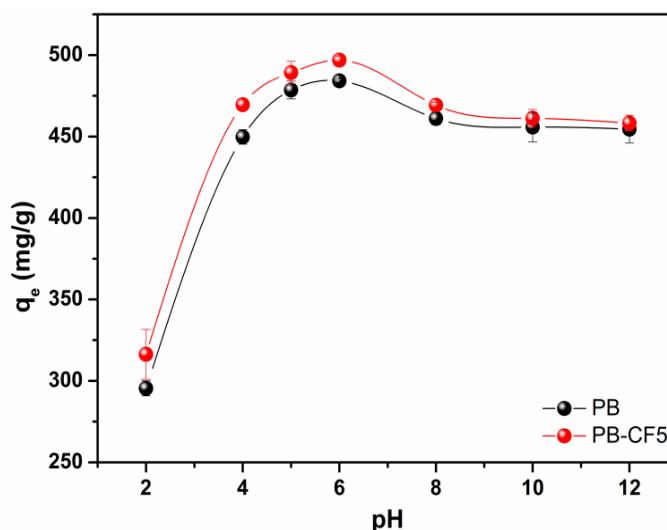


Figura 25. Efeito do pH na adsorção do AM nas microesferas de PB e PB-CF5.

De acordo com os dados dispostos na Figura 25 fica evidente que a adsorção do corante AM nas microesferas PB e PB-CF5 apresenta um comportamento dependente do pH do meio. Comparando os dois tipos de microesferas, nota-se que em todas as condições de pH testadas as microesferas contendo CF apresentaram maiores valores de q_e do que as microesferas sem CF. Provavelmente isso ocorre devido ao aumento dos grupos hidroxila oriundos das CF tendo em vista que estes grupos funcionais desempenham um papel chave no processo de adsorção. Apesar disso, a variação na capacidade de adsorção em função do pH do meio foi bastante similar para os dois tipos de microesferas.

De modo geral, em condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$) a adsorção do corante é desfavorável, pois os grupos funcionais da Pec e CF são carregados positivamente e causam a repulsão das moléculas de AM. Quando pH da solução aumenta ($4 < \text{pH}$

≤ 6) a quantidade de AM adsorvido sob a superfície das microesferas aumenta devido à maior disponibilidade de grupos hidroxila e carboxilato ($-\text{COO}^-$). Próximo à neutralidade ocorre um pequeno decréscimo nos valores de q_e , fato este que pode ser atribuído à interação dos grupos carboxilato da Pec com íons Ca^{2+} . Sob condições básicas ($\text{pH} \geq 8$) não foram observadas alterações significativas em relação aos valores q_e . A partir desses resultados pode ser inferido que condições de pH próximas a 6 são ideais para a adsorção das moléculas de AM nas microesferas PB e PB-CF5.

5.3.3 Efeito da temperatura na adsorção do AM

O efeito da temperatura do meio sobre a quantidade de AM adsorvido por unidade de massa de PB e PB-CF5 (q_e) pode ser observado na Figura 26.

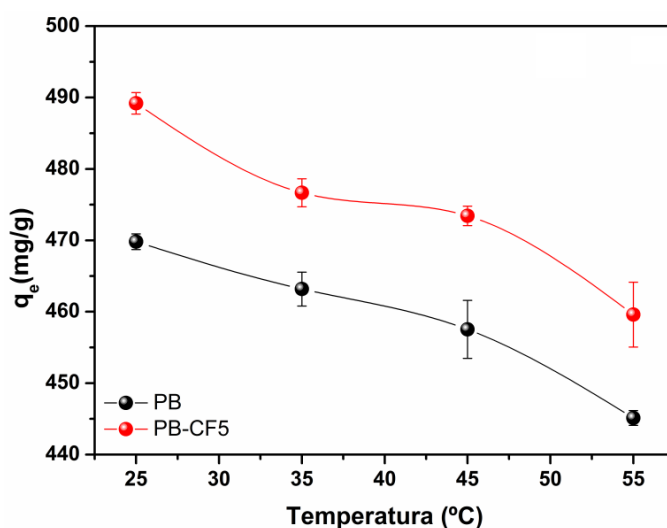


Figura 26. Efeito da temperatura do meio na adsorção de AM nas microesferas de PB e PB-CF5.

Os dados coletados demonstram que quando a temperatura é aumentada de 25 °C para 55 °C ocorre a diminuição da quantidade de AM adsorvido sob as microesferas. A partir desses resultados é possível inferir que em temperaturas mais elevadas a adsorção torna-se menos favorável devido à alta mobilidade das moléculas de AM em solução. Essa movimentação de moléculas faz com que o adsorvente tenha a sua capacidade de adsorção e fixação do adsorbato comprometida (YAO *et al.*, 2015). Estes resultados sugerem que o processo de

adsorção do corante AM nas microesferas PB e PB-CF5 deve ser conduzido à temperatura ambiente para que se obtenha maior eficiência.

5.4 Estudo de reuso das microesferas PB e PB-CF5

Os adsorventes desenvolvidos a partir de biomassa natural são de imensurável importância, pois esses têm origem a partir fontes renováveis, de relativa abundância e podem ser reciclados e reutilizados sem quaisquer riscos à natureza e saúde humana (SPINELLI *et al.*, 2005). A possibilidade destes adsorventes serem regenerados e reutilizados em novos processos de adsorção traz uma série de vantagens do ponto de vista prático (menor custo, menor geração de resíduos ou subprodutos, recuperação do adsorbato, entre outras). A robustez e a capacidade de reciclagem e reuso das microesferas PB e PB-CF5 foram testadas em 6 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. A Figura 27 apresenta um esquema ilustrativo deste processo cíclico.

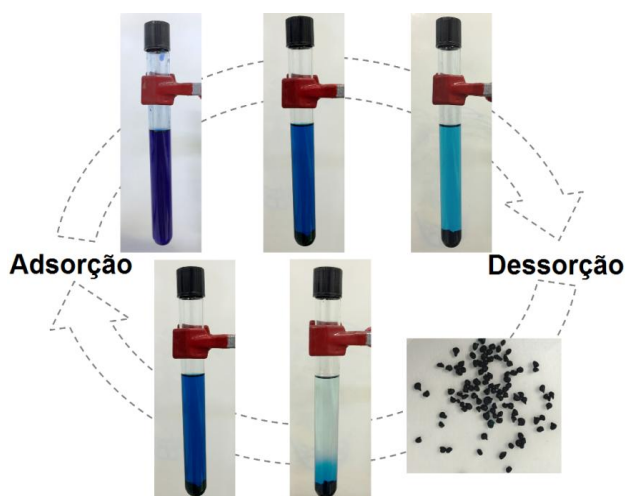


Figura 27. Esquema ilustrativo do processo cíclico de adsorção/dessorção.

Após cada ciclo de adsorção/dessorção a capacidade de adsorção do corante AM por grama de microesfera (q_e) foi calculada e os dados obtidos são apresentados na Figura 28.

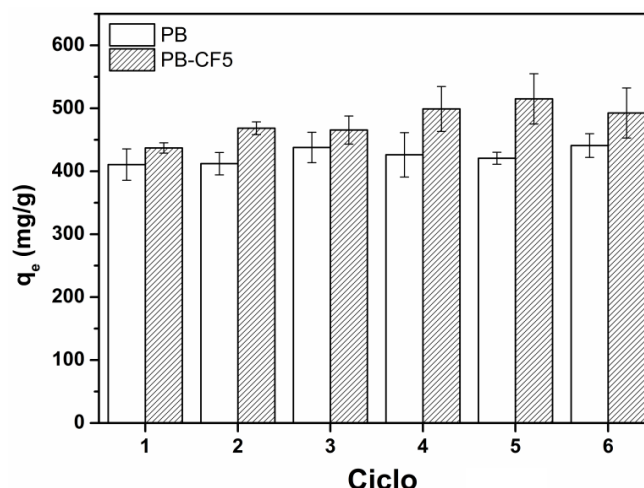


Figura 28. Capacidade adsorptiva das microesferas de PB e PB-CF5 para a remoção de AM em 6 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.

Como demonstrado na Figura 28, a capacidade de adsorção dos dois tipos de microesferas (PB e PB-CF5) não apresentou variação significativa mesmo após 6 ciclos consecutivos de uso. Este resultado sugere que tanto as microesferas PB quanto as microesferas PB-CF5 podem ser aplicadas eficientemente como adsorventes no tratamento de águas residuais contaminadas com AM.

Em comparação com outros adsorventes convencionais utilizados na remoção de AM em soluções aquosas, as microesferas desenvolvidas trazem valiosas vantagens ao processo. Uma vez que, as mesmas foram obtidas partindo da utilização de matérias-primas de fontes renováveis via protocolos de preparo mais fáceis. Deve ressaltar que tanto a Pec quanto as CF foram extraídas a partir de resíduos da agroindústria, o que reduz o custo de produção dessas microesfere reforça o seu caráter ecologicamente correto.

6 CONCLUSÃO

Nesta Dissertação resíduos sólidos da fruta laranja foram utilizados como fonte de pectina e microfibras de celulose. Estes compostos foram eficientemente extraídos utilizando protocolos simples e de fácil reprodução. Ambos polissacarídeos foram caracterizados e a partir desses foram preparadas microesferas de pectina (PB) e pectina com diferentes quantidades de microfibras de celulose (PB-CF1, PB-CF5 e PB-CF10). As microesferas desenvolvidas nesta dissertação foram sintetizadas via reticulação física das cadeias de pectina com cátions divalentes (Ca^{2+}). A caracterização das microesferas revelou que a incorporação de microfibras de celulose na matriz pectina- Ca^{2+} altera significativamente algumas propriedades das microesferas (morfologia, propriedades térmicas, absorção de água, entre outras). A magnitude dessas alterações está diretamente relacionada ao teor de CF incorporado nas microesferas.

