



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Ana Paula Reis Santana

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM DERIVADO DA PECTINA PARA
ESTUDOS EM FENÔMENOS DE SORÇÃO DE ÍONS DE CHUMBO (II)**

São José do Rio Preto – SP

2017

Ana Paula Reis Santana

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM DERIVADO DA PECTINA PARA
ESTUDOS EM FENÔMENOS DE SORÇÃO DE ÍONS DE CHUMBO (II)**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Freitas Lima

Co-orientador: Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez

Dissertação apresentada junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

São José do Rio Preto – SP

2017

Santana, Paula Reis.

Síntese e caracterização de um derivado da pectina para estudos em fenômenos de sorção de íons de chumbo (II) / Ana Paula Reis Santana . -- São José do Rio Preto, 2017

53 f. : il., grafs., tabs.

Orientador: Marcelo de Freitas Lima

Co-Orientador: . Mario Henrique Gonzalez

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química. 2. Pectina. 3. Ions metálicos. 4. Chumbo. 5. Sorção. I. Lima, Marcelo de Freitas. II. Gonzalez, Mario Henrique III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 547.458.88

ERRATA

SANTANA, Ana Paula Reis. **Síntese e caracterização de um derivado da pectina para estudos em fenômenos de sorção de íons de chumbo (II)**. 2017. 53 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2017.

Folha	Linha	Onde se lê	Leia-se
25	26	Foi utilizado uma condição levemente ácida para aumentar a reatividade do DCC por meio da protonação dos nitrogênios dos grupos iminas.	Foi utilizado uma condição levemente ácida para aumentar a reatividade do DCC por meio da protonação dos nitrogênios dos grupos iminas (RAULT et al., 2013).
27	4	A mistura de reação foi neutralizada com HCl concentrado, convertendo os ânions carboxilatos em ácido carboxílico, reduzindo assim sua solubilidade e finalizando a reação.	A mistura de reação foi neutralizada com HCl concentrado, convertendo os ânions carboxilatos em ácido carboxílico, reduzindo assim sua solubilidade e finalizando a reação (RAULT et al., 2013).

Ana Paula Reis Santana

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM DERIVADO DA PECTINA PARA
ESTUDOS EM FENÔMENOS DE SORÇÃO DE ÍONS DE CHUMBO (II)**

Dissertação apresentada junto ao
Programa de Pós-Graduação em Química
do Instituto de Biociências, Letras e
Ciências Exatas da Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
Câmpus de São José do Rio Preto como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestra em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo de Freitas Lima (Orientador – UNESP/São José do Rio Preto)

Prof^a. Dr^a. Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho

Prof. Dr. Gustavo Orlando Bonila Rodriguez

São José do Rio Preto – SP

2017

*Dedico este trabalho aos meus pais
Ubaldo e Roseli e ao meu irmão
Paulo Henrique, pelo incentivo e
apoio e por acreditarem em mim.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado força e sabedoria para superar as dificuldades, e realizar essa etapa da minha vida.

Aos meus pais Roseli e Ubaldo, por todo amor, apoio, e por não ter deixado me abalar pelas dificuldades encontradas no caminho, ao meu irmão Paulo Henrique por sempre estar me incentivando.

Ao Prof. Dr. Marcelo de Freitas Lima e ao Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez pelas orientações e acompanhamento a nossa pesquisa e por toda paciência e compreensão que tiveram comigo. Muito obrigada por acreditarem em mim e por todo conhecimento transmitido, foi um prazer trabalhar com vocês.

A todos do Laboratório de Química Bio-orgânica Ambiental (LQBoA) pela troca de experiências, ajuda e conhecimentos durante esses anos.

A todos do Grupo de Inovação em Química Analítica Verde (GIQAV) pela troca de experiências, ajuda e conhecimentos, em especial à Nathy e à Jéssica, pela amizade e momentos de risadas.

À Prof^a. Dr^a. Aline M. Furuyama Lima por todos seus ensinamentos de bancada e ajuda nas análises, que foram primordiais para este trabalho.

À Dani por toda ajuda nas análises e pelas conversas no laboratório.

A todos os meus amigos e ao Renato pelo apoio e por sempre acreditarem em mim.

À CAPES pela bolsa e apoio financeiro.

À UNESP/IBILCE pela oportunidade da realização deste trabalho e conceder o espaço físico, ensino público de qualidade para o progresso dos meus estudos.

A todos os professores que compartilharam seus conhecimentos, e que dessa forma contribuíram e colaboraram para a minha formação.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, os meus sinceros agradecimentos!

“A vida não é um corredor reto e tranquilo que nós percorremos livres e sem empecilhos, mas um labirinto de passagens, pelas quais nós devemos procurar nosso caminho, perdidos e confusos, de vez em quando presos em um beco sem saída. Porém, se tivermos fé, uma porta sempre será aberta para nós, não talvez aquela sobre a qual nós mesmos nunca pensamos, mas aquela que definitivamente se revelará boa para nós.”

(A. J. Cronin)

RESUMO

Os íons metálicos estão cada vez mais presentes nos efluentes industriais e sua destinação incorreta pode promover impactos ambientais desastrosos. O desenvolvimento de processos e metodologias para remoção destes diferentes metais em níveis tóxicos deve apresentar baixo custo e serem sustentáveis de forma geral. Nos últimos anos tem havido um considerável interesse nos estudos de materiais sorventes obtidos a partir de biomassa, como as pectinas, que são provenientes principalmente de resíduos de frutas. A utilização da pectina traz vantagens por possuir uma estrutura potencialmente propícia a modificações químicas, além de poder ter sua seletividade modulada devido aos seus diferentes graus de esterificação. Tendo isso em vista, foi sintetizado e caracterizado um derivado ácido hidroxâmico da pectina de frutas cítricas visando seu emprego em estudos de sorção para chumbo. As caracterizações foram realizadas através da determinação do grau de esterificação, espectrofotometria na região do infravermelho, titulação potenciométrica, estudo da afinidade por vapor d'água, análises térmicas e análise elementar. A caracterização da pectina quanto ao seu grau de esterificação, pelas técnicas de infravermelho e titulação revelaram resultados coerentes, com graus de esterificação de 49,9% e de 51,5% respectivamente. A caracterização do biopolímero modificado foi realizada por espectrofotometria na região do infravermelho e possibilitou a identificação de duas novas bandas em 1548 cm^{-1} e 1646 cm^{-1} quando comparado ao material de partida, comprovando sua modificação. Por meio da técnica de titulação potenciométrica o valor do pK_a da pectina comercial foi de 4,4. Com respeito aos testes de afinidade com água, observou-se uma afinidade semelhante para ambos os materiais. A análise de DSC comprovou a modificação da pectina comercial, no qual o derivado apresentou uma menor estabilidade térmica comparada ao material de partida. Com a análise elementar foi possível determinar o grau de substituição dos grupos ácidos carboxílicos por ácidos hidroxâmicos do material de partida em 18,05% e a mesma técnica revelou que o aumento do tempo de síntese provoca uma reação de hidrólise, consequentemente diminuindo o grau de substituição do derivado. Os estudos de sorção de íons chumbo (II) com ambos os materiais poliméricos mostraram que após 50 minutos a taxa de sorção pectina hidroxâmica foi estatisticamente significativamente superior comparada com a da pectina comercial, comprovando ser um excelente material para sorção de íons chumbo (II).

Palavras chaves: pectina, ácido hidroxâmico, sorção.

ABSTRACT

The metal ions are increasingly present in industrial effluents and their improper disposal can result in environmental impacts. The development of processes and methodologies for removing these toxic metals must be low cost and sustainable. In the last years, there has been a considerable interest in studies of sorbent materials obtained from biomass, such as pectin, which are extracted from fruit residue. The use of pectin brings advantages for having a structure potentially favorable to chemical modifications, besides having its selectivity modulated due to different degrees of esterification. Keeping this in view, a pectin hydroxamic acid derivative was synthesized, which was characterized with commercial citrus fruit pectin for the purpose of both being used in metal ion sorption tests. The characterizations include determination the degree of esterification, spectrophotometry in the mid-infrared region, potentiometric titration, the water uptake, thermal analysis and CHN. The characterization of pectin as to its degree of esterification, by spectrophotometry in the mid-infrared region and titration, techniques revealed consistent results, with degrees of esterification of 49.9% and 51.5% respectively. The characterization of the modified biopolymer was performed by infrared radiation absorption and allowed the identification of two new bands at 1548 cm^{-1} and 1646 cm^{-1} compared to the starting material, showing its modification. Through of potentiometric titration technique, the pK_a value of the commercial pectin was 4.4. The experiments regarding affinity to water, showed a similarity hydrophilic character of commercial pectin compared to its hydroxamic acid derivative. DSC analysis showing the modification of commercial pectin, in which the derivative showed a higher thermal stability compared to the starting material. The CHN results determined the degree of substitution of carboxylic acid groups by hydroxamic acids in 18.05%. The same technique has shown that increasing the time of the synthesis causes a hydrolysis reaction, thereby reducing the degree of substitution of the derivative. Sorption studies of lead (II) with both polymeric materials showed that after 50 minutes of reaction the hydroxamic pectin sorption rate was statistically significantly higher compared of commercial pectin, proving to be an excellent material for sorption of lead (II).

keywords: pectin, hydroxamic acid, sorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da cadeia de pectina.....	14
Figura 2. Formas tautométrica do ácido hidroxâmico, (a) forma Z-ceto; (b) forma E-ceto; (c) forma Z-imitol e (d) forma E-imitol.	16
Figura 3. Estrutura do complexo do ácido hidroxâmico com metal bivalente.....	16
Figura 4. Procedimento realizado para a síntese da pectina hidroxâmica.	19
Figura 5. Sistema utilizado na titulação potenciométrica para a pectina comercial.....	21
Figura 6. Conversão de ácidos carboxílicos em ácidos hidroxâmicos usando DCC como agente acoplante.	26
Figura 7. Espectro de infravermelho de amostra de filme de pectina comercial na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	29
Figura 8. Espectro de infravermelho de amostra de filme de pectina hidroxâmica na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	31
Figura 9. Espectro de infravermelho de amostra de filme de pectina hidroxâmica na região de 1800 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}	31
Figura 10. Curva de titulação potenciométrica da pectina comercial.	32
Figura 11. Curvas da primeira e segunda derivada referente à curva de titulação potenciométrica da pectina comercial.	33
Figura 12. Curva taxa de adsorção de água versus tempo, no qual ● representa pectina hidroxâmica e ▲ representa a pectina comercial.	34
Figura 13. Curvas TG da pectina comercial (A) e pectina hidroxâmica (B).....	35
Figura 14. Curvas DSC da pectina hidroxâmica (linha preta) e pectina comercial (linha vermelha).	36
Figura 15. Curva de calibração de faixa linear de $0,5$ a 25 mg L^{-1} de chumbo.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem de Nitrogênio presente nos derivados hidroxâmicos sintetizados em diferentes tempos.	28
Tabela 2. Eventos térmicos obtidos a partir da TG da pectina comercial e hidroxâmica.....	36
Tabela 3. Taxa de Sorção em diferentes concentrações iniciais de íon chumbo (II) com pectina comercial após 50 minutos de reação.	38
Tabela 4. Taxa de Sorção em diferentes concentrações iniciais de íon chumbo (II) com pectina hidroxâmica após 50 minutos de reação.	38

LISTA DE ABREVIACÃO

ATR – Refletância total atenuada.

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

DCC – Dicicloexilcarbodiimida.

DSC – Calorimetria exploratória diferencial.

FASS – Espectrometria de absorção atômica em chama.

GE – Grau de esterificação.

LD – Limite de detecção.

LQ – Limite de quantificação.

TG – Termogravimetria.

T_g – Temperatura de transição vítrea.

TS – Taxa de sorção.

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIÇÃO	13
1. INTRODUÇÃO.....	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Metais tóxicos e chumbo	9
2.2 Processos de sorção e biossorventes.....	11
2.3 Pectina	13
2.4 Ácido hidroxâmico	15
3. OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo geral	17
3.2 Objetivos específicos.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
4.1 Materiais	18
4.1.1 Limpeza das vidrarias.....	18
4.1.2 Pectina Comercial e Pectina Hidroxâmica	18
4.1.3 Filmes de pectina	18
4.1.4 Remoção da umidade da pectina comercial	19
4.2 Métodos	19
4.2.1 Síntese do derivado hidroxâmico	19
4.2.2 Espectrofotometria de Infravermelho	20
4.2.3 Titulação para determinação do grau de esterificação.....	20
4.2.4 Titulação potenciométrica para a determinação do pK_a da pectina comercial	21
4.2.5 Estudo de interação da pectina e seu derivado com água.....	22

4.2.6 Cinética de intumescimento.....	22
4.2.7 Análises Térmicas.....	22
4.2.8 Análise Elementar (CNH)	23
4.2.9 Estudo de sorção do íon chumbo (II) com pectina comercial e hidroxâmica.....	23
4.3 Destino dos resíduos gerados no desenvolvimento do projeto.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 Síntese do derivado hidroxâmico	25
5.2 Caracterização dos materiais poliméricos	28
5.3 Estudo da sorção de íon chumbo (II) com pectina comercial e hidroxâmica.....	37
6. CONCLUSÕES	39
7. REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

Os íons metálicos estão cada vez mais presentes nos efluentes industriais e sua destinação incorreta pode promover impactos ambientais danosos; e nos últimos anos a existência destes metais tornou-se um desafio em virtude aos padrões rigorosos de descarga e alta toxicidade (BABEL e KURNIAWAN, 2003).

O rompimento da barragem de rejeitos da Samarco em novembro de 2015 que destruiu o distrito mineiro Bento Rodrigues (próximo à cidade de Mariana) foi considerado o maior desastre do gênero da história nos últimos 100 anos (MIRANDA e MARQUES, 2016). Considerando o volume de resíduos liberados (50 a 60 milhões de metros cúbicos), equivale praticamente à soma de outros dois maiores acidentes registrados, ambos nas Filipinas. O primeiro ocorreu em 1982 com 28 milhões de metros cúbicos e o segundo com 32,2 milhões de metros cúbicos de lama. Os dados estão presentes em um estudo realizado pela Bowker Associates (consultoria de gestão de riscos relativo à construções pesadas dos Estados Unidos) em parceria com o geofísico David Chambers.¹

Exames solicitados pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) de Baixo Gaundu (ES) expõem a presença de íons arsênio, chumbo, cromo, zinco, bário, manganês em altas concentrações nos sedimentos do Rio Doce da cidade de Mariana (MG).² A contaminação por chumbo traz graves consequências à população afetada, causando distúrbios em vários sistemas do organismo (BELLINGER, 2004).

