

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

HENRIQUE KIRYLKO DE MATOS

**MATERIAIS ADSORVENTES A BASE DE QUITOSANA/PECTINA
PARA REMOÇÃO DE Pb(II) EM MEIO AQUOSO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

APUCARANA

2020

HENRIQUE KIRYLKO DE MATOS

**MATERIAIS ADSORVENTES A BASE DE QUITOSANA/PECTINA PARA
REMOÇÃO DE Pb(II) EM MEIO AQUOSO**

**CHITOSAN / PECTIN-BASED ADSORBENT MATERIALS FOR
Pb (II) REMOVAL IN WATER**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial à aprovação no curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana e Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Elton Gutendorfer Bonafé.

APUCARANA

2020



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Matos, Henrique Kyrilko de

Materiais adsorventes a base de quitosana/pectina para remoção de Ph(II) em meio aquoso. / Henrique Kyrilko de Matos. – Apucarana, [s.n], 2020.

1 arquivo de texto (52 f): PDF ; 20 MB.

Orientador: Elton Gutendorfer Bonafé

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Apucarana/Londrina, 2020.

Inclui bibliografia: f. 42-52

1. Polissacarídeos. 2. Biopolímeros. 3. Adsorção. 4. Águas residuais. 5. Ciência e Engenharia de Materiais – Dissertações. I. Bonafé, Elton Gutendorfer, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

628

Biblioteca da UTFPR - Câmpus Apucarana

Bibliotecária/Documentalista:
Sueli Alves da Silva – CRB-9/1040



HENRIQUE KIRYLKO DE MATOS

**MATERIAIS ADSORVENTES À BASE DE
QUITOSANA/PECTINA PARA REMOÇÃO DE PB(II) DE MEIO
AQUOSO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Engenharia De Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia.

Data de aprovação: 21 de Outubro de 2020

Prof Elton Guntendorfer Bonafe, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Oscar De Oliveira Santos Junior, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Prof.a Rubia Michele Suzuki, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 22/10/2020.

MATOS, HENRIQUE K. **Materiais adsorventes a base de Quitosana/pectina para remoção de Pb(II) em meio aquoso**. 2020. 52f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2020.

RESUMO

O estudo sobre polissacarídeos naturais tem ganhado destaque em função dos efeitos benéficos para o meio ambiente e prevenção de doenças aos seres humanos. Para o presente trabalho desenvolveu-se um adsorvente biodegradável a partir de polissacarídeos naturais para remoção de Pb (II) de águas residuárias. Empregou-se os polissacarídeos quitosana (QT) e pectina (PEC) na concentração de 1%(QT) e 2,5% (PEC). A quitosana (QT) é um biopolímero natural e catiônico, sendo obtida principalmente por meio da reação de desacetilação parcial da quitina, que é o segundo biopolímero natural mais abundante do planeta, extraída principalmente do exoesqueleto de crustáceos. A pectina (PEC) é um polissacarídeo aniônico, solúvel em água e extraído principalmente das paredes celulares de plantas, a extração da PEC ocorre através de tratamentos térmicos e mecânicos. Caracterizou-se os novos materiais e aplicou-se ao processo de adsorção. A partir da espectroscopia no infravermelho (FT-IR) observou-se picos característicos dos polissacarídeos puros e na blenda polimérica comprovando a formação do material. As curvas de TGA/DTG mostrou que o material apresenta estabilidade térmica próxima a 250 °C. Além disso observou-se a estabilidade do material a partir das micrografias, onde indicou superfícies homogêneas com ausência de fraturas. Comprovou-se o processo de adsorção entre o adsorvente-adsorbato (QT/PEC e Pb(II)) a partir do resultado das técnicas EDS e DSC. Nestes casos, avaliou-se os materiais antes e após o processo de adsorção. Os espectros de EDS indicou a presença do metal Pb(II) após a adsorção. As curvas de DSC evidenciaram um deslocamento no pico endotérmico em 7 °C. A presença dos grupos carboxílicos (apontados pelo FT-IR) ratificou valores da titulação de Boehm indicando a possível atração eletrostáticas entre esses grupos carregados negativamente em pH 4 (assegurado pelos ensaios $\text{pH}_{(\text{pcz})}$). Constatou-se a forte interação entre adsorvente-adsorbato a partir dos ajustes dos modelos teóricos de adsorção com valores de quantidade máxima adsorvida no equilíbrio de 112 mg g⁻¹. Desta forma, podemos concluir-se que o material preparado foi caracterizado e aplicado ao processo de adsorção do metal Pb(II) apresentando resultados satisfatórios, mesmo após a reutilização do processo por três vezes repetitivamente.