Os experimentos de adsorção demonstraram que tanto as microesferas PB como as microesferas PB-CF possuem notável capacidade de adsorção em condições de pH próximo a neutralidade e também em altas concentrações de AM. O processo adsorptivo segue uma cinética de pseudo-segunda ordem e o mecanismo é explicado pela isoterma de Langmuir. O estudo da reciclagem e reuso das microesferas (PB e PB-CF5) sugere que as mesmas podem ser aplicadas em pelo menos 6 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. Todos estes resultados apresentados e discutidos sugerem que as microesferas PB e PB-CF possuem grande potencial para serem aplicadas como biossorventes na remoção de contaminantes em corpos d'água.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREWS, M.; BRIONES, L.; JARAMILLO, A.; PIZARRO, F.; ARREDONDO, M. Effect of Calcium, Tannic Acid, Phytic Acid and Pectin over Iron Uptake in an In Vitro Caco-2 Cell Model, **Biological Trace Element Research**, v. 58, p. 122-127, 2014.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J.; Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 263-274, 2002.

ARJMANDI, R.; HASSAN, A.; HAAFIZ, M. K. M.; ZAKARIA, Z.; ISLAM, M. S. Effect of hydrolysed cellulose nanowhiskers on properties of montmorillonite/polylactic acid nanocomposites, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 998-1010, 2016.

BAGLIOTTI, A.; STRINGHETTI F. C. B.; EVANGELISTA, R. C. Films from resistant starch-pectin dispersions intended for colonic drug delivery, **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 140 -149, 2014.

BALARAK, D.; JAAFARI, J.; HASSANI, G.; MAHDAVI, Y.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, **Colloid and Interface Science Communications**, v. 7, p. 16-19, 2015.

BETÜL, T.; DENİZ, I.; SÜREYYA, M. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.519, p. 245-253, 2017.

CARPITA, N.; McCANN, M. The cell wall. In: BUCHANAN, B.; GRUISSEM, W.; JONES, R. (Eds.), **Biochemistry & molecular biology of plants**, Maryland: The American Society of Plant Biologists, p. 52-108, 2000.

CHAMBIN, O.; DUPUIS, G.; CHAMPION, D.; VOILLEY, A.; POURCELOT, Y. Colon-specific drug delivery: Influence of solution reticulation properties upon pectin beads performance, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 321, p. 86-93, 2006.

CRINI, G.; BADOT, P. M.; Aplicação de quitosana, um aminopolissacarídeo natural, para remoção de corantes de soluções aquosas por processos de adsorção usando estudos em lote: Uma revisão da literatura recente, **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399, 2008.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso, **Química Nova**, v. 28, 433-437, 2005.

DEMIRBAS, A.; Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, 1-9, 2009.

FAJARDO, A. R.; LOPES, L. C.; PEREIRA, A. G. B.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Polyelectrolyte complexes based on pectin-NH₂ and chondroitin sulfate, **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1950-1955, 2012.

FRENCH, A. D; CINTRON, M. S. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index, **Cellulose**, v. 20, p. 583-588, 2013.

GANEM, R. S. Conservação da Biodiversidade: Legislação e Políticas Públicas. Brasília: **Câmara dos Deputados**, Edições Câmara, p. 437, 2010.

GANCZ, K.; ALEXANDER, M.; CORREDIG, M. Extração e precipitação de pectina de laranja e maracujá, **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 293, 2006.

GARVEY, C. J.; PARKER, I. H.; SIMON, G. P. On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, p. 1568-1575, 2005.

GUOHUI, Y. International Conference on Future Energy, Environment, and Materials Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Calcium Alginate/Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Fibers. **Energy Procedia**, v.16, p. 863-868, 2012.

GUPTA, V. K., RASTOGI, A. Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp. – a comparative study, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 64, p.170-178, 2008.

GUPTA, V. K.; SUHAS; Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HATICE, K.; ISMET, K. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue4, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 26- 38,2016.

HEM, S. J.; SAPANA, K.; GHANSHYAM S. C.; REDDY, N. S.; JOU-HYEON, A. Silica-polymer hybrid materials as methylene blue adsorbents, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 103–113, 2017.

JIA, Z. Adsorption performance and mechanism of methylene blue on chemically activated carbon spheres derived from hydrothermally-prepared poly(vinyl alcohol) microspheres, **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 56-62, 2016.

JOHARI, A. P.; KURMVANSHI, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Influence of surface modified cellulose microfibrils on the improved mechanical properties of poly (lactic acid), **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 84, p. 329-339, 2016.

KUMAR, A.; WANG, L.; DZENIS, Y.; JONES, D.; HANNA, M.; Parâmetros termodinâmicos da casca de laranja desidratada, **Biomass & Bioenergy**, v. 32, p. 460, 2008.

KUMAR, K. V.; KUMARAN, A.; Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, p. 83-93, 2005.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 409-426, 2005.

LEE, T. Y.; PARK, J. W.; LEE, J. H. Waste green sands as a reactive media for the removal of zinc from water, **Chemosphere**, v. 56, p. 571-581, 2004.

LEILEI, L.; FENG L.; HUIMIN, D.; XIAOJIAO, W.; JIANBO, L.; YANHUI W.; CHUANNAN, L. The preparation of novel adsorbent materials with efficient adsorption performance for both chromium and methylene blue, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 141, p. 253-259, 2016.

LI, X. L.; SUN, C. J.; ZHOU, B. X.; HE, Y. Determination of Hemicellulose, Cellulose and Lignin in Moso Bamboo by Near Infrared Spectroscopy, **Scientific Reports**, v. 5, 2015.

LIN, N.; HUANG, J.; DUFRESNE, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review, **Nanoscale**, v. 4, p. 3274-3294, 2012.

LIU, L. S.; FISHMAN, M. L.; KOST, J.; HICKS, K. B. Pectin-based systems for colonspecific drug delivery via oral route, **Biomaterials**, v. 24, p. 3333-3343, 2003.

MADHAVAKRISHNAN, S.; MANICKAVASAGAM, K.; VASANTHAKUMAR, R.; RASAPPAN, K.; MOHANRAJ, R.; PATTABHI, S.; Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Ricinus Communis Pericarp Carbon as an Adsorbent, **E-Journal of Chemistry**, v. 6, p. 1109-1116, 2009.

MARINO, M.; da SILVA, L. L.; DURAN, N.; TASIC, L. Enhanced Materials from Nature: Nanocellulose from Citrus Waste, **Molecules**, v. 20, p. 5908-5923, 2015.

MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 4ª edição, McGraw-Hill Book Company, 1985.

MENEGUIN, A. B.; CURY, B. S. F.; EVANGELISTA, R. C. Films from resistant starch-pectin dispersions intended for colonic drug delivery, **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 140-149, 2014.

MILOS, V.; NIKOLIC, A.; MOJOVIC, B. L. Hydrolysis of apple pectin by the coordinated activity of pectin enzymes, **Food Chemistry**, v. 101, p. 1-9, 2007.

NEVES, M. F.; TRAMBIN, V.G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; PEREIRA, F. C.; KALAKI, R. B. O retrato da citricultura brasileira, 1ª edição, Ribeirão Preto, 2010.

OREOPOULOU, V.; RUSS, W. Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry, New York: **Springer**, 2007.

ORDOÑEZ-PEREDA, J. A. Carboidratos. In: Tecnologia dos alimentos: componentes dos alimentos e processos, São Paulo: **Artmed**, v. 1, p. 63-79, 2005.

PAUDYAL, H.; PANGENI, B.; INOUE, K.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; HARADA, H.; ALAM, S. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using orange waste loaded with multi-valent metal ions, **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 676-682, 2011.

POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. Low-cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: a review. **Science of the Total Environment**, v. 116, p. 31-52, 1992.

QIU, X. Y.; HU, S. W. "Smart" Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications, **Journal of Materials Science**, v. 6, p.738-781, 2013.

REFFAS, A.; BERNADETA, V.; DAVIDA, B.; REINERTA, M.; LEHOCINEB, M. B.; DUBOISC, M.; BATISSEC, N.; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6ª edição, Rio de Janeiro: **LTC Livros Técnicos e Científicos**, 2000.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption, **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 564-572, 2010.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J. F.; MONFORTI-FERRARIO, F.; NITA, V. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts, **Environmental Development**, v. 15, p. 3-34, 2015.

SEMERJIAN, L.; AYOUB, G. M.; High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment, **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 389-403, 2003.

SHISUO, F.; YI, W.; ZHEN, W.; JIE, T.; JUN, T; XUEDE, L. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, 601-611, 2017.

SONIA, A.; DASAN, K. P. Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from Hibiscus sabdariffa, **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 668-674, 2013.

SOUSA, M.; BRAS, A. R.; VEIGA, H. I. M.; FERREIRA, F.; de PINHO, M. N.; CORREIA, N. T.; DIONISIO, M. Dynamical Characterization of a Cellulose Acetate Polysaccharide, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, p. 10939-10953, 2014.

SPAGNOL, C.; RODRIGUES, F. H. A. ; PEREIRA, A. G. B.; FAJARDO, A. R.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose

nanofibrils and chitosangraft-poly(acrylic acid), **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2038-2045, 2007.

SPIRIDON, I.; TEACA, C. A.; BODIRLAU, R.; BERCEA, M. Behavior of Cellulose Reinforced Cross-Linked Starch Composite Films Made with Tartaric Acid Modified Starch Microparticles, **Journal of Environmental Polymer**, v. 21, p. 431-440, 2013.