Diversos métodos tradicionais para remoção destes íons metálicos, como filtração, precipitação química, reações redox, e processos envolvendo membranas podem ser caros ou até mesmo ineficientes (VOLESKY, 2001), estes apresentam vantagens e limitações. A filtração é eficaz na remoção de partículas e materiais insolúveis, enquanto que a precipitação química é satisfatória na remoção rápida de grandes quantidades de íons metálicos. Embora ambos os métodos apresentem baixos custos, não são capazes de remover concentrações traços de íons metálicos e normalmente não são seletivas, não podendo ser aplicadas com a finalidade de remoção de uma mistura de íons com diferentes razões carga/raio.

O processo de sorção é uma alternativa para remoção desses íons, bem com os contaminantes emergentes do meio aquoso. Biopolímeros são industrialmente atraentes,

¹ <<http://www.bbc.com/news/business-34849083>> acessado em 15 de janeiro de 2017.

² <<http://www.r7.com/r7/media/pdf/relatorio-lama.pdf>> acessado em 8 de fevereiro de 2017.

considerando sua capacidade de reduzir concentrações de íons de metais tóxicos para partes por bilhão em concentração e estão largamente disponíveis (SCHUMUHL, KRIEG e KEIZER, 2001).

Nos últimos anos tem havido um considerável interesse nos estudos de materiais sorventes obtidos a partir das biomassas como as pectinas, que são provenientes principalmente de resíduos de frutas (MATA et al., 2009). O emprego de biomassa como material sorvente tem se destacado devido a sua abundância, fácil disponibilidade, baixo custo e aproveitamento de subproduto industrial (FOMINA e GADD, 2014).

Os grupos carboxílicos em biopolímeros, e no caso da pectina, estão associados com as ligações com íons metálicos bivalentes e consequentemente a sua remoção do meio. Outra vantagem do uso dos biopolímeros é que apresentam diferentes grupos funcionais, e porções químicas que podem ser modificadas, aumentando consequentemente a eficiência da sorção de íons metálicos (DEANS et al., 1992). No caso da pectina, além da possibilidade da modificação química, pode haver a mudança na sequência de sua seletividade em relação aos íons bivalentes devido aos seus diferentes graus de esterificação (DRONNET et al., 1996).

A pectina pode ser modificada quimicamente como quelante, alterando os grupos presentes em sua estrutura. Os ácidos hidroxâmicos que apresentam um ou mais grupos $-C(O)NHOH$ possuem a habilidade de formar compostos de coordenação com íons metálicos, por ser um ligante bidentado formando um quelato metálico (O'BRIEN et al., 2000). Os resultados mostram o potencial dos ácidos hidroxâmicos para a extração de metais tóxicos, além da formação de compostos de coordenação estáveis com íons bivalentes e trivalentes (FARKAS et al., 2000).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais tóxicos e chumbo

Os íons metálicos ocorrem naturalmente nos minerais e nas rochas e, portanto há uma concentração específica natural nesses sistemas, esta concentração é denominada de *background* geoquímico. Desta forma, a toxicidade destes metais está relacionada diretamente com a sua concentração (ALLOWAY, 1993).

Considerados uma das maiores fontes de poluição dos solos, íons de metais como cobre, cádmio, zinco, chumbo, cromo e níquel são os principais contaminantes. Todavia os íons de cobre, zinco e cobalto desempenham um importante papel ecológico, desde que não estejam em altas concentrações (EFFRON et al., 2004). Íons de metais como o zinco e o cobre são considerados essenciais aos organismos, pois são constituintes de biomoléculas fundamentais para a realização de funções metabólicas. Porém em altas concentrações são considerados tóxicos aos organismos. Os elementos não essenciais, como por exemplo, o cádmio (II) e o chumbo (II), não apresentam nenhuma função bioquímica conhecida nos organismos (SKERVING e BERGDAHL, 2007; NORDBERG e NOGAWA, 2007).

O chumbo inorgânico é a substância tóxica mais estudada nos últimos anos (PFADENHAUER et al., 2016). Mesmo a exposição ao chumbo ter diminuído drasticamente após a proibição da sua adição à gasolina, o consumo deste metal é elevado e é utilizado principalmente em baterias, pigmentos, munição, ligas (SKERFVING e BERGDAHL, 2007). O alto emprego industrial do chumbo é devido a sua resistência à corrosão, fazendo com que seja empregado em revestimento para cabos e tubulações de indústrias (MARDONES, 2007). Estima-se que mais de 40% da massa de equipamentos eletrônicos sejam constituídos por chumbo (ZHANG et al., 2016).

Em 1920 foram observados os primeiros casos de contaminação nos Estados Unidos e Austrália devido à ingestão de tintas, contendo chumbo, por crianças (HEATH et al., 2003). Há duas maneiras pelas quais o chumbo pode estar presente no organismo: contaminação ambiental e exposição ocupacional, no qual esta última é a principal fonte de absorção excessiva de chumbo em adultos (DE CAPITANI et al., 2009)

A toxicidade por chumbo pode gerar efeitos clínicos, sutis ou até mesmo bioquímicos. Os efeitos bioquímicos incluem vários sistemas e atividades bioquímicas, no qual em crianças atinge com maior facilidade o sistema nervoso e no caso de adultos os nervos periféricos. Há estudos na literatura relacionando a exposição e toxicidade por chumbo e seus efeitos neurológicos, hematológicos, endocrinológicos, renais, sobre o crescimento, sobre a reprodução e desenvolvimento, cardiovasculares, carcinogênicos e gastrintestinais (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

Os padrões de lançamento direto no corpo receptor de efluentes de qualquer fonte poluidora segundo a resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 430/11 para chumbo é de no máximo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

2.2 Processos de sorção e biossorventes

Sorção é um termo geral usado para absorção e adsorção, no qual a absorção ocorre acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase, enquanto que a adsorção é um processo de concentração de uma substância em uma interface ou superfície. A Substância que é adsorvida é o adsorvato, e o material que adsorve é o adsorvente (ou substrato) (ATKINS e PAULA, 2007).

Em uma superfície sólida, as moléculas ou átomos podem se ligar por duas maneiras: adsorção física e adsorção química. As interações de van der Waals apesar de serem de curto alcance, são fracas. Na adsorção química há a união do adsorvato e o adsorvente por ligações químicas e apresentam uma entalpia de adsorção muito superior comparada com a da adsorção física (ATKINS e PAULA, 2007).

A energia liberada quando uma molécula (ou átomo) sofre adsorção física é da ordem de magnitude daquela da entalpia de condensação. Energias pequenas como essa, podem ser absorvidas como vibrações da estrutura da rede da superfície e dissipadas como movimento térmico, e uma molécula (ou átomo) vibrando na superfície gradualmente perderá sua energia e, portanto se adsorve num processo chamado acomodação. Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para ocasionar uma quebra de ligação, assim uma molécula que sofre adsorção física retém sua identidade, embora possa ser distorcida (ADAMSON e GAST, 1997).

As isotermas de adsorção são curvas que indicam o modo como adsorvente adsorverá o adsorvato em temperatura e pressão constantes. Os dois modelos matemáticos mais usuais, são a isoterma de Langmuir e isoterma de Freundlich (ATKINS e PAULA, 2007).

A isoterma de Langmuir é a mais simples e é baseada em três hipóteses:

- A adsorção é monomolecular;
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme e
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas.

A equação matemática que representa o modelo de Langmuir está mostrada abaixo (equação 1).

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + (Q_m \cdot C_e)} \quad (\text{equação 1})$$

onde Q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}); Q_m é a constante relacionada à energia de adsorção (L mg^{-1}); K_L é a constante de Langmuir (L g^{-1}); C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) (JALALI et al., 2002).

A isoterma de Freundlich considera uma distribuição logarítmica de sítios ativos, o que representa um tratamento válido quando considera as influências das interações entre as moléculas do adsorvato. O modelo de Freundlich está mostrado abaixo (equação 2).

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{equação 2})$$

onde Q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}); K_f é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) e C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e n é parâmetro empírico (valores de n na faixa de $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável) (JALALI et al., 2002; ATKINS e PAULA, 2007)

A adsorção é um fenômeno excelente para o tratamento de efluentes industriais, oferecendo vantagens como baixo custo, disponibilidade, rentabilidade, fácil manuseio e alta eficiência. A biossorção em soluções aquosas é um processo relativamente novo que está provando ser promissora na remoção de contaminantes de efluentes aquosos, se tornando uma alternativa potencial para as tecnologias existentes para a remoção de metais tóxicos em efluentes (DEMIRBAS, 2008).

A utilização de materiais sorventes alternativos na remoção de íons metálicos em soluções aquosas é um tema de destaque na pesquisa ambiental contemporânea. (ALI et al., 2016; MATA et al., 2010). Materiais de origem biológica, os biossorventes, apresentam a capacidade de absorver e (ou) adsorver íons metálicos presentes em soluções (GADD, 2009).

A grande parcela de substratos de origem biológica que estão sendo investigados para seu uso como biossorvente incluem a biomassa microbiana (bactérias, fungos, leveduras), resíduos industriais, resíduos naturais e produtos derivados (quitina, celulose) (FOMINA e GADD, 2014).

Diferentes espécies de plantas estão sendo estudadas como material biossorvente devido a sua superfície abundante em celulose, pectina, lignina que proporciona inúmeros sítios de ligações de íons metálicos (DEMIRBAS et al., 2008). Gupta, Kumar e Gaur, (2009)

identificaram casca de amendoim, fibra de coco, folhas de chá, folhas de mangueira, casca de arroz como ótimos materiais bioSORVENTES de íons chumbo (II).

Os mesmos autores definem a bioSORÇÃO como um processo físico-químico, estabelecido basicamente por meio da remoção de substâncias de soluções aquosas com auxílio de materiais biológicos ou de origem biológica. É uma propriedade de organismos vivos ou mortos (e seus componentes), e devido à sua simplicidade, é uma alternativa promissora na área de biotecnologia para remoção de poluentes.

A definição de bioSORÇÃO é complexa, pois inúmeros mecanismos podem contribuir para o processo global, dependendo da substância bioSORVENTE, fatores ambientais e no caso de organismos vivos inclui o fator da ausência ou presença de processos metabólicos (FOMINA e GADD, 2014). A bioSORÇÃO de íons de metais tóxicos apresenta mecanismos complexos, principalmente de troca iônica, quelação e adsorção por forças físicas (WANG e CHEN, 2006).

Existem alguns fatores físico-químicos que contribuem para o desempenho geral do processo de bioSORÇÃO em sistemas aquosos, dentre eles é possível citar a acidez do meio, a força iônica da solução, a concentração do poluente, a competição entre íons, a modificação do bioSORVENTE, a temperatura do sistema e a velocidade de agitação (GADD, 2009).

O emprego de bioSORVENTES tem se destacado devido à sua diversidade e algumas de suas características, tais como: alta seletividade para íons metálicos e suas diferentes formas químicas, capacidade de sorção semelhante à de materiais sintéticos e sua abundância (FOMINA e GADD, 2014). Modificações químicas em biomassas como esterificação de grupos carboxílicos e fosfatos, aminometilação, hidrólise de grupos carboxílicos estão sendo utilizados para melhorar a eficiência como bioSORVENTES (DEMIRBAS, 2008).

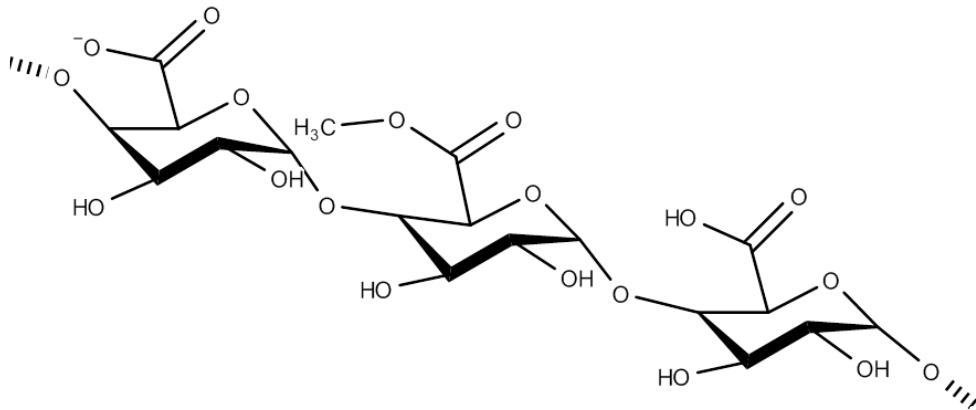
2.3 Pectina

A pectina é um polissacarídeo complexo, componente principal da parede celular primária de células de vegetais, que contribui para a adesão intracelular e para a resistência mecânica da lamela média, comportando-se como um gel estabilizante (WALTER, 1991).

A pectina é formada por resíduos de polímeros lineares do ácido α -D-galacturônico unidos por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$, tais polímeros são interrompidos por resíduos de α -

L-ramnose em ligações $\alpha(1\rightarrow2)$ (Figura 1). Todavia, há outros fragmentos que podem fazer parte destas cadeias laterais, por exemplo, a D-galactose, a L-arabinose e D-xilose (FERTONANI, 2009).

Figura 1. Estrutura da cadeia de pectina



Este polímero apresenta diversas estruturas e podem ser extremamente distintas entre as plantas, entre os tecidos vegetais e até mesmo numa mesma parede celular. Sua composição altera devido à fonte, às condições de extração e aos fatores ambientais (IGLESIAS e LOZANO 2004).