Palavras Chave: bioadsorvente; polissacarídeos; biodegradável; contaminante.

ABSTRACT

The study on natural polysaccharides has gained prominence due to the beneficial effects on the environment and disease prevention to humans. For the present work, a biodegradable adsorbent was developed from natural polysaccharides to remove Pb (II) from wastewater. Chitosan (QT) and pectin (PEC) polysaccharides were used at a concentration of 1% (QT) and 2.5% (PEC). Chitosan (QT) is a natural and cationic biopolymer, obtained mainly through the partial deacetylation reaction of chitin, which is the second most abundant natural biopolymer on the planet, extracted mainly from the crustacean exoskeleton. Pectin (PEC) is an anionic polysaccharide, soluble in water and extracted mainly from plant cell walls, PEC extraction occurs through thermal and mechanical treatments. The new materials were characterized and applied to the adsorption process. From the infrared spectroscopy (FT-IR), characteristic peaks of pure polysaccharides and in the polymer blend were observed, proving the formation of the material. The TGA / DTG curves showed that the material has thermal stability close to 250 °C. In addition, material stability was observed from the micrographs, where it indicated homogeneous surfaces with no fractures. The adsorption process between the adsorbent-adsorbate (QT / PEC and Pb (II)) was proven from the result of the EDS and DSC techniques. In these cases, the materials were evaluated before and after the adsorption process. The EDS spectra indicated the presence of the metal Pb (II) after adsorption. The DSC curves showed a shift in the endothermic peak at 7 °C. The presence of carboxylic groups (indicated by FT-IR) ratified Boehm's titration values indicating the possible electrostatic attraction between these negatively charged groups at pH 4 (ensured by pH (pcz) assays). There was a strong interaction between adsorbent-adsorbate from the adjustments of theoretical adsorption models with values of maximum amount adsorbed in the balance of 112 mg g⁻¹. In this way, we can conclude that the prepared material was characterized and applied to the Pb (II) metal adsorption process, presenting satisfactory results, even after the process was reused repeatedly three times.

Key words: bioadsorber; polysaccharides; biodegradable; poisoning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura linear do ácido D-galacturônico que ocorre na pectina.....	15
Figura 2 Estrutura química da quitosana.....	16
Figura 3 Bioadsorvente QT/PEC2.5 antes (A) e após lavagem (B) para neutralização.	25
Figura 4: Formação do bioadsorvente a partir dos polissacarídeos precursores.	26
Figura 5: Espectros de infravermelho para os polissacarídeos puros (quitosana e pectina) (A), bioadsorvente antes e após a adsorção (B).	27
Figura 6: Imagens de MEV para QT/PEC antes (A e B) e após (B e D) o processo de adsorção com ampliações diferentes.	28
Figura 7: Espectro EDS para QT/PEC antes (A) e após (B) a adsorção.....	29
Figura 8: TGA e DTG para pectina (A), quitosana (B), e QT/PEC (C).	30
Figura 9: DSC para QT/PEC antes e após a adsorção.	31
Figura 10: pH(pcz) para o QT/PEC.	33
Figura 11: Estudos de Qm em função do pH para QT/PEC.	33
Figura 12: Efeito da dosagem nos estudos de adsorção para QT/PEC.	35
Figura 13: Curvas cinéticas obtidas a partir de dados experimentais e modelos cinéticos teóricos.	36
Figura 14: Isotermas de adsorção obtidas a partir de dados experimentais.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos PPO, PSO e Elovich obtidos a partir de dados experimentais.	37
Tabela 2. Parâmetros das isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, e Sips.	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
	2.1 Importância do Tratamento de Águas Contaminadas com Íons Metálicos ...	11
	2.2 Adsorção.....	12
	2.3 Materiais Empregados na Adsorção	13
	2.4 Hidrogéis.....	14
	2.5 Hidrogéis a Base de Polissacarídeos.....	14
	2.6 Aplicação de Hidrogéis a Base de Polissacarídeos	18
3	OBJETIVOS	19
	3.1 Objetivo Geral	19
	3.2 Objetivos Específicos.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	20
	4.1 Reagentes.....	21
	4.2 Obtenção do bioadsorvente (pectina/quitosana).....	21
	4.3 Caracterização dos Bioadsorventes.....	21
	4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	21
	4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplado ao sistema dispersivo de raio-X (SEM/EDS)	22
	4.3.3 Análise térmica (TGA/DTG e DSC).....	22
	4.3.4 Titulação de Boehm	22
	4.3.5 Ponto de carga zero (pH _{pcz})	23
	4.4 Estudos de Adsorção	23
	4.4.1 Efeito do pH e dosagem.....	23
	4.4.2 Estudo Cinético	24