TSENG, R. L.; WU, P. H.; WUC, F. C.; JUANG, R. S. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation, **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 153-161, 2014.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, p. 218-223, 2005.

URIAS-ORONA, V.; RASCON-CHU, A.; LIZARDI-MENDOZA, J.; CARVAJAL-MILLAN, E.; GARDEA, A. A.; RAMIREZ-WONG, B. A Novel Pectin Material: Extraction, Characterization and Gelling Properties, **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, p. 3686-3695, 2010.

VIEIRA, R. H. S. F.; VOLESKY, B. Biosorption: A Solution To Pollution? **International Microbiology**, v. 3, p. 17-24, 2000.

Xi-Ping, L.; Sheng-Yuan, F.; Yi-Ming, D.; Jian-Zhong, G.; Bing, L. Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 237, p.268-274, 2017.

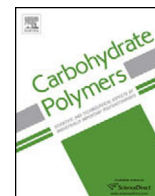
YAO, T.; GUO, S.; ZENG, C. F.; WANG, C. Q.; ZHANG, L. X. Investigation on efficient adsorption of cationic dyes on porous magnetic polyacrylamide microspheres, **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p. 90-97, 2015.

YAO, Z.; WANG, L.; QI, J. Biosorption of methylene blue from aqueous solution using a bioenergy forest waste: Xanthoceras sorbifolia seed coat, **Clean - Soil, Air, Water**, v. 37, p. 642-648, 2009.

YAPO, B. M. Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts, **Food Chemistry**, v. 100, p. 1356-1364, 2007.

ZHANG, Y. X.; HAO, X. D.; WANG, T.; MENG, Y. X.; HAN, X. MnOx-modified ZnAl-LDOs as high-performance adsorbent for the removal of methyl orange, **Journal of the Chemical Society, Dalton**, v. 43, p. 6667-6676, 2014.

WANG, X.; CHEN, Q. R.; LU, X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water, **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 129-137, 2014.



Orange waste: A valuable carbohydrate source for the development of beads with enhanced adsorption properties for cationic dyes



Emanuele F. Lessa, Matheus S. Gularte, Emanuel S. Garcia, André R. Fajardo*

Laboratório de Tecnologia e Desenvolvimento de Materiais Poliméricos e Compósitos – LaCoPol, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), 96010-900, Pelotas, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 August 2016

Received in revised form

28 September 2016

Accepted 9 October 2016

Available online 12 October 2016

Chemical compounds studied in this article:

Pectin (PubChem CID: 441476)

Cellulose (PubChem CID: 3084047)

Hydrochloric acid (PubChem CID: 313)

Nitric acid (PubChem CID: 944)

Calcium chloride (PubChem CID: 5284359)

Sodium hydroxide (PubChem CID: 14798)

Peroxide hydrogen (PubChem CID: 784)

Methylene blue (PubChem CID: 6099)

Keywords:

Orange waste

Pectin

Cellulose microfibers

Beads

Dye removal

Methylene blue

ABSTRACT

Eco-friendly pectin and pectin/cellulose microfibers beads (PB and PB-CF) were synthesized using compounds extracted from orange bagasse, a solid waste from the food industry. PB-CF beads showed remarkable differences regarding several properties as compared to the beads without CF. The adsorption capability of PB and PB-CF was tested towards the removal of methylene blue (MB) from aqueous solution. The effect of various parameters on the MB adsorption was investigated. The kinetics and mechanism of adsorption were explained by the pseudo-second-order kinetics and intra-particle diffusion models. Equilibrium adsorption data are explained by the Langmuir isotherm model, which revealed a maximum adsorption capacity of 1550.3 mg/g for PB and 2307.9 mg/g for PB-CF5. Thermodynamic analysis suggests that the adsorption of MB on the beads is spontaneous and favorable. Recycling study demonstrated that both PB and PB-CF5 can be implemented in 6 consecutive adsorption/desorption cycles without losing their adsorption capacity. These results enable the use of PB and PB-CF as potentially low-cost adsorbents for wastewater treatments.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Industrial activity concentrates efforts to transform feedstock in goods and the generation of byproducts or residues from this process is practically inevitable. For example, food industry generates billions tonnes of solid waste per year (Scarlat, Dallemand, Monforti-Ferrario, & Nita, 2015). For decades, these residues from food industry, especially the organic residues, were treated as common waste without management practices. Recently, different areas realized that the organic residues from food industry show tremendous potential to be used as source of valuable and usable compounds (Foo, 2016; Matharu, de Melo & Houghton, 2016; Sakuragi, Li, Otaka, & Makino, 2016). This scenery can be

attributed to the great variety of compounds found in the organic residue, which is generally formed by peels, seeds and pulps of post-processed fruits and vegetables. Biopolymers, bioactive molecules and oils extracted from these residues have found wide applicability in various segments (Grassino et al., 2016; Yamabhai, Sak-Ubol, Srila, & Haltrich, 2016).

Taking into account these aspects, we devoted to synthesize beads based on pectin and pectin/cellulose microfibers, where the two components were extracted from orange bagasse, the solid residue obtained after the juice extraction. Orange peels are rich in pectin, a polysaccharide composed of linear polymers of D-galactopyranosyluronic acids units joined by α -D(1,4) glycosidic linkage (Kadajji & Betageri, 2011). Pectin chains are esterified to various degrees with methanol. At low degree of esterification (DE), pectin can be physically crosslinked with divalent cations (Jonassen, Treves, Kjoniksen, Smistad, & Hiorth, 2013). This versatile polysaccharide has a wide range of applications, such as in food

* Corresponding author.

E-mail addresses: drefajardo@hotmail.com, andre.fajardo@pq.cnpq.br (A.R. Fajardo).

industry, pharmaceuticals, nutrition, and health products (Andrews, Briones, Jaramillo, Pizarro, & Arredondo, 2014; Liu, Fishman, Kost, & Hicks, 2003). Alternatively, orange pulp is composed mainly by cellulose, hemicellulose, pectin and small amounts of lignin. Cellulose microfibrils, which can be extracted using different protocols from native cellulose, have demonstrated great utility due to its high crystallinity and reinforcing and surface properties (Garvey, Parker & Simon, 2005; Spiridon, Teaca, Bodirlau, & Bercea, 2013). Furthermore, cellulose microfibrils present innumerable hydroxyl groups on their surface, which allows chemical modifications and grafting reactions (Johari, Kurmvanshi, Mohanty, & Nayak, 2016; Qiu & Hu, 2013). Also, these groups can interact with different molecules (e.g. drugs, metal ions, dyes, etc.) by hydrogen bonding and van der Waals forces.

One of the most explored applications of orange residues is their utilization as low-cost adsorbents, especially in the removal of heavy metals from aqueous solution (Pathak, Mandavgane & Kulkarni, 2016; Schiewer & Patil, 2008). So far, only few studies deal with the use of such residues on dye removal. The main goal of this study is therefore to develop an efficient adsorbent material based on pectin and pectin/cellulose microfibrils and test their adsorption performance towards the removal of methylene blue (MB). MB is a well-known organic dye, commonly released into the environment as wastewater from textile and paper industries (Gomes et al., 2015). The use of orange waste as a green source of compounds for the development of low-cost adsorbents for the removal of contaminants from wastewater attains two current environmental issues; the waste management and water pollution.

2. Experimental

2.1. Materials

Orange bagasse was obtained from the student restaurant at Universidade Federal de Pelotas (Pelotas, Brazil). Ethanol (P.A.), sodium hydroxide (NaOH, P.A.), hydrochloric acid (HCl, purity 30–34%), nitric acid (HNO₃, purity 65%), calcium chloride (CaCl₂, P.A.) and were purchased from LabSynth (Brazil). Methylene blue (MB, purity 97%) was purchased from Fluka (Switzerland). All chemicals of analytical grade were used as received without further purification.

2.2. Extraction of pectin

Orange peels (5 g) were chopped and washed with distilled water. Washed peels were stirred for 2 h at room temperature with 50 mL of HNO₃ solution (0.1 M) to extract the pectin. Pectin was recovered using vacuum filtration, washed with distilled water up to neutral pH and then, oven-dried at 50 °C. To reduce the degree of esterification, the as-extracted pectin was dissolved in 50 mL of NaOH solution (1 M) and stirred for 6 h at 50 °C. Saponified pectin was filtrated and precipitated in ethanol. The precipitate was recovered using vacuum filtration and washed with ethanol portions. The desesterified pectin was dried under vacuum at room temperature for 48 h resulting in a brownish powder. Yield: 1.48 g (29.6% of wet basis).

2.3. Extraction of cellulose microfibrils

Orange pulp was homogenized using a food processor and washed with distilled water. The washed material was recovered by filtration and oven-dried at 50 °C for 24 h. After drying, the bagasse was treated with NaOH solution (3 w/v.%) under stirring at 70 °C for 2 h. Subsequently, the bagasse was recovered and mixed with 50 mL of H₂O₂ and 50 mL NaOH solution (3 w/v.%) for 1 h at 50 °C for blanching. The blanched bagasse was washed with distilled water

and oven-dried at 50 °C. The extraction of cellulose microfibrils from the as-treated bagasse was performed using acid hydrolysis. Briefly, 2.5 g of bagasse was hydrolyzed with 80 mL of HCl at 70 °C for 3 h under vigorous stirring. Next, the mixture was diluted with 200 mL of cold water to quench the reaction. The hydrolyze reaction was followed by centrifugation. The residue was collected and dispersed in distilled water. The resulting turbid suspension was dialyzed against distilled water at room temperature for 48 h. Finally the cellulose microfibrils were freeze-dried. Yield: 0.39 g (15.2% of wet basis).