Além disso, a pectina apresenta diferentes graus de esterificação (GE). O GE da pectina é o responsável direto da sua capacidade de retenção de água ou grau de intumescimento. As pectinas são comercialmente classificadas como sendo de alto GE quando seus grupos esterificados são em número superior a 50% dos grupos carboxílicos e de baixo GE na situação inversa (BRANDÃO e ANDRADE 1999).

As pectinas de alto GE apresentam predominantemente interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio e forças hidrofóbicas. A gelificação é normalmente observada sob valores de pH inferiores a 3,5 e na presença de altas concentrações de açúcares (WALKESTRÖM et al., 2003).

O meio ácido provoca a protonação dos grupos carboxilatos, diminuindo a repulsão eletrostática entre as cadeias e aumenta a formação de ligações de hidrogênio, enquanto que a adição de açúcares diminui a atividade de água, aumentando as interações hidrofóbicas entre os grupos de éster metílicos, enquanto que géis provenientes de pectinas com alto GE dissolvem-se rapidamente em água e tem uma consistência menos firme (DUMITRIU, 2004).

Todavia, as pectinas de baixo GE podem formar géis estáveis e termorreversíveis, e cobrem ampla faixa de valores de pH, variando de 2,8 a 6,0. (IGLESIAS AND LOZANO, 2004). As pectinas com baixo GE são sensíveis também à gelificação com cátions bivalentes (HAREL et al., 1998).

Cascas de frutas cítricas rica em pectina de baixo GE foram utilizadas para biossorção de íons chumbo (II) e verificaram que os grupos ácidos carboxílicos presentes na estrutura da pectina que foram participantes ativos na ligação com o íon chumbo (II) (BALARIA e SCHIWER, 2008).

A adsorção de íons Pb (II) a partir de solução aquosa de diferentes compostos de pectina foram estudadas por Khotimchenko, Kovalev e Khotimchenko (2007) em um sistema de sorção por lotes e observaram que a maior taxa de sorção do íon Pb (II) ocorreu com a utilização de pectinas de baixo grau de esterificação. Consequentemente a pectina pode ser considerada um material para sorção e remoção de íons Pb (II) provenientes de águas residuais.

Segundo Kartel, Kupchik e Veisov (1999) a sequência de afinidade da pectina íons bivalentes é $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. Porém, a afinidade pelo Ni^{2+} foi superior comparada com Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} e Zn^{2+} em casca de laranja, segundo Annadurai et al., (2003). Por outro lado, pectina oriunda de maçã apresentou maior afinidade com Co^{2+} (JUMLE et al., 2002) e a pectina extraída de beterraba elevada afinidade por íons Pb^{2+} e Cu^{2+} (REDDAD et al., 2002). Estudos realizados por Ma et al., (2014) mostra uma afinidade considerável de pectinas de beterraba com Hg^{2+} , além de mostrar que o pH é um parâmetro físico-químico relevante para os resultados obtidos.

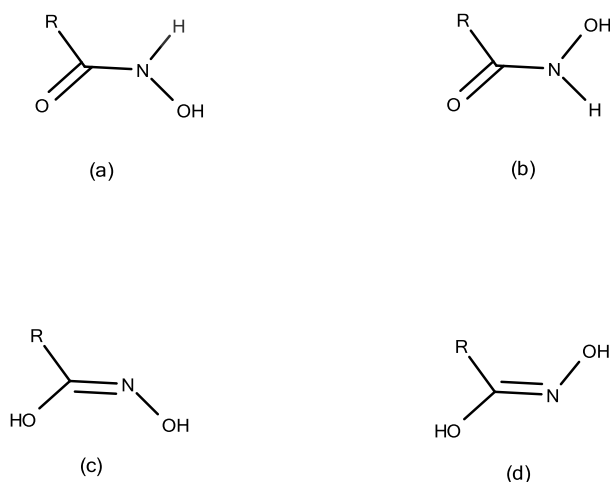
Estudos mostraram que as interações dos íons bivalentes com pectina são alteradas devido suas diferentes estruturas e graus de esterificações. Neste trabalho a pectina foi o biopolímero estudado como biossorvente para íons chumbo (II), devido principalmente por sua estrutura apresentar grupos carboxílicos, que são responsáveis por estas interações (AROUA, ZUKI e SULAIMAN, 2007).

2.4 Ácido hidroxâmico

Os ácidos hidroxâmicos apresentam um ou mais grupos hidroxamatos e podem ionizar-se pelo nitrogênio ou pelo oxigênio, sendo que uma vez ionizados apresentam-se na

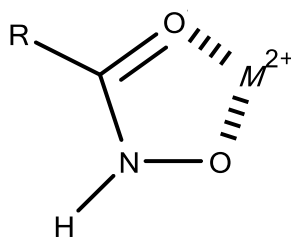
forma ceto ou iminol, configuração E ou Z (Figura 2). Estudos sugeriram que a forma ceto é mais estável em solventes polares, enquanto que a forma imino em solventes apolares (KURZAK, KOZLOWSKI e FARKAS, 1992).

Figura 2. Formas tautométrica do ácido hidroxâmico, (a) forma Z-ceto; (b) forma E-ceto; (c) forma Z-imitol e (d) forma E-imitol.



Os ácidos mono-hidroxâmicos após a desprotonação atuam tanto como ligantes monodentados, quanto bidentados, formando complexos com uma variedade de íons metálicos por meio da coordenação de dois átomos de oxigênio do grupo -C(O)NHO- , com a formação de um anel quelante de cinco membros (Figura 3). A formação de anéis de quatro membros, através da coordenação dos átomos de oxigênio e de nitrogênio do grupo hidroxâmico também é possível, porém menos favorecida (DESSI et al., 1992).

Figura 3. Estrutura do complexo do ácido hidroxâmico com metal bivalente.



A grande afinidade dos ácidos hidroxâmicos com metais trivalentes (principalmente o Fe^{3+}) é devido à sua alta constante de afinidade (KURZAK, KOZLOWSKI e FARKAS, 1992). Compostos de coordenação de metais com ácidos hidroxâmicos são amplamente

difundidos em toda tabela periódica e a maioria foram caracterizados por meio de cristalografia de raio-X (CODD, 2008).

Segundo a mesma autora, compostos de coordenação homoléptico (única espécie de ligante) de ácidos mono-hidroxâmicos com Fe^{3+} ; Cr^{3+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} ; B^{3+} foram caracterizados por meio de determinação de comprimento de ligação (Å). Composto de coordenação heteroléptico (ligante de espécie diferente) de ácidos mono-hidroxâmicos com V^{5+} , Co^{2+} ; Ni^{2+} , Zn^{2+} , Os^{3+} , Pt^{2+} também foram caracterizados por meio de comprimento de ligação (Å).

Estudos realizados por Rahman et al., (2017) mostram que ao inserir grupos de ácidos hidroxâmicos em polímero a base de celulose houve uma excelente capacidade de adsorção para íons de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} e devido sua taxa rápida de equilíbrio, utilizou-se a técnica de coluna para os estudos de extração dos metais.

Alguns polímeros como poliacrilonitrila (SAEED et al., 2008), poliacrilamida (HASSAN et al., 2001) foram modificados com adição de grupos de ácidos hidroxâmicos e melhorando consideravelmente a sua capacidade de adsorção de alguns metais. Zhao et al., (2014) sintetizou um derivado hidroxâmico de poliacrilamina e observaram alta capacidade de adsorção para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} . Satpati et al., (2014) sintetizaram um derivado hidroxâmico de acrilamina e observaram um aumento na capacidade de sorção de íons urânio em solução.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo do projeto foi a modificação da pectina comercial, originando um derivado de ácido hidroxâmico e a sua posterior caracterização por diferentes técnicas. Posteriormente, um estudo comparativo da interação destes materiais com o íon chumbo (II) foi realizado para avaliação da taxa de sorção.

3.2 Objetivos específicos

1. Síntese do ácido pectino-hidroxâmico;

2. Caracterização dos materiais (pectina hidroxâmica e pectina comercial) por meio das técnicas de espectrofotometria de absorção no infravermelho, titulação para determinação de grau de esterificação e pK_a , estudo de interação com água com teste de adsorção, análises térmicas e análise elementar;
3. Comparação dos resultados de caracterização da pectina hidroxâmica e comercial obtidos e
4. Estudo de sorção da pectina comercial e pectina hidroxâmica com íon de chumbo (II).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Limpeza das vidrarias

As vidrarias que estiveram em contato com as amostras durante os experimentos foram previamente descontaminados e desmineralizados em banhos 10% (v/v) ácido nítrico durante 24 horas. Após este período, estes mesmos materiais foram lavados com água deionizada purificada em sistema Milli-Q® (18.2 Ω cm, Millipore, EUA).

4.1.2 Pectina Comercial e Pectina Hidroxâmica

Todo o trabalho foi desenvolvido utilizando como material de partida a pectina comercial extraída de frutas cítricas da marca Vetec Química Fina, lote: 1002960, código: 00129.08. Para a caracterização e estudo de sorção de íons chumbo (II) foi utilizado pectina hidroxâmica com síntese de 24 horas.

4.1.3 Filmes de pectina

Alguns dos procedimentos descritos posteriormente foram realizados com filmes de pectina (comercial e hidroxâmico). Estes filmes foram obtidos a partir da secagem em 50 °C por 48 horas a partir de uma solução 35 g L⁻¹.

4.1.4 Remoção da umidade da pectina comercial

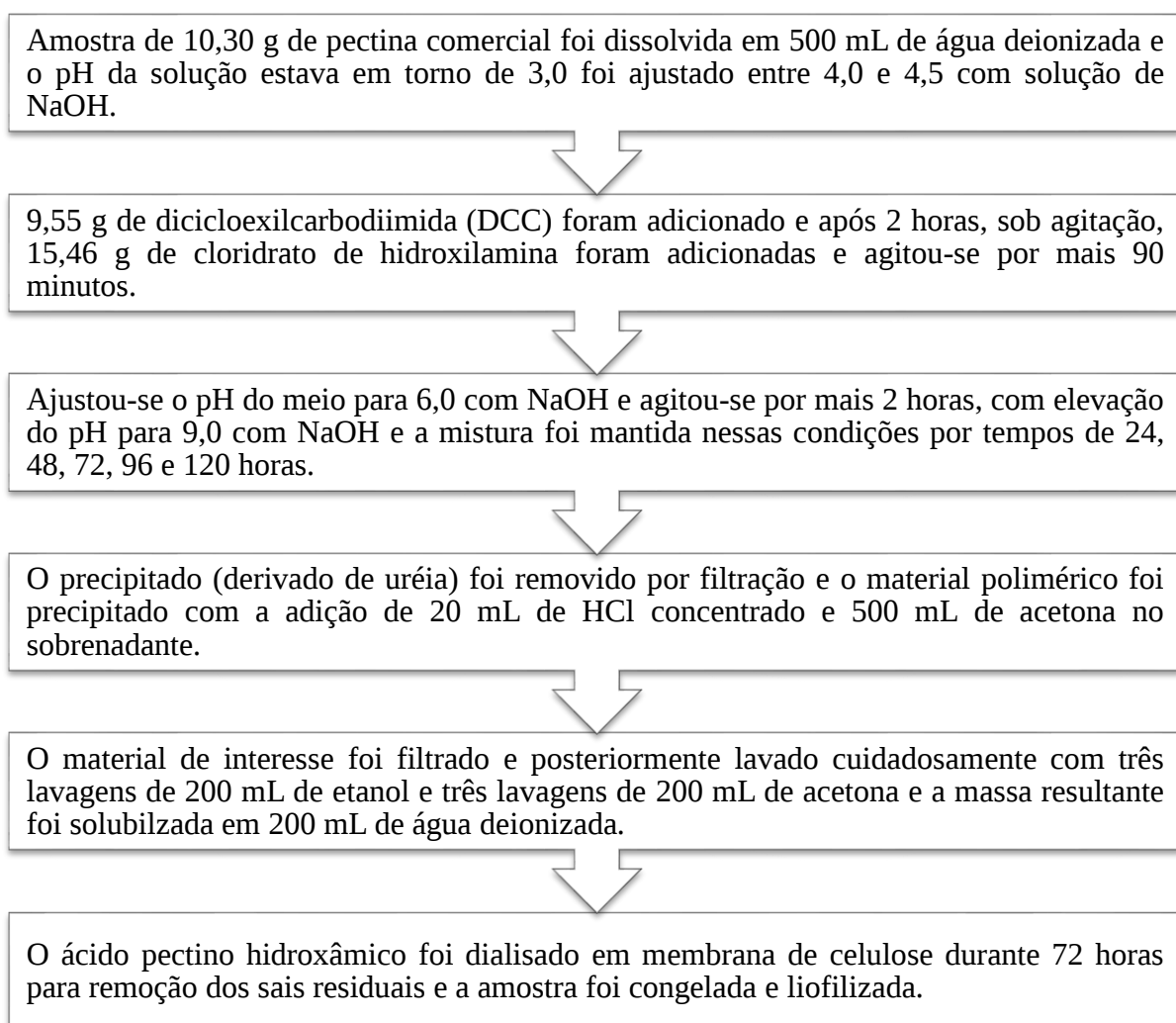
Toda amostra de pectina comercial antes de ser manipulada em qualquer procedimento deste trabalho foi submetida à secagem em estufa a vácuo em 50°C até massa observada constante.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese do derivado hidroxâmico

A produção do derivado hidroxâmico da pectina foi realizada de acordo com Raut et al., (2013) com algumas modificações (Figura 4)

Figura 4. Procedimento realizado para a síntese da pectina hidroxâmica.