4.4.3 Estudos de adsorção.....	25
4.4.4 Ajuste dos modelos cinéticos e isotérmicos de adsorção	25
4.4.5 Estudos de reuso	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Obtenção dos Bioadsorventes	26
5.2 Caracterização dos Bioadsorventes.....	28
5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	28
5.2.2 MEV/EDS	29
5.2.3 Análise térmica (TGA/DTG e DSC).....	31
5.2.4 Titulação de Boehm	34
5.2.5 pH de carga zero (pH _{pcz})	34
5.3 Estudos de Adsorção	35
5.3.1 Efeito do pH e Dosagem	35
5.3.2 Cinética de Adsorção	37
5.3.3 Isotermas de Adsorção	39
5.3.4 Reuso do material	42
6 CONCLUSÃO	43
7 REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

Atualmente muitos ambientes aquáticos estão poluídos por metais tóxicos, devido a geração de efluentes pela utilização da água em processos industriais, conseqüentemente gera a contaminação dos recursos hídricos. A preservação do meio ambiente é um fator amplamente abordado pela mídia, além de que é de extrema importância para o bem estar dos seres vivos, estes metais, quando ingeridos podem causar danos irreversíveis. Em crianças, o contato com chumbo (Pb) causa dificuldades de aprendizagem e deficiência auditiva, em adultos mesmo que em baixa quantidade, pode causar doenças cardiovasculares e perda de peso, já em alta quantidade pode levar ao óbito.

Devido a este propósito de minimizar e/ou eliminar impactos ambientais, desenvolveu-se um novo material, capaz de adsorver metais tóxicos (Pb) em águas residuárias, para o tratamento de efluentes industriais, trata-se de uma membrana criada partir de dois polissacarídeos, a quitosana (QT) e a pectina (PEC), os quais também podem ser chamados de polímeros naturais, por serem encontrados na natureza. A quitosana é encontrada em crustáceos como carangueijos, siris, lagostas e camarões e também em insetos, fungos, cogumelos e minhocas. Já a Pectina pode ser encontrada na parede celular de plantas terrestres, e suas ramificações servem para armazenar água e tornar o meio com aspecto gelatinoso.

Os grupos de polissacarídeos são definidos como biopolímeros, e são constituídos de monossacarídeos unidos entre si, através de ligações glicosídicas, apresentando estruturas dispostas na forma de cadeias lineares ou ramificadas. Os hidrogéis de polissacarídeos a base de quitosana têm sido amplamente utilizados na elaboração de membranas e uma de suas aplicações é a purificação no tratamento de efluentes.

Para elaboração de novos materiais deve-se atentar para a combinação iônica, por exemplo a pectina (polissacarídeo aniônico) e quitosana (polissacarídeo catiônico), possuem propriedades biológicas como biocompatibilidade, biodegradabilidade

e baixa citotoxicidade. Esses polissacarídeos combinados geram um complexo polieletrólítico caracterizado por estrutura tridimensional (hidrogéis) estável, devido às interações eletrostática e intermolecular (ligações de hidrogênio) que ocorrem entre os polissacarídeos.

O processo de adsorção é caracterizado pela transferência de massa com sólidos dissolvidos em meio aquoso ou gasoso, presentes em mistura para a superfície de um adsorvente. O processo de adsorção estuda a capacidade dos sólidos concentrarem em suas superfícies outras espécies, permitindo a separação dos componentes nestes sistemas. Vários fatores interferem no processo de adsorção, tais como a área superficial do sólido adsorvente, concentração das espécies (percentual de adsorvente e adsorvato), temperatura, pH, força iônica, entre outros. A influência destes fatores deve ser investigada, visando otimizar o processo de adsorção para se alcançar resultados satisfatórios e aplicação prática.