2.4. Pectin and pectin/cellulose microfibrils beads synthesis

Pectin (1.0 g) was solubilized in distilled water (50 mL) under stirring at 50 °C overnight. The resulting solution was cooled to room temperature and filtrated. Subsequently, the pectin solution was then introduced into a plastic syringe equipped with a needle (inner diameter 1.2 mm) and carefully drop-wise into CaCl₂ solution (200 mL, 10 w/v.%, pH 5) to forming the beads. The pectin solution was dropped at a rate of 1 mL/min into CaCl₂ solution with gentle stirring keeping a drop height of 1 cm. The Ca²⁺-crosslinked spherical beads formed instantaneously. The as-formed beads were kept in the CaCl₂ solution for maturation for 4 h at room temperature. Afterward, the beads were recovered and thoroughly washed in distilled water (100 mL) for 5 times to remove the excess of calcium. The as-prepared pectin beads were oven-dried at 37 °C for 48 h.

The synthesis of pectin/cellulose microfibrils beads was performed using a similar procedure. However, different amounts of cellulose microfibrils (1, 5 and 10 w/w.% with respect to the total mass of pectin) were added to the pectin solution before the drop-wise step. The beads synthesized were labeled as PB (without cellulose microfibrils), PB-CF1, PB-CF5, and PB-CF10.

2.5. Characterization

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded in a Shimadzu spectrometer (model Affinity, Japan) operating in the spectral region of 4000–600 cm⁻¹ with resolution of 4 cm⁻¹. The samples were ground with spectroscopic grade KBr and pressed into disks. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens diffractometer (model D500, Germany) equipped with Cu-K_α radiation source at 30 kV and 20 mA. The scanning range was 5–50° with a scanning rate of 1°/min. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a Shimadzu Analyzer (model DTG60, Japan) under N_{2(g)} atmosphere with a scanning rate of 10 °C/min with flow of 20 mL/min in a range of temperature of 25–500 °C. Images were recorded using a JEOL scanning electron microscope (SEM, model JSM-6610LV, USA). Prior to the SEM-image record, samples were immersed in distilled water at room temperature overnight. Next, these samples were frozen using liquid nitrogen and then lyophilized in a freeze dryer (Terroni, model LS3000, Brazil) at –55 °C for 24 h. Finally, the dried samples were carefully gold-coated by sputtering before SEM visualization. The fibers width was calculated by means of the Size Meter[®] software with differentiation threshold set according to the SEM image scale. For this, several fibers were chosen randomly on different SEM images recorded for the cellulose microfibrils.

2.6. Swelling, water retention and degradation properties

Swelling properties were investigated using conventional gravimetric procedures. Briefly, samples were weighed (*w_o*) and immersed in distilled water (20 mL) at room temperature under slow stirring. At set time intervals, they were collected, and the excess of water was carefully removed, and then, they were

weighed again (w_s). The swelling degree (SD) for each contact time was calculated using Eq. (1):

$$SD(\%) = \frac{w_s - w_o}{w_o} \times 100 \quad (1)$$

The water retention capacity was determined by centrifuging the swollen samples at 10,000 rpm for 5 min. At first, the samples were swelled up to equilibrium (~24 h) in distilled water and weighed (w_{s1}). The swollen samples were inserted into dry vials and centrifuged. After this, the samples were collected and weighed again (w_{s2}). Water retention (WR) was calculated as per Eq. (2):

$$WR(\%) = \frac{w_{s2}}{w_{s1}} \times 100 \quad (2)$$

In vitro studies were performed to investigate the degradation of the beads in an aqueous medium. The samples were weighed (w_{o1}) and then, kept in distilled water for two weeks at room temperature with eventual stirring. After this period, the samples were collected, oven-dried at 50 °C up to constant weight (w_{o2}). The degradation rate (DR) was calculated using the following equation:

$$DR(\%) = \frac{w_{o2}}{w_{o1}} \times 100 \quad (3)$$

2.7. Determination of point of zero charge (PZC)

Each bead sample (50 mg) was placed into vials containing NaCl solution (0.1 M) with different pHs (2 – 12). The pH was carefully adjusted with HCl or NaOH (0.1 M) using a pH meter (pH/mV Hannah Instruments, model HI2211, USA). The experimental set (sample-loaded solution) was kept under low stirring for 24 h to reach equilibrium. After that, the samples were collected and the final pH (pH_f) of the solution was measured. The difference between the initial and final pHs ($\Delta pH = pH_o - pH_f$) was plotted against pH_o . The pH where the ΔpH is equal to zero was ascribed as pH_{PZC} of each bead sample (Gomes et al., 2015).

2.8. Batch adsorption experiments

Batch adsorption experiments were performed in a thermostatic shaker bath to investigate the adsorption of MB on the as-synthesized beads. For this, 20 mg of beads was added to the MB solution (50 mL) in the concentration range from 10 to 500 mg/L. The system without pH adjustment was kept under stirring at room temperature. At set time intervals, the concentration of MB in the solutions was determined using a UV–vis spectrophotometer (Perkin Elmer, model Lambda 25, USA) at $\lambda = 670$ nm. The amount of MB removed from the solution for each contact time was calculated by:

$$q_t = \left[\frac{(C_o - C_t)}{m} \right] V \quad (4)$$

where C_o (mg/L) is the initial MB concentration, C_t (mg/L) is the concentration of MB remaining in the solution, m (g) is the weight of the beads sample, and V (L) is the volume of the solution. The effect of other parameters on the MB adsorption was also examined using similar procedures.

2.9. Recycling study

The regeneration and reuse of the PB and PB-CF beads was studied via 6 consecutive adsorption/desorption cycles. The MB-loaded beads were added to the mixture of HCl (1 M) and ethanol (1:1, 50 mL) to desorb the dye and to restore their adsorption sites. For each adsorption/desorption cycle, 50 mL of MB solution (250 mg/L) with pH 6 was employed for adsorption step and 50 mL of HCl/ethanol mixture was employed for desorption step. Each

cycle lasted 6 h and the experiments were performed under low stirring at room temperature.

2.10. Statistical analysis

All the collected data were expressed in this study as means $\pm$ standard deviation regarding a minimum of three replicates ($n \geq 3$). Statistical analysis was performed using an one-way analysis of variance (ANOVA) (OriginPro 8.5 software). Values of $p < 0.05$ were considered statistically significant.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of PB and PB-CF beads

The FTIR spectrum recorded for the extracted pectin (Fig. 1a) shows a broad band centered at 3414 cm^{-1} (–OH stretching), a band at 2926 cm^{-1} (C–H stretching) and bands at 1624 and 1421 cm^{-1} (C=O symmetric and asymmetric vibration) (Fajardo, Lopes, Pereira, Rubira, & Muniz, 2012). Bands observed in the $1250 - 950\text{ cm}^{-1}$ region are attributed to C–C, C–O–C, C–OH stretching vibration, typically observed for saccharide structures (Wang, Chen & Lu, 2014). Finally, the absence of the band related to the C=O stretching of the ester group, which in general occurs in the $1750 - 1735\text{ cm}^{-1}$ region, confirming the desesterification of pectin (Urias-Orona et al., 2010; Wang et al., 2014).

In aqueous medium, Ca^{2+} ions interact via electrostatic forces with at least two ionic carboxylic groups of pectin resulting in a 3D structure known as “egg-box model” (Chambin, Dupuis, Champion, Voilley, & Pourcelot, 2006). The FTIR spectrum of PB (Fig. 1a) shows the characteristic bands of pectin; however, some changes can be observed. The bands due to C=O symmetrical and asymmetric stretching shifts to 1612 and 1425 cm^{-1} , indicating the ionic binding among the Ca^{2+} ions and the ionic carboxyl groups (Mata, Blazquez, Ballester, Gonzalez, & Munoz, 2009). Furthermore, the presence of Ca^{2+} ions affects the electrostatic environment around the functional groups of pectin, which causes a noticeable change in the intensity of multiple bands related to pectin.

CF spectrum (Fig. 1b) exhibits a broad band centered at 3410 cm^{-1} due to intramolecular hydrogen bonding among –OH groups on C_2 and C_6 of the pyranose rings and bands at 2918 cm^{-1} (C–H stretching), 1444 cm^{-1} (CH_2 symmetric bending) and 1320 cm^{-1} (CH_2 wagging bending at C_6) (Sonia & Dasan, 2013). The band at 1614 cm^{-1} is assigned to the O–H bending of absorbed water. Bands in the $1110 - 1040\text{ cm}^{-1}$ region can be attributed to the C–O–C and C–O motions of the β -glycosidic linkages (Sonia & Dasan, 2013; Sousa et al., 2010). The band at 895 cm^{-1} is attributed to the C–H glycosidic deformation, with a ring vibration contribution and the O–H bending. This is the characteristic band for β -glycosidic linkages between glucose units. Additional band observed at 1718 cm^{-1} can be attributed to C=O stretching of carboxylic groups, suggesting the presence of a small fraction of hemicelluloses in CF (Li, Sun, Zhou, & He, 2015). The presence of lignin was not verified because there is no detection of band at 1510 cm^{-1} for C=C aromatic vibration. The FTIR spectra recorded from PB-CF(1–10) confirm the presence of CF into pectin- Ca^{2+} network by the noticeable changes observed for the bands in the $1070 - 1040\text{ cm}^{-1}$ region (C–O–C, C–C and C–O stretching of glycosidic bonds and in the pyranoid ring). Furthermore, bands due to –OH stretching and C=O symmetrical and asymmetrical stretching shifts from 3373 , 1612 and 1425 cm^{-1} to 3424 , 1626 and 1428 cm^{-1} , respectively. This occurs likely due to hydrogen bonding between CF and the PB matrix.