4.2.2 Espectrofotometria de Infravermelho

A técnica de espectrofotometria na região do infravermelho tem como objetivo auxiliar na identificação dos grupos químicos (SOLOMONS e FRYHLE, 2009). Esta técnica permitiu também avaliar o grau de esterificação da pectina comercial, considerando as alturas das bandas de absorção correspondentes às bandas em 1740 cm^{-1} (grupos carboxílicos esterificados) e 1640 cm^{-1} (grupos carboxílicos não esterificados), de acordo com a equação 3.

$$GE(\%) = 100 \frac{(ACOOR)}{(ACOOR + ACOOH)} \quad (\text{equação 3})$$

onde $GE(\%)$ é o grau de esterificação em porcentagem; ACOOR é a intensidade do pico correspondente aos grupos carboxílicos esterificados e ACOOH corresponde à área dos grupos carboxílicos não esterificados (MONSOOR, KALAPATHY e PROCTOR, 2001)

Os espectros de infravermelho dos filmes poliméricos da pectina comercial e hidroxâmica foram obtidos em do equipamento Perkin-Elmer, modelo Spectrum Two, com resolução de 4 cm^{-1} , com a média da acumulação de 30 varreduras, com espectrogramas obtidos por refletância total atenuada (ATR) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.3 Titulação para determinação do grau de esterificação

Para a validação da técnica citada anteriormente para a determinação do grau de esterificação da pectina, foi realizada a titulação de uma solução do pectina comercial. A técnica de titulação utilizada foi a mesma de Ortiz et al., (2014) com algumas modificações. Numa primeira etapa, preparou-se uma solução com 100 mg de pectina comercial dissolvidas em 20 mL de água deionizada em temperatura ambiente, que foi titulada com solução padronizada de $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH (V_1) usando como indicador a fenolftaleína. Numa segunda etapa, à mesma solução adicionou-se 10 mL de solução padronizada de $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e a solução permaneceu sob agitação por 2 horas para hidrólise dos grupos esterificados. Após este período, adicionou-se 10 mL de solução padronizada de $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de HCl para neutralização. Em seguida a solução resultante foi titulada com NaOH

padronizado de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (V_2). Para a determinação do grau de esterificação da pectina foi utilizada a equação 4:

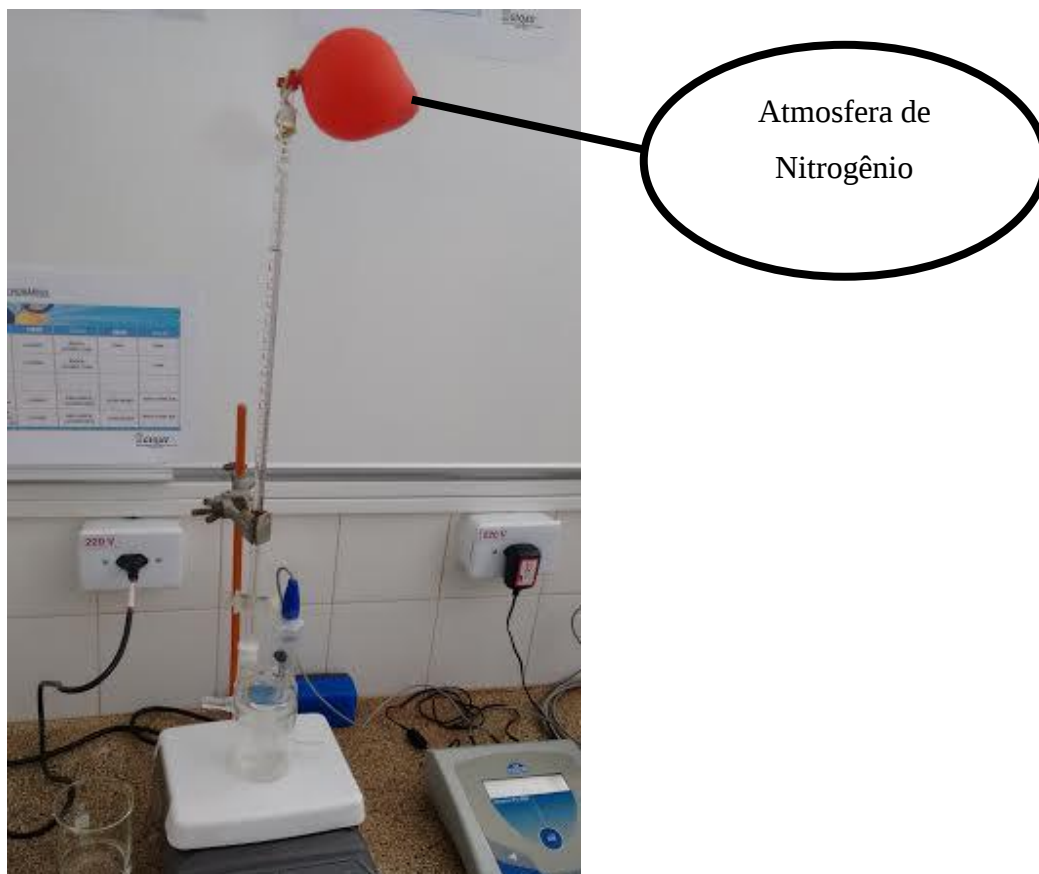
$$GE(\%) = 100 \frac{V_2}{(V_1 + V_2)} \quad (\text{equação 4})$$

onde $GE(\%)$ é o grau de esterificação da pectina, V_1 é o volume total (mL) de NaOH consumido na titulação inicial e V_2 é o volume total (mL) de NaOH utilizado na titulação final.

4.2.4 Titulação potenciométrica para a determinação do pK_a da pectina comercial

Uma solução com 0,1 g de material polimérico em 45,0 mL de água deionizada foi descarbonatada e em seguida titulada em sistema fechado sob atmosfera de nitrogênio, com acompanhamento por monitoramento do valor do pH com pHmetro da solução (Figura 5).

Figura 5. Sistema utilizado na titulação potenciométrica para a pectina comercial.



Mediu-se o valor do pH inicial da solução e sucessivamente a cada 0,25 mL adicionando solução de NaOH padronizada de 0,01 mol L⁻¹. Foi realizado o ajuste dos dados.

4.2.5 Estudo de interação da pectina e seu derivado com água

Filmes de pectina (ambos os materiais) foram previamente colocados na estufa à 105°C por 45 minutos. Em seguida, os filmes poliméricos foram pesados (M₁) e pendurados em dessecadores com umidade controlada por solução saturada de cloreto de sódio (simulação de uma atmosfera com 75% de umidade). Nos tempos de 1; 2; 3 4; 6; 22; 32; 48 e 96 horas de exposição à umidade artificial, os filmes foram aferidos quanto à sua massa (M₂). O cálculo para a taxa de adsorção (TA) está mostrado abaixo (equação 5) (BIGUCCI et al., 2008).

$$TA(\%) = \frac{(M_2 - M_1)}{M_2} \quad \text{(equação 5)}$$

4.2.6 Cinética de intumescimento

Filmes de pectina (ambos os materiais) foram previamente colocados na estufa à 105°C por 45 minutos. Em seguida, os filmes poliméricos foram pesados e colocados em béqueres contendo água e pesados em diferentes intervalos de tempo.

4.2.7 Análises Térmicas

As análises térmicas da pectina (comercial e hidroxâmica) foram realizadas através da termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g) da pectina comercial e do derivado de pectina foi efetuada utilizando um calorímetro exploratório diferencial (DSC Q100/ TA Instruments®) e os cálculos segundo Nakamura et al., 1995. Cerca de 3 mg de amostra foram submetidas ao seguinte procedimento: as amostras foram primeiramente resfriadas até -70°C à 30°C min⁻¹, e então aquecida de -70°C a 140°C utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio.

A estabilidade térmica das amostras de pectina foi analisada por TG (TGA-500-TA Instruments®, Brussels, Belgium), utilizando cerca de 5,0 mg de amostra sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de nitrogênio de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). As amostras foram aquecidas de 35°C a 500°C , a $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.2.8 Análise Elementar (CNH)

A análise química para avaliação da composição elementar (carbono, nitrogênio e hidrogênio) das amostras de pectina comercial e hidroxâmica foi realizada em analisador elementar da Perkin-Elmer modelo 2400 (Perkin-Elmer®, UK) com o objetivo de confirmar a modificação química e determinar o grau de substituição do derivado de pectina. A quantidade de amostra utilizada foi em torno de 2 mg e foram realizadas medidas em triplicata.

4.2.9 Estudo de sorção do íon chumbo (II) com pectina comercial e hidroxâmica

Para o estudo de sorção de íon chumbo (II) com pectina comercial e hidroxâmica, 7 mL de solução de íon chumbo (II) 5, 10, 15 e 20 mg L^{-1} (preparadas a partir da diluição de solução estoque 1000 mg L^{-1}) reagiu com 0,14 g de pectina (comercial e hidroxâmica) por 50 minutos em agitação constante. Os experimentos foram realizados em triplicatas para ambos os materiais poliméricos. Posteriormente, o sobrenadante e o gel formado devido a interação da pectina (comercial e hidroxâmica) com o íon chumbo (II) foram separados.

Para as análises da concentração de íon chumbo (II), utilizou-se o sobrenadante resultante dos ensaios. Para essas análises, utilizou-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS). O espectrômetro utilizado foi modelo 50B da Varian®, empregando a chama de ar/acetileno. Foram realizadas 3 leituras (*readings*) e 3 replicatas, com tempo de espera de 5,0 segundos. Os parâmetros instrumentais empregados para a determinação de chumbo foram comprimento de onda de 283 nm e corrente elétrica da lâmpada de cátodo oco de 5 mA.

A análise quantitativa utilizando a técnica de FAAS exige a construção de uma curva analítica, esta que será a referência para a conversão das absorbâncias registradas nas análises das amostras em concentração do analito desejado. As curvas analíticas foram construídas

com concentrações crescentes das soluções de referência. Para a análise foi necessária a construção da curva analítica de íon chumbo (II), no qual as concentrações variaram entre 0,5 - 25 mg L⁻¹, obtidas por meio de diluição da solução estoque 1000 mg L⁻¹ em meio ácido de HNO₃ 1% (v/v). Para o cálculo de Taxa de Sorção (TS) da pectina comercial e hidroxâmica utilizou-se a equação 6 (BRASIL et al., 2006).

$$TS(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (\text{equação 6})$$

Onde C_i é a concentração inicial da solução de íon chumbo (II) e C_f é a concentração de íon chumbo (II) do sobrenadante.

Para a garantia de análises com resultados satisfatórios, neste trabalho foram utilizados os parâmetros de linearidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). A linearidade foi avaliada por meio do coeficiente de correlação (R) do gráfico analítico. As equações utilizadas para os métodos de LD e LQ estão mostradas abaixo (equação 7 e 8).

$$LD = 3 \frac{S_b}{b} \quad (\text{equação 7})$$

onde S_b é o desvio padrão de 10 medidas da absorbância do branco e b é o coeficiente angular da reta.

$$LQ = 10 \frac{S_b}{b} \quad (\text{equação 8})$$

onde S_b é o desvio padrão de 10 medidas da absorbância do branco e b é o coeficiente angular da reta.

Aplicou-se um tratamento estatístico nos valores de TS (%) de íon chumbo (II) determinados nos estudos da pectina comercial e seu derivado utilizando Teste-t de student: duas amostras presumindo variâncias equivalentes. Valores de p < 0,05 foram considerados estatisticamente significativos. A análise estatística foi executada utilizando a ferramenta Microsoft Excel® 2010.

4.3 Destino dos resíduos gerados no desenvolvimento do projeto

Uma das metas deste projeto é o descarte correto dos resíduos gerados durante seu desenvolvimento. Os resíduos gerados foram armazenados em recipientes apropriados, identificados e destinados ao entreposto de armazenagem de resíduos do IBILCE, para que os mesmos possam receber posteriormente o tratamento adequado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do derivado hidroxâmico

As dialquilcarbodiimidas ($R-N=C=N-R$), tal como o DCC, são reagentes seletivos e específicos para a síntese de amidas. Os grupos de ácidos carboxílicos livres são ótimos para modificação química utilizando esse reagente (SOLOMONS e FRYHLE 2009).

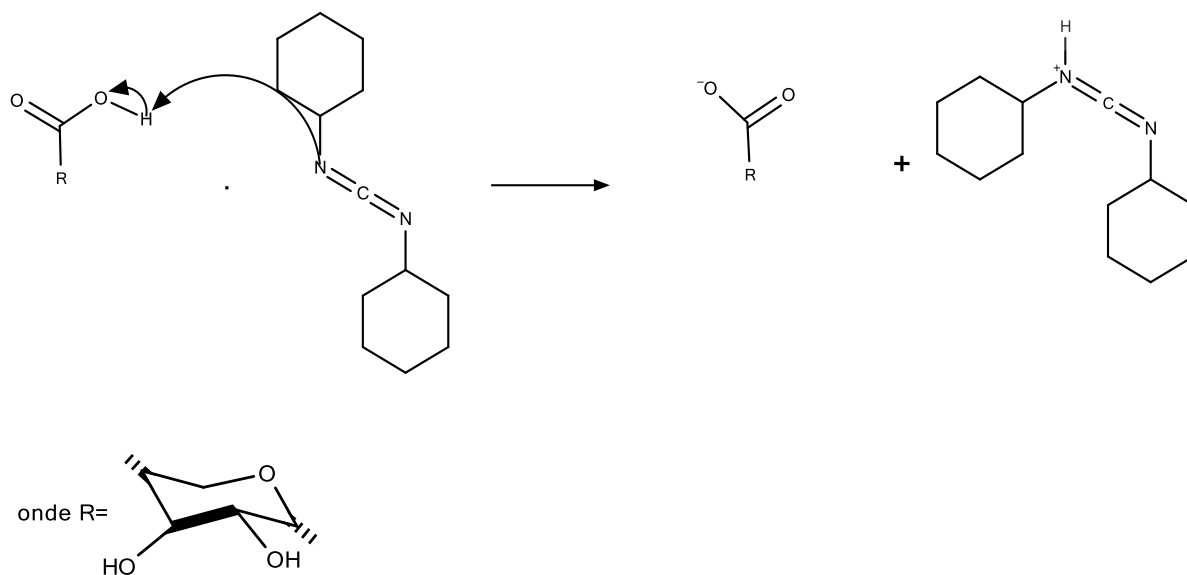
A reação de conjugação, ou seja, de fixação de um grupo substituinte, foi realizada com uma quantidade teoricamente calculada de DCC e de hidroxilamina (Figura 6). Foi considerado que a pectina comercial era composta apenas de resíduos de ácido α -D-galacturônico não esterificados para os cálculos de proporção dos reagentes.