Portanto, o presente trabalho relatou a obtenção de agentes adsorventes de Chumbo (Pb) a base de materiais como Quitosana (QT) e Pectina (PEC). Os materiais utilizados foram gentilmente doados e os experimentos foram realizados por meio de uma metodologia simples, controlando fatores como concentração e pH da solução. Estudos de adsorção foram realizados em sistemas aquosos, assim como, ciclos de adsorção/dessorção e reuso do material.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância do Tratamento de Águas Contaminadas com Íons Metálicos

Atualmente muitos ambientes aquáticos estão poluídos por metais tóxicos, fato que torna este assunto muito discutido e objeto de estudos (FACCHI, 2018). Os meios de comunicação abordam com frequência o tema preservação do meio ambiente, principalmente devido à geração de efluentes e, conseqüente, contaminação de recursos hídricos (SCARLAT et al., 2015). Atividades industriais têm gerado grandes quantidades de efluentes, cuja composição está atrelada a matéria prima e o processo industrial utilizado (MENDOZA-MARÍN et al., 2010). Existem várias indústrias com potencial de contaminar corpos hídricos com metais tóxicos, inclusive a de baterias que empregam grande quantidade de água, gerando efluentes contendo concentrações elevadas de Pb(II), Cd(II), Sb(III), entre outros (VERGILI et al., 2017).

Estes metais são bioacumulativos e não biodegradáveis (HUANG et al., 2013). Eles podem afetar a atividade de proteínas celulares (ABDEL TAWWAB et al., 2017), como a glutatona (ETESAMI, 2018), responsável por auxiliar na desintoxicação do organismo causada por estes contaminantes. A perturbação da atividade enzimática, altera o funcionamento de órgãos e tecidos. Quando em contato com o trato gastrointestinal, o Pb é absorvido e acumulado no sistema nervoso central, levando a danos cerebrais irreversíveis (HUANG et al., 2013). Este metal ainda pode se associar ao grupo químico sulfidril (-SH) presente em aminoácidos e enzimas, reduzindo a capacidade do corpo em sintetizar biomoléculas responsáveis pela respiração (CSUROS et al., 2002; BOSE-O'REILLY et al., 2017).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), em crianças, níveis baixos de exposição ($5 \mu\text{g dL}^{-1}$) promovem danos no sistema

nervoso central e periférico, dificuldades de aprendizagem e deficiência auditiva (LEVIN et al., 2008; US EPA, 2017; US EPA, 2008). Em adultos, baixos níveis de Pb(II) aumentam a probabilidade de doenças cardiovasculares e perda de peso, bem como, altas concentrações podem ocasionar o óbito (HUANG et al., 2013). Ainda, pode provocar diarreia, vômito, hemorragia no fígado, rins e órgãos respiratórios, além de câncer (HUANG et al., 2013; ÜÇER et al., 2006; CSUROS et al., 2002). Por isso, o EPA afirma que o nível máximo de Pb(II) em água potável não pode exceder 15 ppb (US EPA, 2017).

A contaminação por Pb(II) pode ocorrer principalmente por meio da ingestão de alimentos contaminados e contato com ambientes aquáticos contendo metais tóxicos (LEVIN et al., 2008; WU et al., 2017). Na água potável, normalmente, a contaminação acontece via corrosão de tubulações, soldas e encanamentos domésticos, porém os níveis mais alarmantes se devem as atividades industriais e de mineração (WU et al., 2017).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA Nº 430/2011) e o EPA (INFORMATION et al., 1986) estabelecem que a concentração de Pb(II) em um efluente a ser lançado em um corpo receptor não pode ultrapassar 0,50 e 0,20 mg L⁻¹, respectivamente. Portanto, minimizar e/ou eliminar impactos ambientais relacionados à contaminação por metais tóxicos é fundamental. Esse efeito, promove a busca pelo desenvolvimento de processos economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis, que sejam capazes de promover a remoção de poluentes de sistemas aquosos contaminados (LOFRANO, 2012).

Por isso, é necessário tratar de maneira correta, águas residuárias e efluentes contendo Pb(II) em concentrações elevadas. Para remoção de metais tóxicos de sistemas aquosos tem se usado os processos de troca iônica, precipitação química, tratamento eletroquímico, filtração por membranas e adsorção (CRINI, 2005; MOUSA et al., 2016).