The XRD pattern of pectin (Fig. 1c) shows several broad peaks with low intensity distributed throughout the scanned region. The

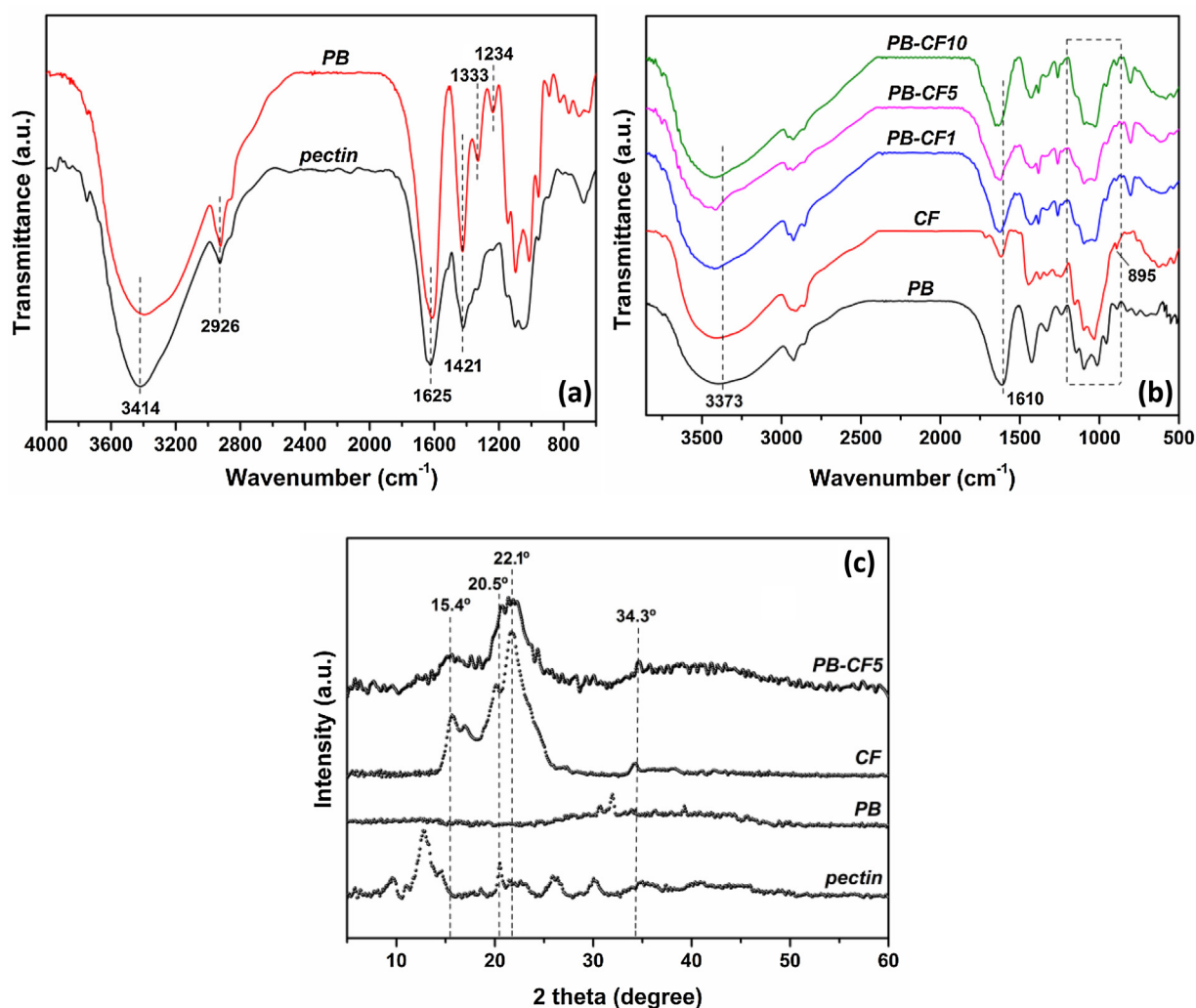


Fig. 1. FTIR spectra of (a) pectin and PB and (b) PB, CF and PB-CF(1–10) and (c) XRD diffraction patterns of pectin, CF, PB and PB-CF5.

appearance of these peaks suggests the presence of ordered regions with different periodic distance between themselves. This semi-crystalline structure of pectin occurs most likely due to the inter- and intra-macromolecular hydrogen bonds that favor the chains ordering and help the appearing of crystalline patterns (Meneguín, Cury & Evangelista, 2014). Conversely, the physical crosslinking of the pectin chains results in an amorphous material, as observed from the XRD pattern recorded for PB (Fig. 1c). The electrostatic interaction between pectin- Ca^{2+} ions disrupts the inter- and intra-macromolecular hydrogen bonds among the pectin chains. The XRD pattern of CF shows the characteristic diffraction peaks (and correspondent reflection planes) of cellulose I type structure (Lin, Huang & Dufresne, 2012). Peaks at $2\theta \approx 15.4^\circ$ (1–10), 16.8° (110), 20.5° (102), 22.1° (200) and 34.1° (004) were observed. The crystallinity index of CF was calculated in 49% by the empirical method described by Segal et al. (French & Cintron, 2013). This value is consistent with the literature (Marino, da Silva, Duran, & Tasic, 2015). The XRD pattern of PB-CF5 confirms the incorporation of CF into PB matrix by the appearing of characteristics diffraction peaks of CF. The absence of novel diffraction peaks as compared to PB diffraction pattern suggests that incorporation of CS does not affect significantly the pectin- Ca^{2+} structure.

The TGA/DTG curves of pectin and PB (Fig. S1a, Supporting information) had two main stages of weight loss in the range of 25 – 500 °C. The first stage observed up to 150 °C was assigned to dehy-

dratation, which covers 12 – 15% of weight loss. The second stage was observed in the range of 150 – 350 °C and it is related to the depolymerization of pectin backbone. DTG curve of pectin displayed a maximum at about 248 °C, while PB displayed two DTG maxima at about 222 °C and 269 °C. The depolymerization of pectin covers about 38% of weight loss whereas the weight loss related to PB degradation was approximately 32%. The electrostatic interaction between pectin- Ca^{2+} during the physical crosslinking process enhances the thermal stability of PB as compared to the neat pectin. Also, residue at 500 °C observed for PB is about 43%, almost twice the amount of residue of pectin at this temperature. This may confirm the presence of calcium used as physical crosslinking agent. Adding CF into PB matrix has enhanced the thermal stability of PB-CF beads as compared to the pristine beads (see Fig. S1b). TGA/DTG curve for CF showed three stages of weight loss. The first stage occurred at 50 – 130 °C (~2% of weight loss) due to dehydration and the second with a maximum at 250 °C (~17% of weight loss). The last stage with a maximum at 345 °C (~51% of weight loss) is due to the depolymerization of cellulose. Hydroxyl groups present of CF may forms hydrogen bonds with the functional groups available into the PB matrix, which enhances the thermal stability of the PB-CF beads. According to TGA/DTG analysis, the temperature of decomposition of PB-CF beads increases from 269 to 298 °C as the content of CF increases.