Para os cálculos da quantidade teórica de DCC, utilizou a relação 5 g de pectina comercial para cada 4,65 g de DCC e para os cálculos de hidroxilamina foi considerado 5 g de pectina comercial para cada 7,51 g de hidroxilamina. A relação de proporção de pectina comercial e DCC foi a mesma utilizada por Raut et al. (2013), enquanto que a proporção de pectina comercial e hidroxilamina foi utilizada uma massa maior de hidroxilamina, uma massa em excesso favorece o deslocamento do equilíbrio para a formação do derivado.

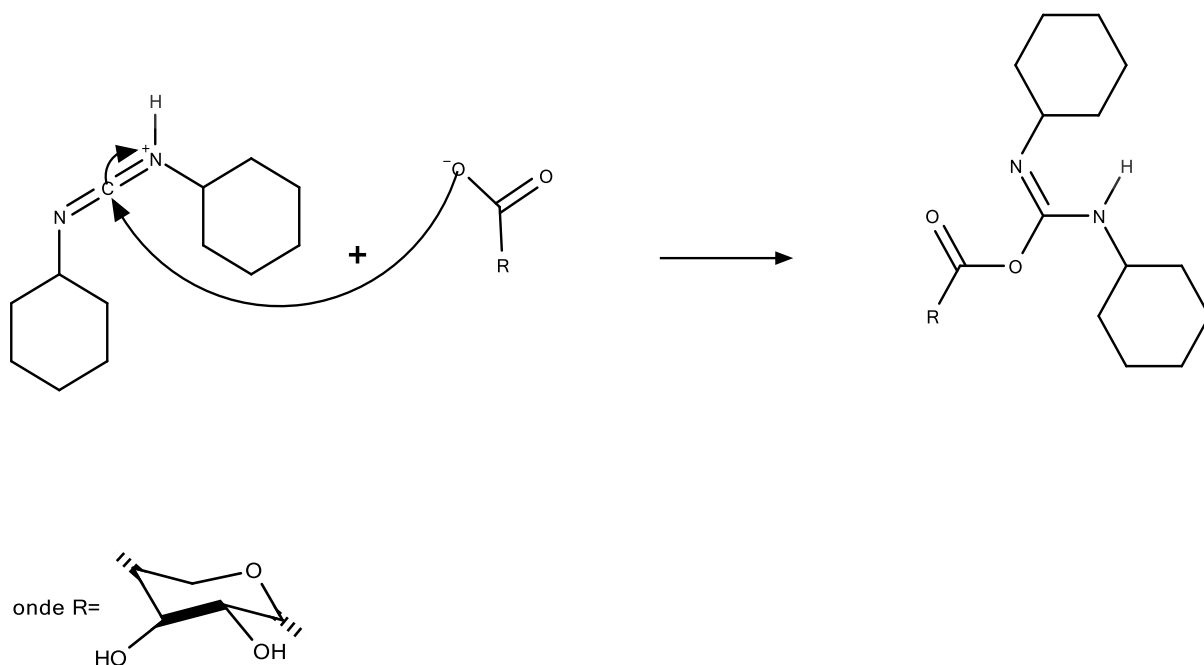
Segundo (MATA et al., 2009) o valor do pK_a da pectina é citado dentro da faixa de 3,6 à 4,5; e foi determinado neste trabalho como 4,4 o que significa que aproximadamente 50% dos grupos ácidos carboxílicos estão em sua forma protonada e outros 50% desprotonados na condição de pH empregada no início da síntese.

A desprotonação do ácido carboxílico pelo DCC tem como objetivo a ativação dos grupos de ácidos carboxílicos presentes na estrutura da pectina comercial. Foi utilizada uma condição levemente ácida para aumentar a reatividade do DCC por meio da protonação dos nitrogênios dos grupos iminas.

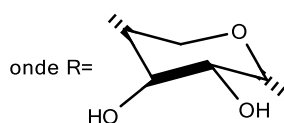
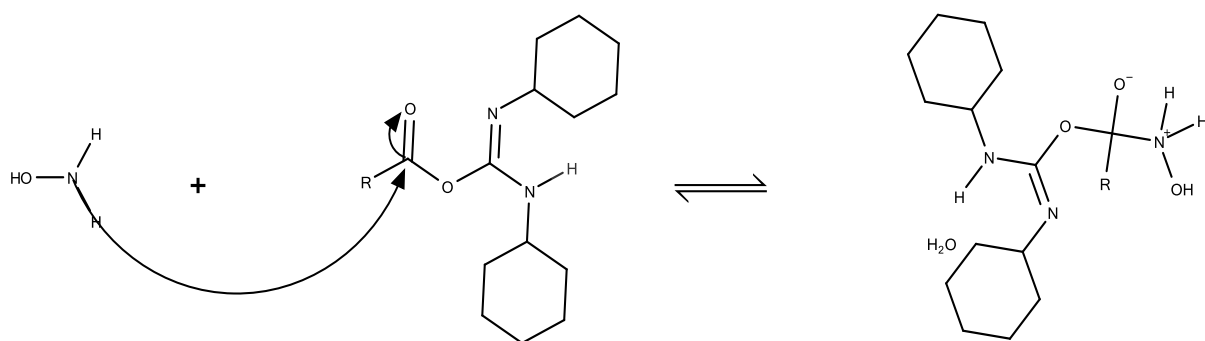
Figura 6. Conversão de ácidos carboxílicos em ácidos hidroxâmicos usando DCC como agente acoplante.



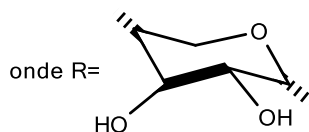
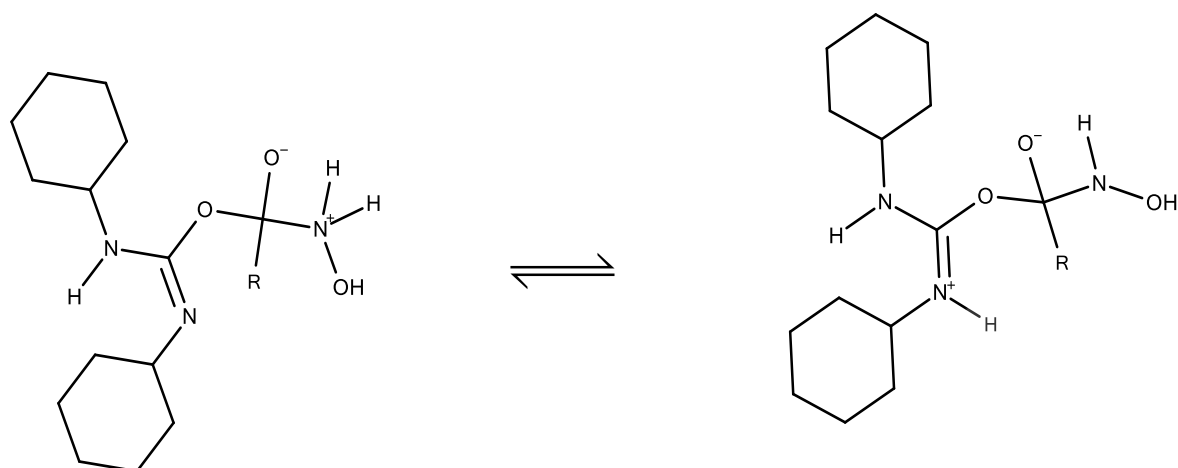
Ataque nucleofílico pelo carboxilato formando uma nova estrutura para uma nova etapa da reação.



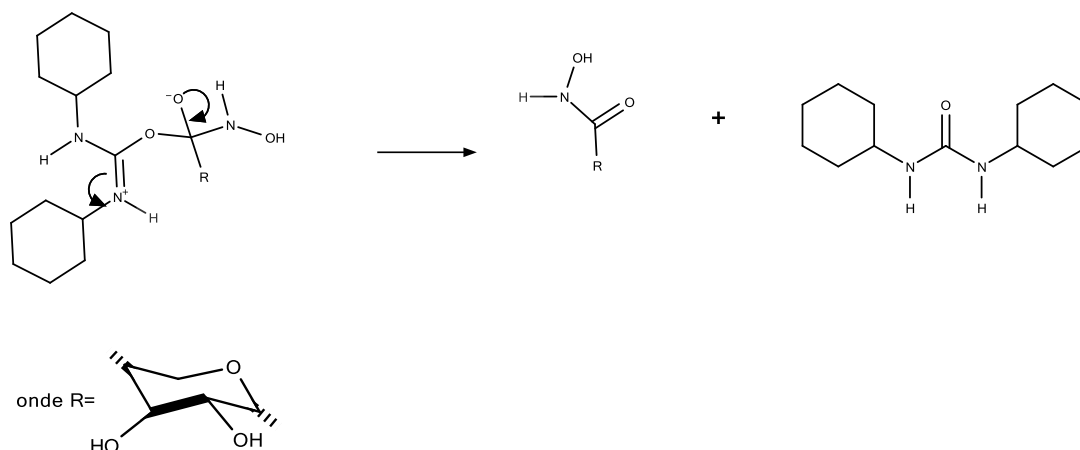
Ataque nucleofílico pela amina, no qual o cloridrato de hidroxilamina foi adicionado em excesso para deslocar o equilíbrio da reação para o favorecimento da formação de produto.



Transferência de prótons.



Para a remoção dos grupos e formação do produto o pH do meio reacional foi ajustado para 9,0 para a liberação completa do nucleófilo a partir do sal cloridrato. O derivado de uréia formado é separado devido a sua baixa solubilidade. A mistura de reação foi neutralizada com HCl concentrado, convertendo os ânions carboxilatos em ácido carboxílico, reduzindo assim sua solubilidade e finalizando a reação.



5.2 Caracterização dos materiais poliméricos

Com a técnica de CHN foi possível determinar a porcentagem de nitrogênio presente no derivado hidroxâmico e consequentemente a determinação do grau de substituição. O grau de substituição obtido a partir da síntese do derivado caracterizado foi de 18,05%. Foi realizada a análise elementar dos derivados hidroxâmicos com diferentes tempos de síntese (24 h, 48 h, 72 h e 96 h) e os resultados estão representados na tabela 1.

Tabela 1. Porcentagem de Nitrogênio presente nos derivados hidroxâmicos sintetizados em diferentes tempos de síntese.

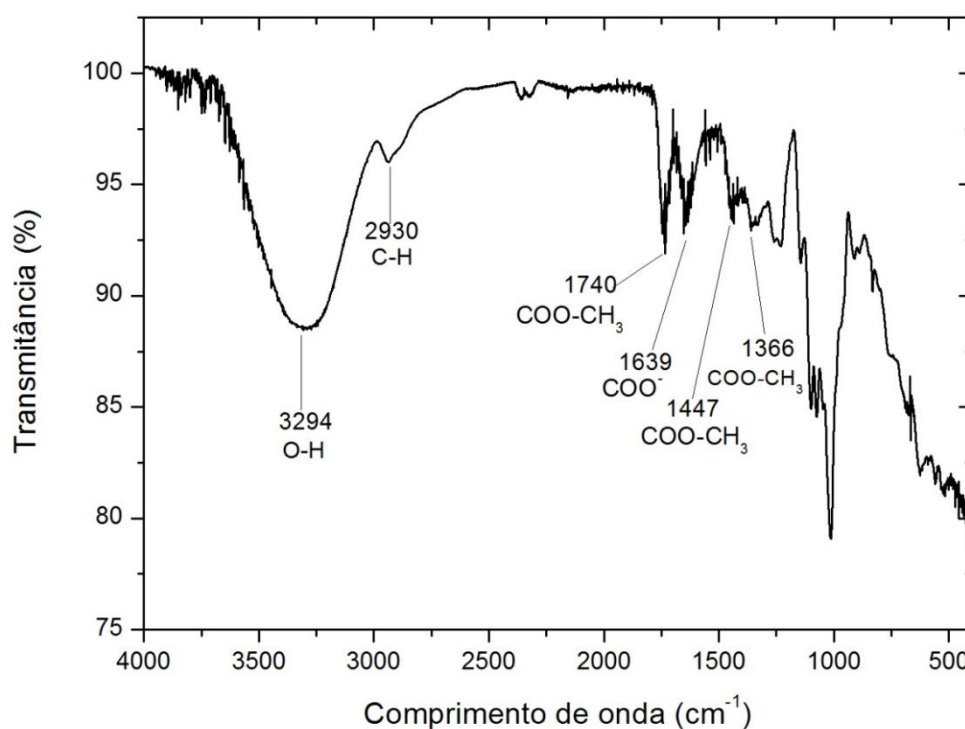
Amostra	Tempo (horas)	N (%)
1	24	18,05
2	48	19,38
3	72	9,91
4	96	11,98
5	120	8,28

Os resultados apresentados mostram que após 48 horas de síntese, há uma diminuição da porcentagem de nitrogênio presente no derivado, indicando uma diminuição no grau de substituição. Esse decaimento é devido à hidrólise, pois o pH do meio está elevado (em torno

de 9,0) O material caracterizado e o que foi usado para o estudo de sorção de íon chumbo (II) foi com 24 horas de síntese, pois a diferença do grau de substituição para o material de 48 horas de síntese não foi relevante, principalmente considerando o risco de ter a cadeia hidrolisada.

Por meio do espectro de infravermelho (Figura 7) foi possível inferir sobre os grupos funcionais presentes na estrutura da pectina. Segundo Sinitsya et al., (2000) o espectro da pectina apresenta quatro regiões características em: 3600 a 2500 cm^{-1} , 2500 a 1550 cm^{-1} , 1500 a 900 cm^{-1} e abaixo de 900 cm^{-1} (região denominada “impressão digital”, que é característica de cada polissacarídeo).

Figura 7. Espectro de infravermelho de amostra de filme de pectina comercial na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .



Na primeira região, observou-se uma deformação axial de O-H intensa e muito larga na região de 3500 a 3000 cm^{-1} . Essa deformação é devido à formação de dímeros dos grupamentos de ácidos carboxílicos presentes na estrutura da pectina (SYNYTSYA et al., 2003). Nesta região, foi identificada também uma banda na região de 2930 cm^{-1} que é referente à deformação axial C-H dos grupos CH₂ e CH₃, como foi observado também por Panchev et al., (2010).