2.2 Adsorção

A adsorção é caracterizada pelo processo de transferência de massa com sólidos dissolvidos em meio aquoso ou gases presentes em uma mistura para a superfície de um adsorvente (CHENG et al., 2017). O processo de adsorção estuda a capacidade dos sólidos concentrarem em suas superfícies outras espécies contidas em meio aquoso ou gasoso, permitindo a separação de componentes nestes sistemas (NASCIMENTO et al., 2014).

Vários fatores interferem no processo de adsorção, tais como a concentração das espécies (adsorvente e adsorvato), temperatura, pH, força iônica, entre outros (DUBEY et al., 2016). A influência destes fatores deve ser investigada, visando otimizar o processo de adsorção para se alcançar resultados satisfatórios em uma possível aplicação prática (LARGITTE; PASQUIER, 2016; NASCIMENTO et al., 2014).

2.3 Materiais Empregados na Adsorção

Diversos materiais podem ser utilizados como agentes adsorventes para tratar efluentes contaminados por metais tóxicos. Destacam-se sólidos adsorventes a base de polímeros sintéticos, tais como poli-acrilonitrila (DENG; BAI; CHEN, 2003) e ácido γ -poliglutâmico (NOOR et al., 2017), biossorventes a base de serragem, (KACZALA; MARQUES; HOGLAND, 2009), bagaço de cana (GUPTA; KHARAT, 2018), palha de arroz (BHATTACHARYA; MANDAL; DAS, 2006), casca de nozes (PEHLIVAN et al., 2009), casca de amendoim (JOHNSON et al., 2002), mármore em pó (GHAZY; GAD, 2014), carvão ativado (LARGITTE; PASQUIER, 2016) e outros.

Dentre estes agentes, o carvão ativado tem sido amplamente utilizado com ultrafiltração, por possuir elevada área superficial, estrutura porosa e eficiência para adsorver poluentes de sistemas aquosos e gasosos (MARTINS, 2019). As resinas de troca iônica também são utilizadas, apresentando alta seletividade, facilidade de aplicação e eficiência de remoção. No entanto, ambos os processos possuem como desvantagem o elevado custo de produção (HAMDAOUI, 2009; WANG et al., 2011; SABELA et al., 2016). Já a precipitação química é geralmente adaptada para o tratamento de águas residuais com alta concentração de íons metálicos, no entanto,

é ineficaz quando a concentração de íons é baixa, pelo alto custo e, também, pela possível produção de lodo (KAMAL; POCHAT-BOHATIER; SANCHEZ-MARCANO, 2017).

Para o processo de adsorção, atualmente existe necessidade de se desenvolver novos materiais que sejam eficazes no tratamento de efluentes. Neste aspecto, os hidrogéis à base de polissacarídeos naturais têm recebido destaque (FACCHI, 2018).

2.4 Hidrogéis

Hidrogéis são redes tridimensionais de polímeros com capacidade de intumescer quando estão em contato com água e fluídos biológicos, podendo manter a integridade estrutural durante o tempo em que estão sendo aplicados (HOFFMAN, 2002). Os hidrogéis podem ser biodegradáveis, biocompatíveis, terem baixa toxicidade ao meio ambiente e, ainda, apresentar grande potencial para atuarem com agentes adsorventes de metais tóxicos (FACCHI, 2018).

Os hidrogéis são classificados em dois tipos, físicos e químicos. Os hidrogéis físicos são formados principalmente por meio de interação eletrostática entre grupos de cargas opostas em solução e por interações intermoleculares. Este fato depende de muitos fatores, tais como, composição química do material (tipo de polímeros precursores, massa molar, hidrofiliabilidade e estrutura polimérica) e condições utilizadas no preparo (pH, temperatura, concentração e força iônica). Por outro lado, os hidrogéis químicos são estruturas permanentes, pois são sintetizados através do estabelecimento de ligações covalentes, que garantem integridade física e insolubilidade em água (HOFFMAN, 2002).