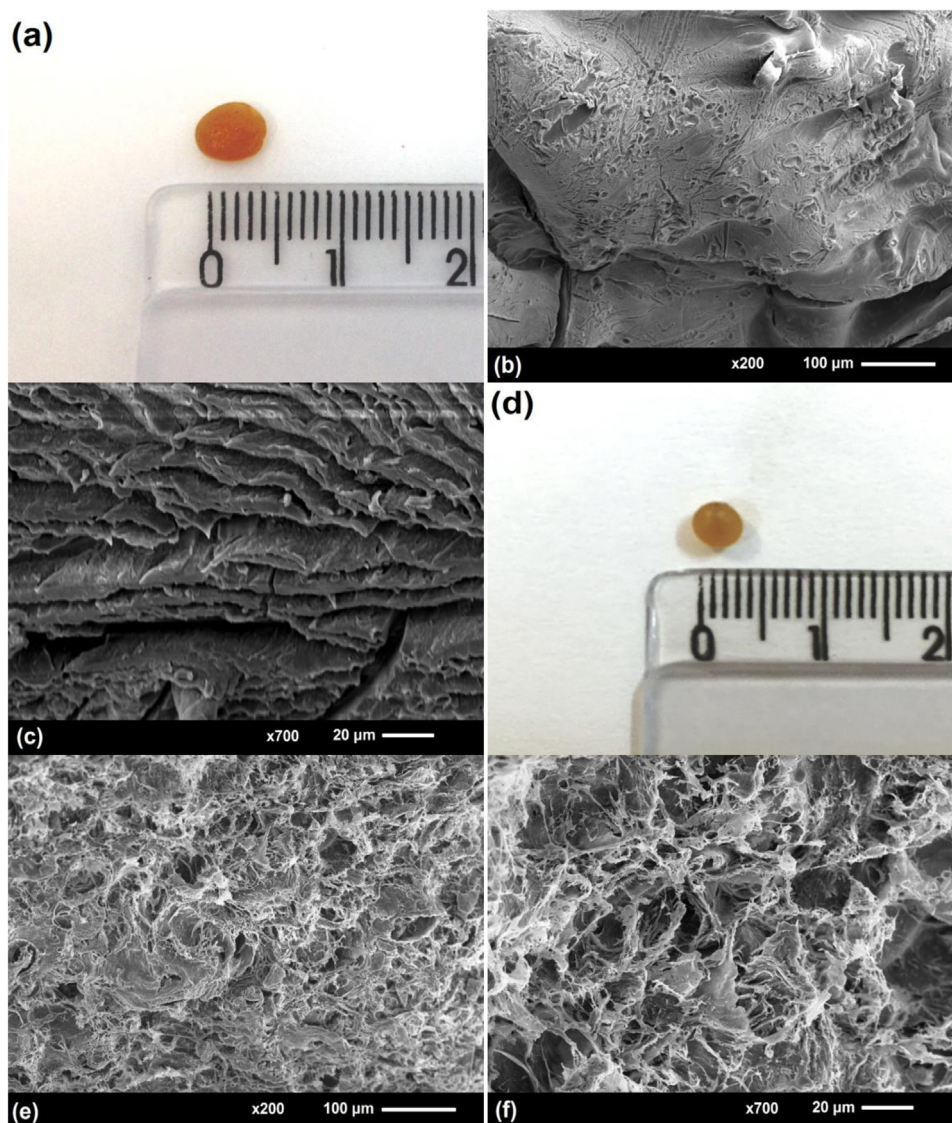


Fig. 2. Photographic and SEM images of (a) PB, (b) PB surface (Mag $\times 250$), (c) PB fracture (Mag $\times 700$), (d) PB-CF5, (e) PB-CF5 surface (Mag $\times 250$) and (f) PB-CF5 (Mag $\times 700$).

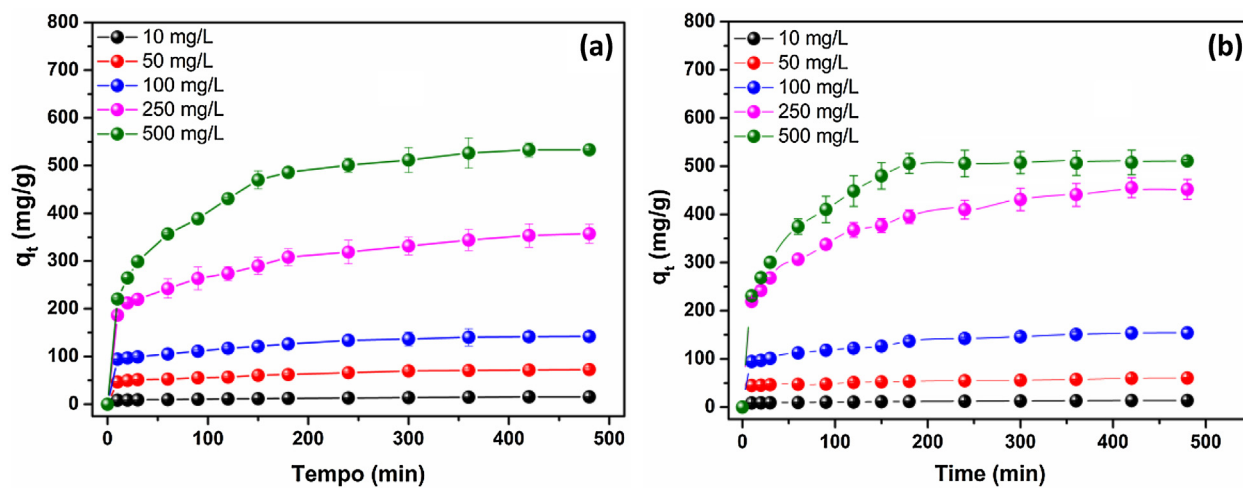


Fig. 3. Amount of adsorbed MB on (a) PB and (b) PB-CF5 versus contact time for various initial MB concentration (20 mg of adsorbent, room temperature, without pH adjusting, 50 mL of solution).

Table 1

Pseudo-first order and pseudo-second order kinetics parameters calculated for MB adsorption on PB and PB-CF5 beads.

Pseudo-first-order kinetic model						
Sample	C ₀ (mg/g)	q _{e(exp)} (mg/g)	q _{e(calc)} (mg/g)	k ₁ (1/min)	R ²	χ ²
PB	10	15.65	9.88	6.92 × 10 ⁻³	0.853	3.37
	50	72.75	33.28	7.01 × 10 ⁻³	0.963	46.81
	100	142.01	72.44	9.19 × 10 ⁻³	0.935	66.81
	250	357.6	200.03	8.10 × 10 ⁻³	0.942	124.12
	500	533.09	346.39	1.54 × 10 ⁻²	0.799	100.62
PB-CF5	10	13.98	6.83	7.37 × 10 ⁻³	0.92	8.46
	50	60.54	19.94	6.45 × 10 ⁻³	0.841	82.66
	100	154.13	87.38	9.90 × 10 ⁻³	0.907	50.99
	250	408.24	287.88	1.29 × 10 ⁻²	0.768	50.32
	500	519.47	354.97	15.0 × 10 ⁻²	0.984	76.23
Pseudo-second-order kinetic model						
Sample	C ₀ (mg/g)	q _{e(exp)} (mg/g)	q _{e(calc)} (mg/g)	k ₂ (g/mg min)	R ²	χ ²
PB	10	15.6	16.3	1.64 × 10 ⁻³	0.996	0.023
	50	72.7	75.2	5.69 × 10 ⁻⁴	0.995	0.079
	100	142	144.1	3.34 × 10 ⁻⁴	0.997	0.029
	250	357.6	360.4	9.41 × 10 ⁻⁵	0.995	0.021
	500	533.1	541.5	6.29 × 10 ⁻⁵	0.998	0.132
PB-CF5	10	13.98	14.4	2.69 × 10 ⁻³	0.994	0.010
	50	60.5	61.0	9.77 × 10 ⁻⁴	0.996	0.003
	100	154.1	158.7	2.65 × 10 ⁻⁴	0.996	0.133
	250	408.2	414.8	6.73 × 10 ⁻⁵	0.996	0.103
	500	519.7	525.5	8.08 × 10 ⁻⁵	0.999	0.070

Table 2

Intra-particle diffusion parameters calculated for MB adsorption on PB and PB-CF5 beads.

Sample	C ₀ (mg/g)	k _{p1}	k _{p2}	k _{p3}	(R ²) ₁	(R ²) ₁	(R ²) ₁	C ₁	C ₂	C ₃
PB	10	0.42	0.44	0.41	0.998	0.996	0.991	7.65	6.36	6.95
	50	1.07	0.78	0.63	0.985	0.985	0.999	40.34	38.45	58.93
	100	2.36	3.78	1.10	0.991	0.998	0.798	86.87	7.53	118.46
	250	11.64	11.36	6.27	0.945	0.957	0.973	154.43	154.95	223.17
	500	29.69	25.43	5.39	0.990	0.970	0.907	130.39	151.07	419.42
PB-CF5	10	0.25	0.27	0.26	0.999	0.999	0.965	7.95	6.86	8.45
	50	1.45	0.83	0.72	0.890	0.966	0.776	43.8	43.56	38.47
	100	2.73	3.99	1.91	0.89	0.912	0.940	85.78	80.32	113.55
	250	20.99	16.42	8.03	0.976	0.981	0.886	151.39	181.80	306.18
	500	29.96	26.48	5.84	0.999	0.998	0.789	135.78	191.16	448.27

*Units: k_{p1,2,3} (mg/g min^{0.5}) and C_{1,2,3} (mg/g).

The acid treatment utilized to extract CF resulted from orange pulp resulted in the detachment of some fibers from fiber bundles resulting in unstructured independent fibers (Fig. S2a–d). As measured, these fibers show width ranging from 0.8 to 4.5 μm; however the length was not measured because the fibers are matted as evidenced in SEM images. Fig. 2a and d shows photographic images of PB and PB-CF5 in wet state. Both beads have a brown color due to pectin and a spherical shape with a millimetric size distribution. The distributions of diameters (Fig. S3a,b) exhibited a mean diameter of 2.80 ± 0.06 mm for PB, while the mean diameter of PB-CF5 was 3.07 ± 0.08 mm. SEM image taken from PB surface (Fig. 2b) revealed that these beads have a rough surface morphology with small porous heterogeneously distributed. Images taken from the fractured region of PB (Fig. 2c) showed a layering like morphology, which results from the percolation of CaCl₂ solution during crosslinking. Conversely, adding CF has a clear effect on the beads morphology as can be seen in Fig. 2e,f. SEM images taken from the surface and fractured regions showed a highly rough and porous morphology.

The swelling kinetics of pectin beads with and without CF in distilled water showed that PB possess a fast swelling rate up to 20 min after immersion reaching about 96% of the maximum SD value at this time interval (Fig. S4, Supporting information). After to achieve the equilibrium of swelling, the liquid absorption tends to level off. PB-CF beads have exhibited some discrepancies concern-

ing the swelling rate and lower maximum SD value than the PB. As compared to PB, adding CF increases the time requested to achieve the equilibrium swelling (~60 min), which suggest that CF affects the swelling kinetics of the beads. Furthermore, the maximum SD decreases proportionally to the content of CF incorporated into the pectin-Ca²⁺ matrix. This behavior can be explained by the high crystallinity of CF and by the reinforcing effect caused by the interaction between CF and pectin-Ca²⁺ matrix (Spagnol et al., 2012). Hydrogen bonds into PB-CF beads reduce the availability of hydrophilic groups to interact with water molecules and restrict the matrix expansion, avoiding the water influx and its diffusion through the bead matrix. This reinforcing effect was evidenced by the water retention experiments (Table S1, Supporting information). PB-CF beads showed higher WR capacity than the pristine beads, which suggest that the mechanical structure of the beads containing CF supports better the centrifugation process preventing the squeezing out of water. The analysis of variance showed that the WR capacities of PB and PB-CF(1–10) are statistically different, while the WR capacities of PB-CF5 and PB-CF10 are similar.