Na segunda região, há as bandas de absorção dos grupos carboxílicos, estes característicos da pectina. A banda em 1740 cm^{-1} corresponde a banda dos grupos carboxílicos esterificados e a banda em 1649 cm^{-1} é atribuída à deformação assimétrica do grupo COO^- (SYNYTSYA et al., 2003; PANCHEV et al., 2010)

Na terceira região encontram-se duas bandas de absorção em 1447 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} estas bandas correspondem às deformações internas grupo éster, porém deformação assimétrica e simétrica respectivamente, tal comportamento foi verificado por Pachev et al., (2010).

O grau de esterificação (GE) da pectina comercial foi determinado por meio de infravermelho. De acordo com a equação 1, ACOO^- e ACOOH correspondem às bandas de absorção em 1740 cm^{-1} (92,12%) e 1639 cm^{-1} (93,14%) respectivamente. Como os dados foram obtidos em transmitância, foi necessário a conversão de transmitância em absorbância (equação 9).

$$A = -\log \frac{1}{T} \quad (\text{equação 9})$$

Onde A é a absorbância e T é a transmitância corresponde à banda. Portanto:

$$\text{GE}(\%) = 49,9 \%$$

Analisando os espectros de infravermelho da pectina hidroxâmica (Figura 8 e 9) em comparação com a pectina comercial, o derivado apresentou duas novas bandas de absorção. Estas bandas estão associadas ao ácido hidroxâmico e grupo amida em 1646 cm^{-1} para C=O e 1548 cm^{-1} para N-H , respectivamente (RHA et al., 2011).

Figura 8. Espectro de infravermelho de amostra de filme de pectina hidroxâmica na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

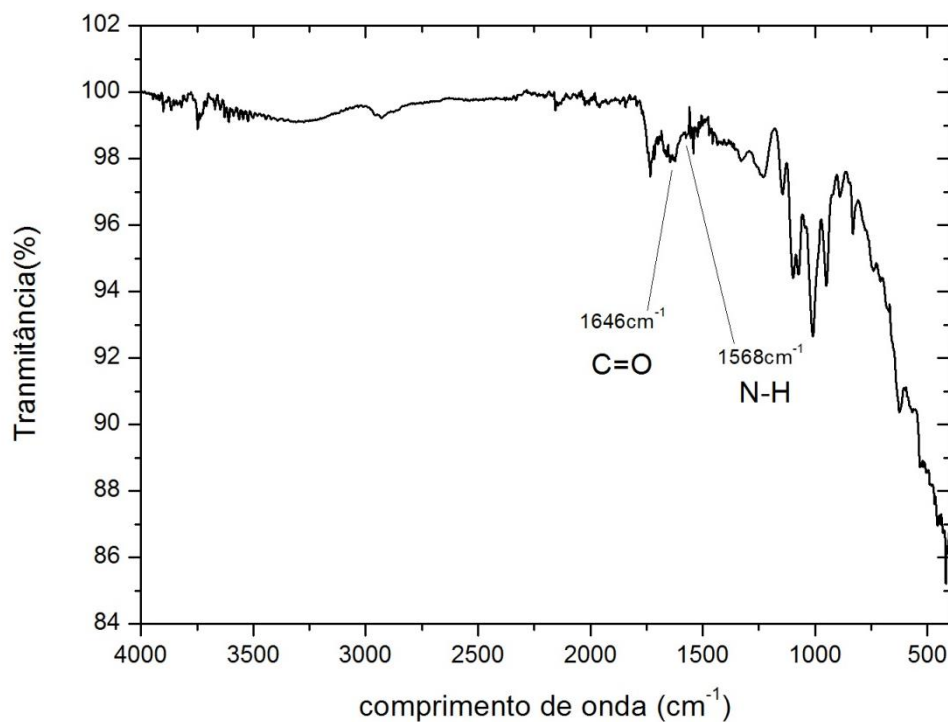
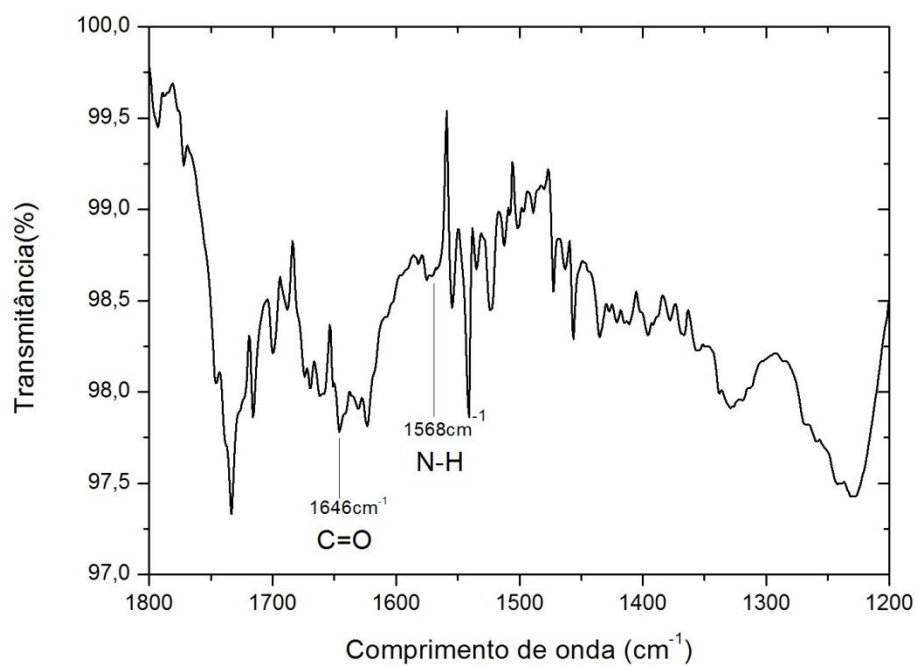


Figura 9. Espectro de infravermelho de amostra de filme de pectina hidroxâmica na região de 1800 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} .



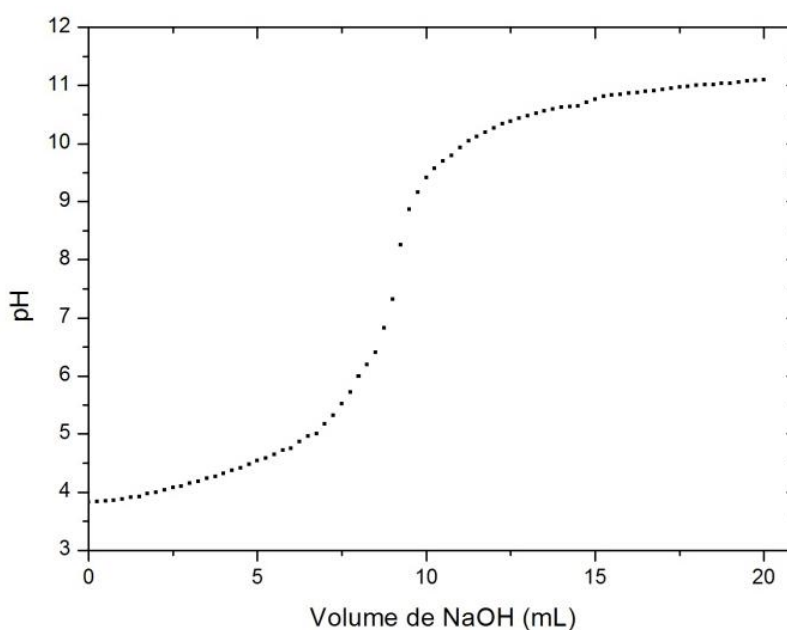
O resultado obtido na titulação para a determinação do GE da pectina comercial foi de $51,5 \% \pm 0,18$ ($n=3$). Para estudos com pectina de alto GE com íons de metais bivalentes e tetravalentes, utiliza-se pectinas com grau de esterificação superior à 65 % (BALARIA e SCHIWER, 2008; KHOTIMCHENKO, KOVALEV e KNOTIMCHENKO, 2007; AROUA, ZUKI e SULAIMAN, 2007). Em vista disso, pode-se considerar que a pectina comercial deste trabalho possui GE baixo.

O objetivo da titulação foi oferecer uma confiabilidade na determinação do grau de esterificação por infravermelho. Kyomugasho et al., (2015), realizaram uma análise de regressão linear entre o GE determinado por espectrofotometria de infravermelho e GE determinado por titulação e obtiveram um R igual à 0,962. A técnica de espectrofotometria de infravermelho para a determinação do GE da pectina apresenta vantagens consideráveis em comparação à titulação como simplicidade, praticidade e velocidade.

O grau de esterificação é uma característica relevante para este trabalho, pois quanto menor o grau de esterificação, maior a probabilidade de substituição dos grupos carboxílicos pelos grupos hidroxâmicos da síntese do derivado.

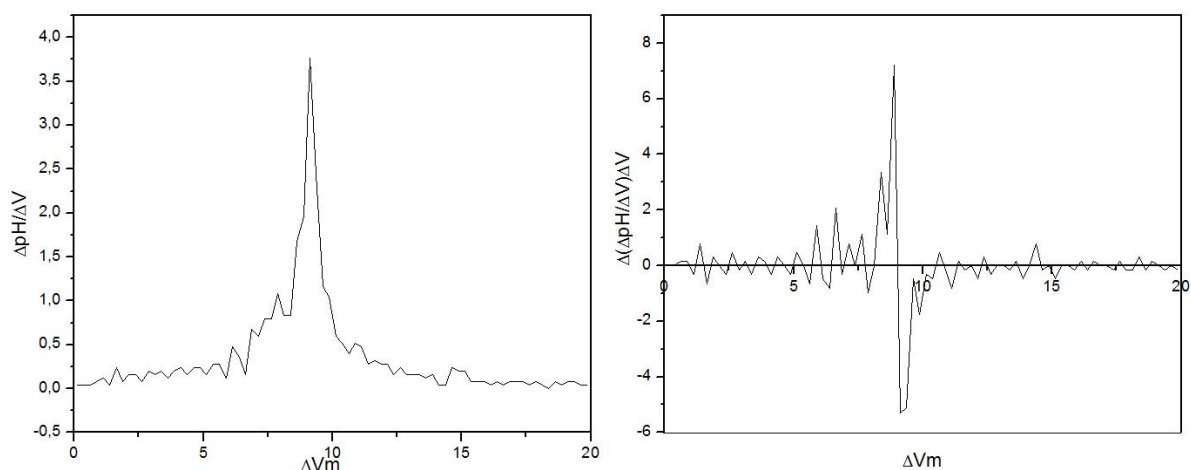
A determinação do pK_a da pectina comercial foi realizada por meio da titulação potenciométrica e a curva de titulação está representada abaixo (Figura 10).

Figura 10. Curva de titulação potenciométrica da pectina comercial.



Com o cálculo da primeira derivada e da segunda derivada da curva da figura 10, foi possível a determinação do pK_a da pectina comercial (Figura 11).

Figura 11. Curvas da primeira e segunda derivada referente à curva de titulação potenciométrica da pectina comercial.

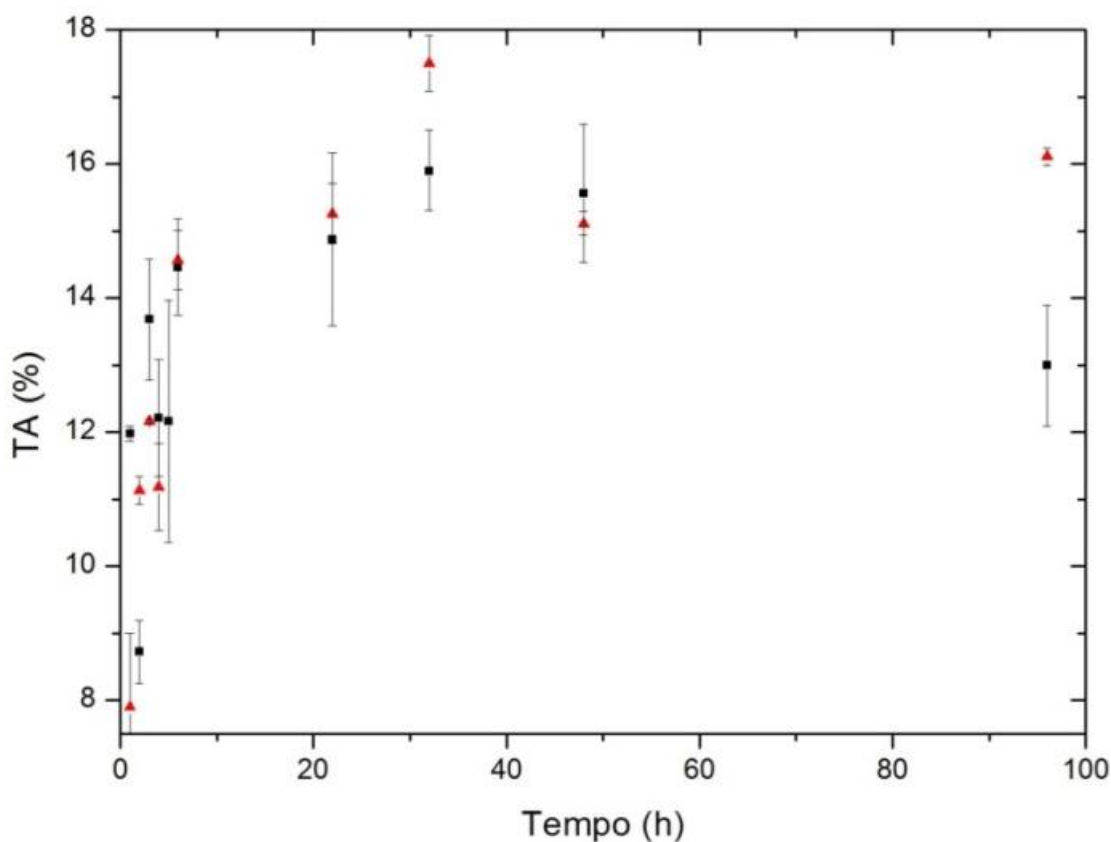


Com valor de pK_a determinado em 4,4, pode-se considerar a pectina como um polímero de característica aniônica, ou seja, em valores altos de pH há um aumento no número de grupos carregados negativamente na cadeia, fazendo com que tenha um maior caráter hidrofílico (BERGER et al., 2004). Segundo Raimundo et al., (2009) a pectina é muito estável em regiões de pH próximas ao seu valor de pK_a . O pK_a da pectina está diretamente relacionado ao seu grau de esterificação, quanto menor o grau de esterificação, menor será seu pK_a , devido à maior presença de grupos de ácidos carboxílicos. Pectinas podem apresentar pK_a entre 3,5 a 4,5 (RICHARDSON e FINLEY, 1985), corroborando os resultados obtidos.