2.5 Hidrogéis a Base de Polissacarídeos

Os polissacarídeos são definidos como biopolímeros, e são constituídos de monossacarídeos unidos entre si, através de ligações glicosídicas, apresentando estruturas dispostas na forma de cadeias lineares ou ramificadas (ZONG; CAO;

WANG, 2012). A matriz hidrogel formada por polissacarídeos pode apresentar elevada hidrofiliçidade, devido à natureza dos grupamentos laterais presentes nas estruturas dos polissacarídeos, tais como $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-NH_2$, e $-OSO_3H$ (AOUADA, 2009). Esses grupos são sensíveis ao pH do meio podendo apresentar cargas positivas e negativas, sendo caracterizados como um polissacarídeo catiônico e aniônico, respectivamente. Vários polissacarídeos têm sido empregados na produção de hidrogéis a partir da combinação entre pectina, quitosana, carragena, goma-gelana, etc.

A pectina (PEC) é um polissacarídeo aniônico, solúvel em água e extraído principalmente das paredes celulares de plantas. A extração da PEC ocorre através de tratamentos térmicos e mecânicos (WANG et al., 2016a), tal como a extração assistida por micro-ondas (FISHMAN et al., 2006) e a extração de alta pressão hidrostática, respectivamente (GUO et al., 2012). Este polissacarídeo apresenta em sua estrutura unidades lineares de ácido *D-galacturônico* (65%) parcialmente *O*-metoxiladas e *O*-etoxiladas, unidas por meio de ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4) (Fig. 1) (TENTOR et al., 2017). Além disso, as cadeias lineares de ácido *D-galacturônico* podem apresentar ramificações laterais, formando estruturas complexas denominadas de rhamnogalacturonano-I, rhamnogalacturonano-II, arabinogalactano e xilogalacturonano (WANG et al., 2016a; NOREEN et al., 2017).

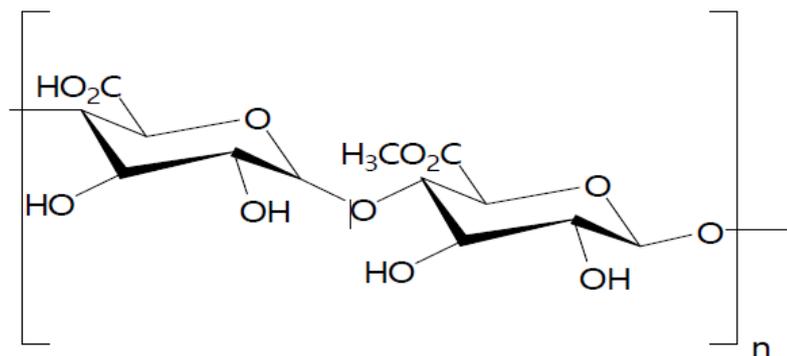


Figura 1: Estrutura linear do ácido *D-galacturônico* que ocorre na pectina.

A PEC apresenta propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixa toxicidade e, com isso, é aplicada na indústria de alimentos, cosméticos

(atuando como agente gelificante, espessante e estabilizante), farmacêutica (compõe matrizes utilizadas na área de liberação controlada de fármacos) (NEUFELD; BIANCO-PELED, 2017), matrizes para aplicação na área de engenharia de tecidos (COIMBRA et al., 2011; MUNARIN; TANZI; PETRINI, 2012) e, recentemente, aplicada para remover metais tóxicos de ambientes aquosos (LESSA et al., 2017).

As interações intermoleculares que governam a formação do hidrogel físico de PEC (constituído somente de PEC), ocorrem por meio do estabelecimento de interações de ligações de hidrogênio e Van der Waals. Pectinas com alto grau de metoxilação/etoxilação (>50%) podem promover formação de hidrogéis em condições de pH abaixo de 3,5, devido à protonação dos grupos carboxilatos da PEC e estabelecimento de interações intermoleculares entre os segmentos de cadeia da PEC (MARTINS, 2019).

Estes hidrogéis de pectina geralmente apresentam baixa estabilidade em meio aquoso, devido à elevada solubilidade da PEC em água. Este efeito limita a aplicação de hidrogéis físicos constituídos por PEC. Para superar esta desvantagem, a PEC pode ser associada a um outro polissacarídeo de carga oposta, que aumentam a estabilidade deste material, como à quitosana (QT), um polissacarídeo catiônico, visando obtenção de novos materiais estáveis e mais duráveis (MARTINS et al., 2018a; MARTINS et al., 2018b).