In vitro degradation experiments showed that CF increases the degradation of PB-CF as compared to PB (Table S1). After two weeks immersed in distilled water at room conditions, the PB sample presented degradation lower than 0.5%. On the other hand, the degradation percentage calculated for the beads containing CF increased about 4 times as compared to PB. These results were con-

Table 3

Langmuir, Freundlich and Temkin parameters calculated for MB adsorption on PB and PB-CF5 beads.

Model	Sample	Parameters				
Langmuir	PB	q_m	k_L	R^2	χ^2	
	PB	1550.3	1.02×10^{-3}	0.999	30.64	
Freundlich	PB-CF5	n	k_F	R^2		
	PB-CF5	2307.9	3.24×10^{-4}	0.999	25.13	
Temkin	PB	b	k_T	R^2		
	PB	1.08	1.95	0.995	91.78	
	PB-CF5	0.95	1.19	0.996	83.36	
	PB	16.97	2.57×10^{-11}	0.787	214.89	
	PB-CF5	18.86	3.27×10^{-9}	0.799	203.16	

firmed using the one-way analysis of variance, which showed that degradation of PB and PB-CF(1–10) are statistically different. As demonstrated, PB-CF beads show a porous morphology that facilitates the internal water diffusion. Such internal water drives the bead degradation likely due to the dissolution of chain fragments resulting in an erosion process (Arjmandi, Hassan, Haafiz, Zakaria, & Islam, 2016).

The point of zero charge (PZC) is one of the most important parameters used to describe variable-charge surfaces. As assessed, PZC is dependent on the content of CF into PB (Fig. S5, Supporting information). PB exhibits positive resultant charge for pH values below 2.65 due to the ionization of the surface hydroxyl and carboxylic groups and negative charge above such pH. For PB-CF1, PB-CF5 and PB-CF10 the pH values for PZC increased to 3.42, 3.79, and 4.17, respectively. Adding CF into PB matrix the number of ionizable hydroxyl groups increases, which facilitate the appearing of charge on beads surface.

3.2. MB adsorption experiments

The adsorption capability of PB and PB-CF5 was investigated firstly using MB aqueous solution without pH adjustment with different initial concentrations. PB-CF5 sample was chosen because it presented intermediate properties regarding the samples with the lowest and the highest content of CF. Fig. 3a,b shows the amount of MB adsorbed per unit mass of PB and PB-CF5 (q_t) as function of contact time for 10 – 500 mg/L MB solutions. As observed for PB and PB-CF5, the q_t values increase as the contact time increases. For low initial MB concentration (≤ 100 mg/L) the equilibrium was attained within 240 min, while for higher initial concentrations (≥ 250 mg/L) the equilibrium was attained within 300 min. Furthermore, it was verified that the amount of MB adsorbed at equilibrium (q_e) per unit mass of PB increases from 15.6 to 533.1 mg/g when the initial MB concentration vary from 10 to 500 mg/L. For PB-CF5, q_e increases from 14.0 to 519.5 mg/g with the increasing in the initial MB concentration from 10 to 500 mg/L. These results suggest that the adsorption rate as well as the adsorption capacity is related to the initial MB concentration. PB and PB-CF5 showed favorable adsorption at high MB concentration; however, the adsorption equilibrium requires more time to be achieved.

Adsorption data were examined using the pseudo-first-order (Eq. S1, Supporting information), pseudo-second-order kinetic (Eq. S2) and intra-particle diffusion (Eq. S3) models. Chi-square (χ^2) test (Eq. S4) was calculated to confirm the goodness-of-fit of these models. As indicated in Table 1, for both adsorbents the coefficients of determination (R^2) for pseudo-second-order kinetic were higher than those calculated for the pseudo-first-order kinetic. This suggests that pseudo-second-order kinetics fits better the experimental data. Moreover, the low χ^2 values calculated for the pseudo-second-order kinetics corroborate the good agreement between the $q_{e(\text{calc})}$ and $q_{e(\text{exp})}$ values, confirming that the kinetics of MB adsorption on PB and PB-CF5 are better explained by

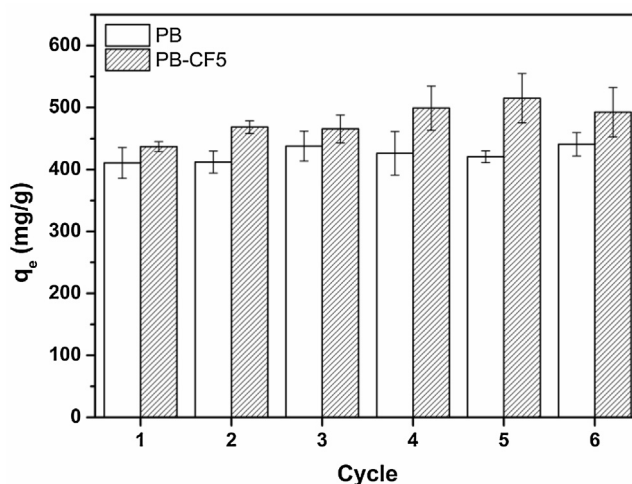


Fig. 4. Adsorption capacity of PB and PB-CF5 for MB in consecutive adsorption/desorption cycles.

this model (Fig. S6a–d, Supplementary information presents the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics plots).

Diffusion intra-particle model parameters (Table 2) suggest that the adsorption is consistent with a multi-stages process (Zhang, Hao, Wang, Meng, & Han, 2014). The first stage (denoted by k_{p1}) is driven by the rapid diffusion of the MB molecules from the bulk dye solution to the surface of the adsorbent. When external adsorption sites became saturated, the MB molecules start to enter into the beads pore. As consequence the diffusion rate decreases (k_{p2}) and intra-particle diffusion starts. In the last stage, MB molecules diffuse through the bead matrix with low diffusion rate (k_{p3}) until the system attains the equilibrium (Zhang et al., 2014). In addition, the diffusion rates related to the intra-particle process (k_{p2} and k_{p3}) were higher for PB-CF5 than those for PB, which can be ascribed to the porous structure of PB-CF5 that facilitates the intra-particle diffusion.

The mechanism of interaction among the MB molecules and PB and PB-CF5 surfaces and the extension of the adsorption process were investigated using the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models (the linear forms of Langmuir (Eq. S5), Freundlich (Eq. S6) and Temkin (Eq. S7) isotherms are given in Supporting information). The calculated parameters from the isotherms and R^2 values are summarized in Table 3 (Fig. S5a–c in Supplementary information presents the linearized Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms plots).

The R^2 values of the linear form of the Langmuir isotherm model for PB and PB-CF5 were higher as compared to those obtained from Freundlich and Temkin isotherm models. Moreover, as apparent from Table 3 the lower χ^2 values were calculated for the Langmuir isotherm model. Therefore, the experimental data are better explained by the Langmuir isotherm model, which designates that the adsorption process is driven by the monolayer formation on PB and PB-CF5 surfaces. The calculated maximum adsorption ($q_{e(\text{calc})}$) of PB and PB-CF5 was 1550.3 and 2307.9 mg/g, respectively. As demonstrated, at 5 w/w.% CF the $q_{e(\text{calc})}$ is markedly enhanced as compared to PB beads. This higher adsorption capability observed for PB-CF5 as compared to PB occurs likely due to the increase of hydroxyl groups of CF, which enhances the interaction with the MB molecules. Moreover, as observed in Fig. 2 the incorporation of CF into the pectin- Ca^{2+} matrix influences the surface area and porosity of the PB-CF5 bead. The greater surface area promotes higher adsorption capability through increased adsorption sites. In this sense, the higher surface area of PB-CF5 favors the MB adsorption.

Table 4

Standard thermodynamics parameters calculated for MB adsorption on PB and PB-CF5 beads.

Temp. (K)	PB			PB-CF5		
	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
298	-2.74	-5.27	-8.38	-3.18	-6.55	-11.37
306	-2.69			-3.00		
313	-2.67			-2.99		
323	-2.47			-2.79		

The favorability and feasibility of the MB adsorption can be expressed in terms of a dimensionless constant known as separation factor (R_L) that is calculated using the Langmuir isotherm model (Eq. S8). The R_L values for all initial MB concentrations were all found to be in the interval 0 and 1 (Table S2), which confirms that the adsorption process on PB and PB-CF5 is favorable in these experimental conditions (Mohammed, Grishkewich, Berry, & Tam, 2015). This inference is confirmed by the values of $1/n$, calculated using the Freundlich isotherm model, which were smaller than 1 (Paudyal et al., 2011).

As assessed in this study, PB and PB-CF5 showed a clear pH-dependent behavior of the MB adsorption (Fig. S8a, Supporting information). Overall, PB-CF5 has shown higher q_e in all tested pH conditions as compared to PB probably due to the increase of hydroxyl groups from CF. These functional groups play a key role in the adsorption process. Under acidic conditions ($\text{pH} \leq 4$) the adsorption is unfavorable because the functional groups of pectin and CF are positively charged, which repels the MB molecules. When the solution pH increases ($4 < \text{pH} \leq 6$) the adsorbed amount of MB increases due to higher availability of unprotonated hydroxyl and carboxylate groups. As demonstrated by PZC experiment, in this pH range both PB and PB-CF have negatively charged surface, which favors the interaction between the beads and MB molecules. Close to neutrality a slight decrease in the q_e values can be attributed to the interaction of negatively charged groups of pectin with the Ca^{2+} ions. Under basic conditions ($\text{pH} \geq 8$) no significant changes regarding q_e were observed.