Devido ao alto caráter hidrofílico dos materiais poliméricos, não foi possível medir a cinética de intumescimento. O filme de pectina comercial solubilizou-se em água em 82 segundos e o filme de pectina hidroxâmica solubilizou em água em aproximadamente 6 minutos.

Os resultados obtidos do estudo de interação da pectina comercial e hidroxâmica com vapor de água estão mostrados na Figura 12.

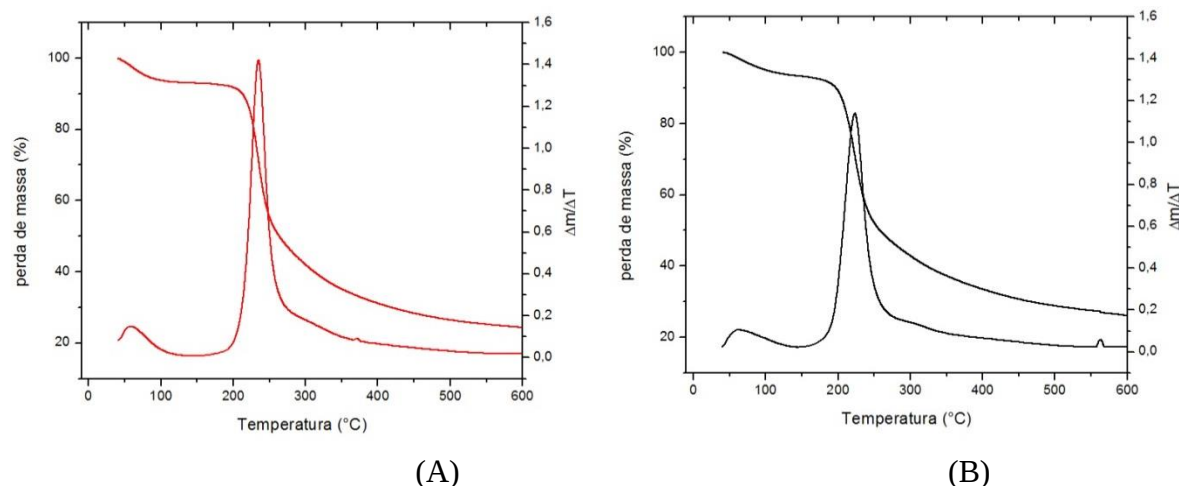
Figura 12. Curva taxa de adsorção de água versus tempo, no qual ● representa pectina hidroxâmica e ▲ representa a pectina comercial.



Após a modificação da pectina comercial, observou-se uma afinidade pela água semelhante para ambos os materiais. A pectina comercial apresentou um patamar hidrofílico muito alto, que foi comprovado também pelo teste de intumescimento citado anteriormente. Sendo assim, mesmo tornando a estrutura da pectina mais hidrofílica, no caso da substituição dos grupos carboxílicos por hidroxâmicos, percebe-se que não houve alteração da afinidade de vapor de água comparando ambos os materiais.

As análises de TG (Figura 13A e 13B) e DSC (Figura 14) foram realizadas para compreender o comportamento de ambos os materiais e expor como que a sua estrutura pode afetar tal comportamento. Os eventos térmicos obtidos a partir da TG de ambos os materiais estão citados na Tabela 2.

Figura 13. Curvas TG da pectina comercial (A) e pectina hidroxâmica (B).



Para a pectina comercial, observaram-se dois estágios de perdas de massa principais: o primeiro relacionado à evaporação de água absorvida pela amostra e o segundo devido a degradação da pectina, causada principalmente pela degradação das cadeias dos resíduos de ácidos galacturônico e a descarboxilação dos grupos ácidos (WANG et al., 2016). A pectina comercial tem sua degradação térmica com temperatura inicial (T_i) de 174 °C atingindo a temperatura máxima de degradação ($T_{máx}$) de 234 °C.

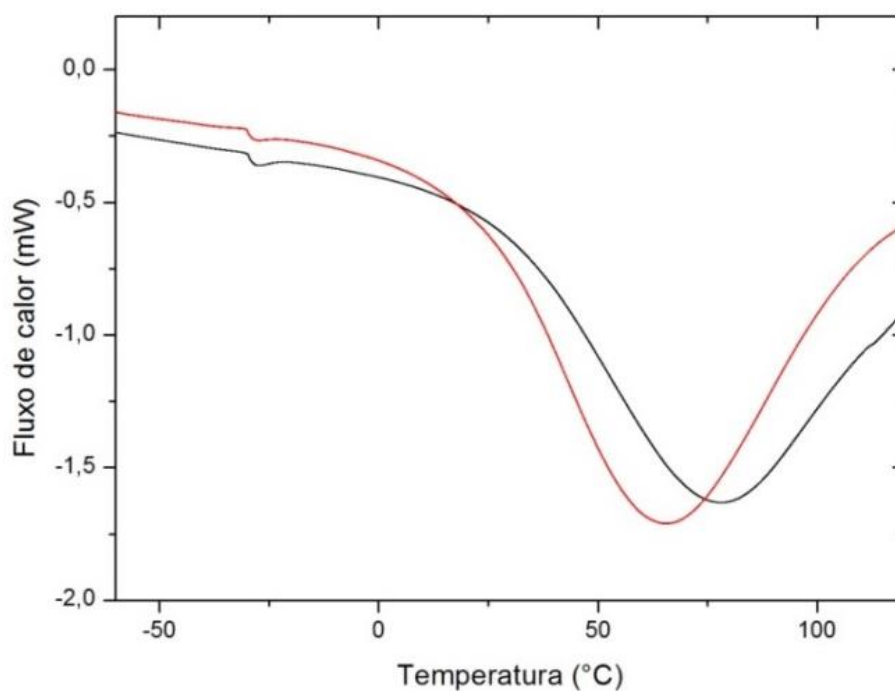
Houve também dois estágios de perdas de massa principais para a pectina hidroxâmica, no qual o primeiro estágio é devido à evaporação de água absorvida pelo material e o segundo estágio é referente à sua degradação. Porém, observa-se que a pectina hidroxâmica apresenta uma T_i em 152 °C com $T_{máx}$ de 220 °C.

O derivado hidroxâmico apresenta uma menor estabilidade térmica ao comparar com o material de partida, pois apresenta uma menor temperatura inicial de degradação. Há trabalhos na literatura que relatam a diminuição da estabilidade térmica devido ao aumento da capacidade de ligações de hidrogênios entre as cadeias poliméricas (TROTTA, ZANETTI e CAMINO, 2000; EINHORN-STOLL e KUNZEK, 2009; EINHORN-STOLL, KUNZEK e DONGOWSKI, 2007).

Tabela 2. Eventos térmicos obtidos a partir da TG da pectina comercial e hidroxâmica.

	Pectina Comercial	Pectina Hidroxâmica
T_i (°C)	174	152
$T_{máx}$ (°C)	234	174
Resíduo (%)	24	26
Perda de massa (%)	68	66

Figura 14. Curvas DSC da pectina hidroxâmica (linha preta) e pectina comercial (linha vermelha).



Através da DSC foi possível a identificação da temperatura vítrea (T_g) de ambos os materiais. A pectina comercial apresentou uma T_g de 22,50 °C enquanto que a pectina hidroxâmica apresentou uma T_g de 27,78 °C. Com a DSC foi possível a comprovação da modificação da pectina comercial por meio da mudança da T_g dos materiais poliméricos.

A T_g pode ser definida como valor médio em uma faixa de temperatura, no qual as cadeias poliméricas de um polímero semicristalino ou amorfo passam de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado com maior mobilidade (FERRY, 1980). O aumento da T_g do derivado hidroxâmico é devido aos efeitos de aumento de polaridade e adição de um grupo volumoso na cadeia polimérica. O aumento da polaridade

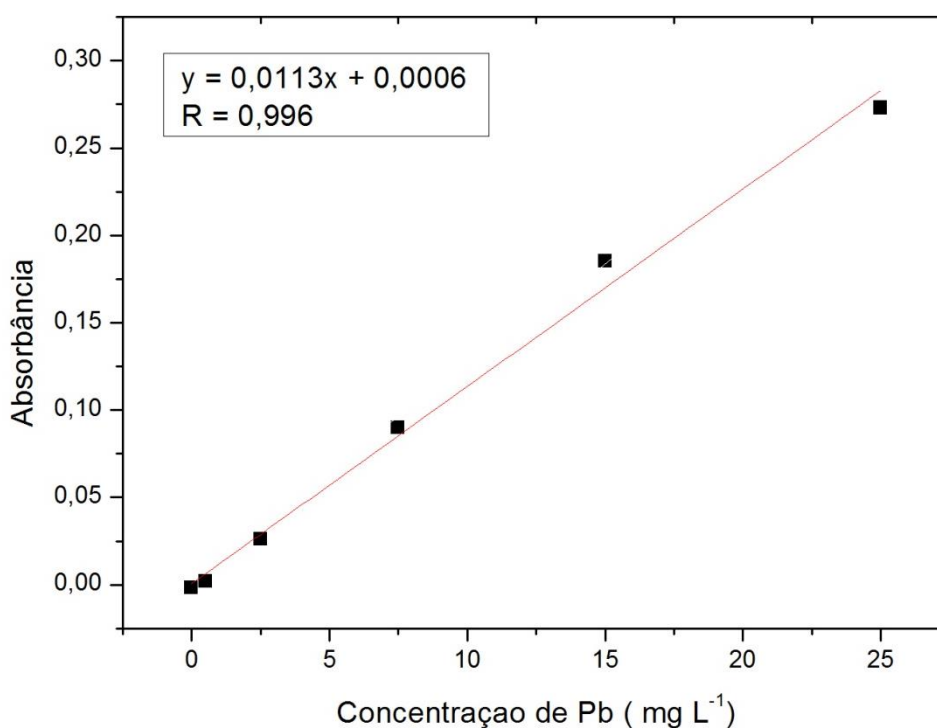
tende a uma aproximação com maior intensidade entre as cadeias, aumentando as interações moleculares e a adição de um grupo lateral volumoso tende a ancorar a cadeia e consequentemente exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade.

5.3 Estudo da sorção de íon chumbo (II) com pectina comercial e hidroxâmica.

Para a determinação da concentração de íons chumbo (II) presente no sobrenadante foi construída curva analítica representada na Figura 15 da medida de absorbância dado pelo equipamento (eixo y) em função das concentrações conhecidas das soluções-padrão (eixo x). Os valores de LD e LQ da curva são $0,226 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,755 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente para a pectina comercial e $0,227 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,757 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente para o derivado hidroxâmico.

O LD e LQ estão relacionados à capacidade do método em detectar concentrações baixas. O LD é a quantidade mínima de analito em uma amostra que pode se detectada, mas não necessariamente quantificada, enquanto que o LQ é a quantidade mínima de analito em uma amostra que pode ser quantificada com precisão e exatidão (CURRIE, 1999)

Figura 15. Curva de calibração de faixa linear de $0,5$ a 25 mg L^{-1} de chumbo.



Os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 mostraram que o derivado de pectina após 50 minutos removeu todo o íon chumbo (II) presente na solução em diferentes concentrações, enquanto que a pectina comercial removeu todo íon chumbo (II) somente na concentração de 5 ppm (a mais baixa) e quando a concentração do íon metálico foi aumentada houve uma diminuição da taxa de sorção (TS). Portanto, o derivado hidroxâmico apresenta uma maior taxa de sorção de íons chumbo (II) comparado com a pectina comercial.

Tabela 3. Taxa de Sorção em diferentes concentrações iniciais de íon chumbo (II) com pectina comercial após 50 minutos de reação.

Concentração inicial de íon chumbo (II) (mg L ⁻¹)	Concentração remanescente de íon chumbo (II) (mg L ⁻¹)	Taxa de Sorção (%)*
5	< LQ	100
10	0,24	97,33 ± 0,46
15	1,69	88,33 ± 0,76
20	7,68	57,78 ± 3,21

*Média das taxas de sorção determinadas em triplicatas (Média ± SD).

Tabela 4. Taxa de Sorção em diferentes concentrações iniciais de íon chumbo (II) com pectina hidroxâmica após 50 minutos de reação.

Concentração inicial de íon chumbo (II) (mg L ⁻¹)	Concentração remanescente de íon chumbo (II) (mg L ⁻¹)	Taxa de Sorção (%)*
5	< LQ	100
10	< LQ	100
15	< LQ	100
20	< LQ	100

*Média das taxas de sorção determinadas em triplicatas.

Devido à morfologia dos materiais poliméricos, forma de material moído, ao realizar um estudo cinético não foi possível obter resultados reprodutíveis devido aos altos valores de desvio padrão. Portanto, para os estudos de sorção de íons de chumbo adotou-se o procedimento de trabalhar com apenas um único tempo de contato com o material com a solução do íon.

A forma de material moído faz com que o modo como ele é colocado em contato com a solução de íon chumbo (II) mude sua área superficial aleatoriamente e conseqüentemente

não sendo possível observar resultados representativos durante o processo impedindo a realização de um estudo cinético. Além disso, as pectinas comercial e hidroxâmica ao interagirem com o íon chumbo (II) altera sua conformação de material moído para gel, e essa mudança de conformação também influencia nos resultados não reprodutíveis do trabalho.