A QT é um biopolímero natural e catiônico, sendo obtida principalmente por meio da reação de desacetilação parcial da quitina (KUBOTA et al., 2000). A quitina, é o segundo biopolímero natural mais abundante do planeta, ficando atrás apenas da celulose (KAYA et al., 2017). A quitina é extraída principalmente do exoesqueleto de crustáceos, mas ainda pode ser encontrada em fungos e insetos (KAYA et al., 2017).

O processo de obtenção da QT é de baixo custo, fato que favorece seu uso em aplicações tecnológicas (AZEVEDO et al., 2007). A QT também tem sido utilizada no tratamento de efluentes, sendo empregada como agente quelante de metais tóxicos e corantes de indústrias têxteis (MOURA et al., 2007), sendo um material de grande importância econômica e ambiental (BRATSKAYA et al., 2004; HAUFE et al., 2017). A QT é um polissacarídeo linear, composto de unidades de *D-glicosamina* e *N-*

acetil-D-glicosamina, unidas por ligações β (1-4) (Fig. 2) (BRATSKAYA, et al., 2004; HAUFE et al., 2017).

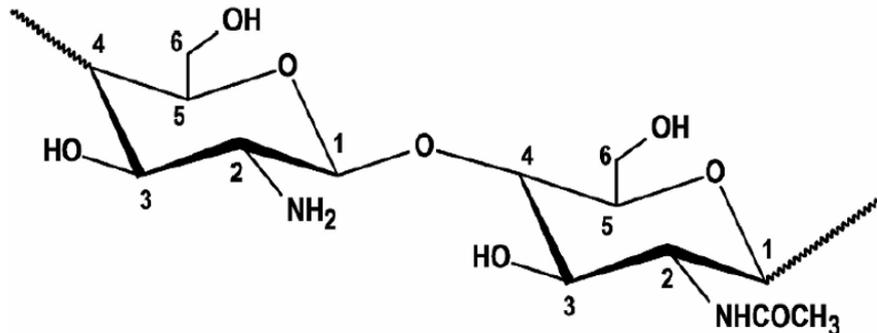


Figura 2: Estrutura química da quitosana.

A QT apresenta grupos funcionais reativos, tais como o grupo amino na posição C(2) e grupos hidroxilas nas posições C(3) e C(6) (Fig. 2). Os grupos amino são protonados em condições de pH abaixo do valor de pK_a do grupo $-NH_2$ ($pH < 6,5$). A protonação insere densidade de carga positiva na QT, favorecendo a interação com moléculas de água, e consequente solubilização do biopolímero (HAUFE et al., 2017). A QT em condições adequadas de pH e força iônica também pode ser utilizada como agente coagulante devido a sua característica catiônica (HAUFE et al., 2017).

Além disso, a QT pode ser combinada com uma grande variedade de polissacarídeos aniônicos, incluído alginato (DUBEY et al., 2016), heparina (ZHANG et al., 2018b), sulfato de condroitina (NUNES et al., 2017), pectina (NEUFELD et al., 2017) e carragena (MAHDAVINIA et al., 2017), para conceber hidrogéis físicos com grande potencial na área ambiental (MOUSA et al., 2016).

Esses polissacarídeos de cargas opostas combinados geram um complexo polieletrólítico (PEC) caracterizado por apresentar estrutura tridimensional (hidrogéis) estável, devido às interações eletrostática e intermolecular (ligações de hidrogênio) que ocorrem entre eles (NEUFELD; BIANCO-PELED, 2017). Os hidrogéis a base de polissacarídeos naturais tem se destacado, por apresentar características biodegradáveis, serem citocompatíveis e abundantes na natureza além de poderem ser confeccionados como esferas, membranas, micropartículas, nanopartículas, fibras, filmes e outros (HAMED I et al., 2018). Também são importantes para a

aplicação nas áreas médico-farmacêutica (NEUFELD; BIANCO-PELED, 2017), engenharia de tecidos (COIMBRA et al., 2011) e engenharia de alimentos (MACIEL; YOSHIDA; TEIXEIRA, 2015).

Neste sentido, PECs biodegradáveis podem apresentar baixa citotoxicidade, e baixo custo de produção (PAULINO et al., 2009). Essas características são requeridas para o desenvolvimento de novos agentes adsorventes, pois podem contribuir para um processo de adsorção mais limpo e ambientalmente correto (MARTINS, 2019).