The effect of temperature on the amount of MB adsorbed at equilibrium (q_e) per unit mass of PB and PB-CF5 was also investigated (Fig. S8b). Our findings demonstrate that q_e decreases as the temperature was increases from 25 to 55 °C. The MB adsorption decreases about 5 – 6% to PB and PB-CF5. These results suggest that MB adsorption becomes less favorable at higher temperatures likely due to the high mobility of MB molecules that weaken the adsorbent-adsorbate interactions (Yao, Guo, Zeng, Wang, & Zhang, 2015). The effect of temperature on the adsorption process was investigated using thermodynamic parameters, such as the standard Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) (Eqs. S9–12). The results displayed in Table 4 demonstrated that the ΔG° values calculated for the MB adsorption on PB and PB-CF5 are negative for all tested temperatures. ΔG° values increase as the temperature increases, which confirm that MB adsorption becomes less favorable at higher temperatures. These negative values of ΔG° indicate that the adsorption process has spontaneous nature. Also, the magnitude of these values of ΔG° suggests that this adsorption process is characterized as physisorption (Balarak et al., 2015; Gomes et al., 2015).

ΔH° and ΔS° were calculated from the linearized form of vanit Hoff plot (Fig. S9). Negative values of ΔH° and ΔS° indicate that the adsorption process has an exothermic nature and it causes some decreasing in the randomness of the beads/solution interface. Changes caused on the PB and PB-CF5 surfaces reflect the great affinity between the MB molecules and the adsorbents (Gomes et al., 2015; Mohammed et al., 2015).

3.3. Recycling study

The regenerability and reusability of PB and PB-CF was tested by 6 consecutive desorption/adsorption cycles. As evidenced in Fig. 4, after each regenerating step the q_e values calculated for PB and PB-CF5 did not show noticeable variation. Overall, the adsorption capabilities of these two types of pectin-based beads are not significantly affected up to 6 desorption/adsorption cycles. The recyclability presented by PB and PB-CF5 encourages the application of these eco-friendly materials in wastewater treatment.

4. Conclusion

Orange bagasse was utilized as a green source of pectin and cellulose microfibrils (CF). These compounds were efficiently extracted using simple protocols and characterized in depth. Beads based on pectin and pectin/cellulose microfibrils were synthesized via physical crosslinking with calcium ions. Adsorption experiments showed that both PB and PB-CF beads have remarkable adsorption capacity under pH close to neutrality and high initial MB concentration. Our findings indicate that adding CF into PB may enhance the adsorption of MB on the beads. All these findings suggest that orange waste can be used as a valuable source of compounds for the development of low-cost adsorbents for the removal of MB from the aqueous medium.

Acknowledgments

The authors thank to CNPq for their financial support (Universal grant. – Process 441888/2014-3).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.019>.

References

- Andrews, M., Briones, L., Jaramillo, A., Pizarro, F., & Arredondo, M. (2014). Effect of calcium, tannic acid, phytic acid and pectin over iron uptake in an in vitro cacao-2 cell model. *Biological Trace Element Research*, 158(1), 122–127.
- Arjmandi, R., Hassan, A., Haafiz, M. K. M., Zakaria, Z., & Islam, M. S. (2016). Effect of hydrolysed cellulose nanowhiskers on properties of montmorillonite/poly(lactic acid) nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 998–1010.
- Balarak, D., Jaafari, J., Hassani, G., Mahdavi, Y., Tyagi, I., Agarwal, S., et al. (2015). The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Colloid and Interface Science Communications*, 7, 16–19.
- Chambin, O., Dupuis, G., Champion, D., Voilley, A., & Pourcelot, Y. (2006). Colon-specific drug delivery: Influence of solution reticulation properties upon pectin beads performance. *International Journal of Pharmaceutics*, 321(1–2), 86–93.
- Fajardo, A. R., Lopes, L. C., Pereira, A. G. B., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2012). Polyelectrolyte complexes based on pectin-NH₂ and chondroitin sulfate. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 1950–1955.
- Foo, K. Y. (2016). Value-added utilization of maize cobs waste as an environmental friendly solution for the innovative treatment of carbofuran. *Process Safety and Environmental Protection*, 100, 295–304.

- French, A. D., & Cintron, M. S. (2013). Cellulose polymorphism, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose*, 20(1), 583–588.
- Garvey, C. J., Parker, I. H., & Simon, G. P. (2005). On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(15), 1568–1575.
- Gomes, R. F., de Azevedo, A. C. N., Pereira, A. G. B., Muniz, E. C., Fajardo, A. R., & Rodrigues, F. H. A. (2015). Fast dye removal from water by starch-based nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 200–209.
- Grassino, A. N., Halambek, J., Djakovic, S., Brncic, S. R., Dent, M., & Grabaric, Z. (2016). Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor. *Food Hydrocolloids*, 52, 265–274.
- Johari, A. P., Kurmvanshi, S. K., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2016). Influence of surface modified cellulose microfibrils on the improved mechanical properties of poly (lactic acid). *International Journal of Biological Macromolecules*, 84, 329–339.
- Jonassen, H., Treves, A., Kjoniksen, A. L., Smistad, G., & Hiorth, M. (2013). Preparation of ionically cross-linked pectin nanoparticles in the presence of chlorides of divalent and monovalent cations. *Biomacromolecules*, 14(10), 3523–3531.
- Kadajji, V. G., & Betageri, G. V. (2011). Water soluble polymers for pharmaceutical applications. *Polymers*, 3(4), 1972–2009.
- Li, X. L., Sun, C. J., Zhou, B. X., & He, Y. (2015). Determination of hemicellulose, cellulose and lignin in moso bamboo by near infrared spectroscopy. *Scientific Reports*, 5.
- Lin, N., Huang, J., & Dufresne, A. (2012). Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: A review. *Nanoscale*, 4(11), 3274–3294.
- Liu, L. S., Fishman, M. L., Kost, J., & Hicks, K. B. (2003). Pectin-based systems for colon-specific drug delivery via oral route. *Biomaterials*, 24(19), 3333–3343.
- Marino, M., da Silva, L. L., Duran, N., & Tasic, L. (2015). Enhanced materials from nature: Nanocellulose from citrus waste. *Molecules*, 20(4), 5908–5923.
- Mata, Y. N., Blazquez, M. L., Ballester, A., Gonzalez, F., & Munoz, J. A. (2009). Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 150(2–3), 289–301.
- Matharu, A. S., de Melo, E. M., & Houghton, J. A. (2016). Opportunity for high value-added chemicals from food supply chain wastes. *Bioresource Technology*, 215, 123–130.
- Meneguini, A. B., Cury, B. S. F., & Evangelista, R. C. (2014). Films from resistant starch-pectin dispersions intended for colonic drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, 99, 140–149.
- Mohammed, N., Grishkewich, N., Berry, R., & Tam, K. (2015). Cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions. *Cellulose*, 22(6), 3725–3738.
- Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., & Kulkarni, B. D. (2016). Characterizing fruit and vegetable peels as bioadsorbents. *Current Science*, 110(11), 2114–2123.
- Paudyal, H., Pangen, B., Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., Harada, H., et al. (2011). Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using orange waste loaded with multivalent metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 676–682.
- Qiu, X. Y., & Hu, S. W. (2013). Smart materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications. *Materials*, 6(3), 738–781.
- Sakuragi, K., Li, P., Otaka, M., & Makino, H. (2016). Recovery of Bio-oil from industrial food waste by liquefied dimethyl ether for biodiesel production. *Energies*, 9(2).
- Scarlatt, N., Dallemand, J. F., Monforti-Ferrario, F., & Nita, V. (2015). The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts. *Environmental Development*, 15, 3–34.
- Schiewer, S., & Patil, S. B. (2008). Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology*, 99(6), 1896–1903.
- Sonia, A., & Dasan, K. P. (2013). Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibrils obtained from *Hibiscus sabdariffa*. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 668–674.
- Sousa, M., Bras, A. R., Veiga, H. I. M., Ferreira, F. C., de Pinho, M. N., Correia, N. T., et al. (2010). Dynamical characterization of a cellulose acetate polysaccharide. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(34), 10939–10953.
- Spagnol, C., Rodrigues, F. H. A., Pereira, A. G. B., Fajardo, A. R., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2012). Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2038–2045.
- Spiridon, I., Teaca, C. A., Bodirlau, R., & Bercea, M. (2013). Behavior of cellulose reinforced cross-linked starch composite films made with tartaric acid modified starch microparticles. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(2), 431–440.
- Urias-Orona, V., Rascon-Chu, A., Lizardi-Mendoza, J., Carvajal-Millan, E., Gardea, A. A., & Ramirez-Wong, B. (2010). A novel pectin material: Extraction, characterization and gelling properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(10), 3686–3695.
- Wang, X., Chen, Q. R., & Lu, X. (2014). Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, 38, 129–137.
- Yamabhai, M., Sak-Ubol, S., Srila, W., & Haltrich, D. (2016). Mannan biotechnology: From biofuels to health. *Critical Reviews in Biotechnology*, 36(1), 32–42.
- Yao, T., Guo, S., Zeng, C. F., Wang, C. Q., & Zhang, L. X. (2015). Investigation on efficient adsorption of cationic dyes on porous magnetic polyacrylamide microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 292, 90–97.
- Zhang, Y. X., Hao, X. D., Wang, T., Meng, Y. X., & Han, X. (2014). MnOx-modified ZnAl-LDOs as high-performance adsorbent for the removal of methyl orange. *Dalton Transactions*, 43(18), 6667–6676.