A diminuição da TS da pectina comercial com o aumento da concentração de íons chumbo (II) pode ser explicada da seguinte forma: com o aumento da concentração de íons de chumbo presente, não havia mais sítios disponíveis para a sorção. Os grupos de ácidos carboxílicos da estrutura da pectina são os participantes ativos na remoção de íons chumbo (II) em solução (BALARIA e SCHIWER, 2008). Fatores como grau de esterificação da pectina, fonte de obtenção do material influenciam na cinética de remoção dos íons chumbo em solução, porém verificou-se que o equilíbrio cinético é atingido rapidamente.

Schiwer e Balaria (2009) relataram que casca de laranja rica em pectina apresentaram uma alta capacidade de remoção de íons chumbo (II) atingindo a máxima capacidade de sorção após 30 minutos. Outro estudo de Balaria e Schiwer (2008) com pectinas de alto e baixo grau de esterificação como material para sorção de íons chumbo (II) mostrou que para ambos os materiais cerca de 70% do íon chumbo foi removido na solução após 2 minutos e que após 10 minutos atingiu-se a máxima sorção, com uma remoção superior a 90%.

Através do estudo estatístico foi possível determinar se a diferença da TS do íon chumbo de ambos os materiais pode ser considerada estatisticamente significativa. Para os estudos de diferentes concentrações de íon chumbo (II) com concentração inicial de 10, 15 e 20 mg L⁻¹ obteve-se $p < 0,05$; mostrando uma diferença significativa na sorção de íons chumbo (II) ao comparar os dois materiais.

6. CONCLUSÕES

A síntese do derivado hidroxâmico promovida pelo DCC foi apropriada e promoveu resultados satisfatórios. A modificação da pectina foi comprovada pelo espectro de infravermelho com o aparecimento de duas novas bandas de absorção em 1646 cm⁻¹ e 1548 cm⁻¹.

O grau de esterificação da pectina comercial foi determinado por infravermelho e titulação potenciométrica e ambas apresentaram resultados coerentes, comprovando a confiabilidade de ambas as técnicas.

Com a técnica de titulação potenciométrica foi possível a determinação do pK_a da pectina comercial em 4,4; valor encontrado dentro do intervalo citado pela literatura. Porém, não foi possível com a mesma técnica determinar o valor do pK_a da pectina hidroxâmica.

O teste de afinidade por água vapor para ambos os materiais poliméricos permitiu revelar que os materiais apresentam comportamento semelhante, devido ao patamar hidrofílico muito alto da pectina comercial. Portanto, a modificação da estrutura com grupos de maior caráter hidrofílico não alterou a sua afinidade por água.

As análises térmicas TG e DSC permitiram a compreensão do comportamento de ambos os materiais com a comprovação da modificação da pectina comercial através da DSC. O derivado hidroxâmico apresentou uma menor estabilidade térmica comparado com a pectina comercial, devido ao aumento da capacidade de ligações de hidrogênio.

Com a análise elementar foi possível determinar o grau de substituição dos grupos ácidos carboxílicos por ácidos hidroxâmicos do material de partida em 18,05%. A mesma técnica revelou que o aumento do tempo de síntese provoca uma reação de hidrólise após 48 horas, consequentemente diminuindo o grau de substituição do derivado.

Após 50 minutos de reação dos materiais com solução de íons chumbo (II) em diferentes concentrações, a taxa de sorção da pectina hidroxâmica foi estatisticamente superior comparada com a da pectina comercial. O derivado apresentou uma rápida e excelente taxa de sorção de íons chumbo ao comparar com o material de partida.

7. REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th ed. Los Angeles: John Wiley & Sons, 1997.

ALI, M. R. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**: the journal of ecotechnology, Oxford, v. 91, p. 317-332, 2016.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1993.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 47, p.185-190, 2003.

AROUA, M. K.; ZUKI, M. F.; SULAIMAN, M. N. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 147, p. 752–758, 2007.

ATKINS, P.; PAULA, J. **físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 97, p. 216-243, 2003.

BALARIA, A.; SCHIEWER, S. Assessment of biosorption mechanism for Pb binding by citrus pectin. **Separation and Purification Technology**, Kidlington, v. 63, p. 577-581, 2008.

BELLINGER, D. C. What is an adverse effect? A possible resolution of clinical and epidemiological perspectives on neurobehavioral toxicity. **Environmental Research**, San Diego, v. 95, p. 394-405, 2004.

BERGER, J. et al. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, London, v. 57, p. 35-52, 2004.

BIGUCCI, F. et al. Chitosan/pectin polyelectrolyte complexes: selection of suitable preparative conditions for colon-specific delivery of vancomycin. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, Amsterdam, v. 35, p. 435-441, 2008.

BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros, São Carlos**, v. 9, p. 38-44, 1999.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE(CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 maio 2011. p. 89. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em fev. 2017.

BRASIL, J. et al. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr (VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 133, p. 143-153, 2006.

CODD, R. Traversing the coordination chemistry and chemical biology of hydroxamic acid. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 252, p. 1387-1408, 2008.

CURRIE, L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 391, p. 127-134, 1999.

DE CAPITANI, E. M. et al. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. **Medicina**, Ribeirão Preto, v. 42, p. 311-318, 2009.

DEANS, J. R.; DIXON, B. G. Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by novel biopolymers. **Water Research**, New York, v. 26, n. 4, p. 220-229, 2008.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, p. 220-229, 2008.

DESSI, A. et al. Vanadium (IV) and oxovanadium (IV) complexes of hydroxamic acids and related ligands. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 48, n. 4, p. 279-287, 1992.

DRONNET, V. M. et al. Characterization and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 30, p. 253-263, 1996.

DUMITRIU, S. **Polysaccharides**: structural diversity and functional versatility. 2nd ed. New York: Taylor & Francis, 2004.

EFFRON, D. et al. Effect of cadmium, copper, and lead on different enzyme activities in a native forest soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, p. 1309-1321, 2004.

EINHORT-STOLL, U.; KUZEK, H. Thermoanalytical characterization of processing dependent structural changes and state transitions of citrus pectin. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, p. 40-52, 2007

_____. _____. H.; DONGOWSKI, G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 21, p. 1101-1112, 2007.

FARKAS, E. et al. Coordination modes of hydroxamic acids in copper (II), nickel (II) and zinc (II) mixed-ligand complexes in aqueous solution. **Polyhedron**, New York, v. 19, p. 1727–1736, 2000.

FERRY, D. J. **Viscoelastic properties of polymers**. 3rd ed. Los Angeles: John Wiley & Song, 1980.

FERTONANI, H. C. et al. Extraction model of low methoxyl pectin from apple pomace effects of acid concentration and time on the process and the product. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v.52, p. 177-185, 2009.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, Essex, v. 160, p. 3-14, 2014.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 84, p. 13-28, 2009.

GUPTA, S.; KUMAR, D.; GAUR.; P. J. Kinetic and isotherm modeling of lead (II) sorption onto some waste plant materials. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 148, p. 226-233, 2009.

HAREL, P. et al. Cadmium removal from dilute aqueous solution by gel beads of sugar beet pectin. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 7, p. 239-247, 1998.

HASSAN, K. F. et al. Preparation of poly(hydroxamic acid) for separation of Zr/Y, Sr System. **Chromatography Research International**, New York, v. 2011, p. 1-6, 2011.

HEATH, L. M. et al. Toxicity of environmental lead and the influence of intestinal absorption in children. **Reviews on Environmental Health**, Berlin, v. 18, p. 231-250, 2003.

IGLESIAS, M. T.; LOZANO, J. E. Extraction and characterization of sunflower pectin. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 62, p. 215-223, 2004.

JALALI, G. H. et al. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 92, p. 253-262, 2002.

JUMLE, R. et al. Studies in adsorption of some toxic metal ions on citrus sinesis skin and *Coffea arabica* husk: agricultural by product. **Asian Journal of Chemistry**, Ghaziabad, v. 14, p. 1257-1260, 2002.

KARTEL, M. T.; KUPCHIK, L. A.; VEISOV, B. K. Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions. **Chemosphere: chemistry, physics and biology as focused on environmental problems**, Oxford, v. 38, p. 2591-2596, 1999.

KHOTIMCHENKO, M.; KOVALEV, V.; KHOTIMCHENKO, Y. Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compounds. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 149, p. 693-699, 2007.

KURZAK, B.; KOZLOWSKI, H.; FARKAS, E. Hydroxamic and aminohydroxamic acids and their complexes with metal ions. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 114, p. 169-200, 1992.

KYOMUGASHO, C. et al. FT-IR spectroscopy, a reliable method for routine analysis of the degree of methylesterification of pectin in different fruit- and vegetable-based matrices. **Food Chemistry**, London, v. 176, p. 82-90, 2015.

MA, X. et al. Mercury removal by adsorption on pectin extracted from sugar beet pulp: optimization by response surface methodology. **Chemical Engineering and Technology**, Weinheim, v. 39, p. 371-377, 2014.

MARDONES, C. G. O trabalhador e o princípio da dignidade humana: a utilização de metais pesados nas indústrias brasileiras e a ausência de legislação brasileira efetivamente protetora. **Caderno de Direito**, Piracicaba, v. 7, p. 25-40, 2007.

MATA, Y. N. et al. Studies on sorption, desorption, regeneration and reuse of sugar-beet pectin gels for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 178, p. 243-248, 2010.

_____. et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorp. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 150, p. 289-301, 2009.

MIRANDA, L. S.; MARQUES, A. C. Hidden impacts of the Samarco mining waste dam collapse to Brazilian marine fauna: an example from the staurozoans (*Cnidaria*). **Biota Neotropica**, Campinas, v. 16, p. 1-4, 2016.

MONSOOR, A. M.; KALAPATHY, U.; PROCTOR, A. Determination of polygalacturonic acid content in pectin extracts by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, London, v. 74, p. 233-238, 2001.

MOREIRA, F. B.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Publica**, Washington, v. 15, p. 119-129, 2004.

NAKAMURA, K. et al. Thermal properties of water insoluble alginate films containing di- and trivalent cations. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 267, p. 343-353, 1995.

NORDBERG, G. F.; NOGAWA, G. F. Cadmium. In: NORDBERG, G. F. et al. **Handbook on the toxicology of metals**. 3rd. ed. San Diego: Academic Press, 2007. cap. 23, p. 445-486.

O'BRIEN, E. C. et al. Metal complexes of salicylhydroxamic acid (H₂Sha), anthranilic hydroxamic acid and benzohydroxamic acid. crystal and molecular structure of [Cu(phen)₂(Cl)]ClPH₂Sha, a model for a peroxidase inhibitor complex. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 79, p. 47-51, 2010.

ORTIZ, A. L. et al. Pectins from waste of prickly pear fruits (*Opuntia albicarpa* Scheinvar 'Reyna'): chemical and rheological properties. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 37, p. 93-99, 2014.

PANCHEV, I. N. et al. On the water-sorption properties of pectin. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 24, p. 763-769, 2010.

PFADENHAUER, L. M. et al. Effectiveness of interventions to reduce exposure to lead through consumer products and drinking water: a systematic review. **Environmental Research**, San Diego, v. 147, p. 525-536, 2016.

RAHMAN, M. L. et al. Optical detection and efficient removal of transition metal ions from water using poly (hydroxamic acid) ligand. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 242, p. 595-608, 2017.

RAIMUNDO, K. et al. Avaliação física e química da polpa de maracujá congelada comercializada na região de Bauru. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 31, p. 539–543, 2009.

RAUT, N. S. et al. Zinc cross-linked hydroxamated alginates for pulsed drug release. **International Journal of Pharmaceutical Investigation**, Ghatkopar, v. 3, p. 194-202, 2013.

REDDAD, Z. et al. Modeling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 36, n. 10, p. 2242-2248, 2002.

RHA, H. J. et al. Enhancement of anti-radical activity of pectin from apple pomace by hydroxamation. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 25, p. 545-548, 2011.

RICHARDSON, T.; FINLEY, J. W. **Chemical changes in food during processing**. [S. L.]: Kluwer Academic, 1986.

SAEED, K. et al. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 322, p. 400-405, 2008.

SATPATI K. S. et al. Removal of uranium (VI) from dilute aqueous solutions using novel sequestering sorbent poly-acryl hydroxamic acid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, p. 1346-1351, 2014.

SCHIEWER S.; BALARIA, A. Biosorption of Pb^{2+} by original and protonated citrus peels: equilibrium, kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 146, p. 211-216, 2009.

SCHUMUHL, R.; KRIEG, H. M.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (IV) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. **Water SA**, Gezina, v. 27, p. 1-8, 2001.

SINITSYA, A. et al. Amidation of highly methoxylated citrus pectin with primary amines. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 42, p. 359-368, 2000.

SKERFVING, S.; BERGDAHL, A. I. Lead In: NORDBERG, G. F. et al. **Handbook on the toxicology of metals**. 3rd. ed. San Diego: Academic Press, 2007. cap 31, p. 599-643.

SOLOMONS, T. W.; GRAHAM, F.; CRAIG, B. **Química orgânica**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. v. 1.

SYNYTSYA, A. et al. Fourier transform Raman and infrared spectroscopy of pectins. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 54, p. 97-106, 2003.

TROTTA, F.; ZANETTI, M.; CAMINO, G. Thermal degradation of cyclodextrins. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 69, p. 372-379, 2000.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 59, p. 203-216, 2001.

WALKESTRÖM, P. et al. microstructure and rheological behaviour of alginate/pectin mixed gels. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 17, p. 593-603, 2003.

WALTER, R. H. **The chemistry and technology of pectin**. New York: Academic Press, 1991.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. **Biotechnology Advances**, New York, v. 24, p. 427-451, 2006.

WANG, W. et al. Characterization of pectin from grapefruit peel: a comparison of ultrasound-assisted and conventional heating extractions. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 61, p. 730-739, 2016.

ZHANG, W. et al. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kidlington, v. 61, p. 108-122, 2016.

ZHAO, F. et al. Adsorption kinetics, isotherms and mechanisms of Cd (II), Pb (II), Co (II) and Ni (II) by modified magnetic polyacrylamide microcomposite adsorbent. **Journal of Water Processing Engineering**, Amsterdam, v. 4, p. 47-47, 2014.