2.6 Aplicação de Hidrogéis a Base de Polissacarídeos

Os polissacarídeos têm atraído interesses para aplicações em diversas áreas desde alimentícia até em engenharia de tecidos, devido as suas propriedades favoráveis à sistemas biológicos (NOREEN et al., 2017). Essas macromoléculas também podem ser utilizadas na nanotecnologia para reações de redução de sais precursores usadas na produção de materiais nanoestruturados (LIU et al., 2013). Além disso, são encontrados registros na aplicação desses polissacarídeos na área farmacêutica como no desenvolvimento de medicamentos, na agricultura como reguladores de umidade do solo, na área ambiental, os hidrogéis, podem atuar como agentes adsorventes de metais tóxicos e podem ser obtidos a partir de precursores que são fontes renováveis de baixo custo (HUANG et al., 2013; MOHAMED et al., 2017).

Os hidrogéis adsorventes produzidos a partir de polissacarídeos naturais apresentam grande potencial, pois podem ser obtidos sem o uso de metodologias experimentais complexas, além de apresentarem eficiência no processo de adsorção (MARTINS, 2019). São redes tridimensionais de polímeros parcialmente ou totalmente hidrofílicos. São materiais capazes de reter uma grande quantidade de água ou fluídos biológicos. Podem apresentar características de flexibilidade, elasticidade, permeabilidade, elevada capacidade de intumescimento, biodegradabilidade, citocompatibilidade e outras (MAHINROOSTA et al., 2018). Neste aspecto, os

hidrogéis à base de polissacarídeos como QT e PEC tem recebido destaque, por serem biodegradáveis, citocompatíveis e abundantes na natureza.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Obter e caracterizar um adsorvente a base de polissacarídeos naturais (Quitosana/pectina) para a remoção de chumbo de corpos hídricos.

3.2 Objetivos Específicos

- Preparar um bioadsorvente a partir da mistura pectina/quitosana;
- Caracterizar o bioadsorvente através da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise térmica (TGA/DSC), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de dispersão de raio-X (EDS), titulação de Boehm, e pH de carga zero (pH_{pcz});
- Otimizar condições de pH e dosagem do bioadsorvente em função de Q_m para a remoção de chumbo;
- Avaliar a cinética de adsorção com aplicação dos modelos (não lineares) de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich;
- Aplicar as isotermas (modelos não-lineares) de Langmuir, Freundlich, Redlich- Peterson e sips nas curvas experimentais de equilíbrio, para estudar o processo de adsorção;
- Realizar estudo de adsorção-dessorção para avaliar o potencial de regeneração dos hidrogéis adsorventes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento do projeto foram: pectina com grau de O-metoxilação de 56% e massa molar de $190 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ que foi doada pela CP Kelco Co., Limeira-SP (Brasil); quitosana com um grau de desacetilação de 85% e massa molar de $87 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ que foi adquirida da Golden-Shell Biochemical (China); ácido clorídrico (HCl) P.A. (de 36,5% a 38,0%) e hidróxido de sódio (NaOH) P.A. (98%).

4.2 Obtenção do bioadsorvente (pectina/quitosana)

Os bioadsorventes de Quitosana/pectina foram obtidos de acordo com (DE ALMEIDA et al., 2020). A solução aquosa homogênea de pectina foi obtida a 60°C sob agitação constante por aproximadamente 30 minutos. A solução de quitosana foi preparada a partir da adição do polímero em uma solução diluída de ácido clorídrico ($\text{pH} \approx 4,0$), aquecida a 60°C sob agitação constante para a completa solubilização. Em seguida as soluções foram misturadas vagarosamente, sob agitação constante e mantida a 60°C por mais 30 minutos. Em seguida, as soluções foram resfriadas a temperatura ambiente. Os bioadsorventes preparados foram neutralizados em água destilada até pH neutro, congelados e liofilizados por 72 horas para as posteriores análises. A condição ótima escolhida a partir de estudos prévios foi: 1,00% (m/v) de quitosana e 2,50% (m/v) de pectina na proporção 40:60. Esse novo material então foi denominado como QT/PEC.

4.3 Caracterização dos Bioadsorventes

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Shimadzu Scientific Instruments, modelo

Cary 630), de 650-4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , após a acumulação de 64 varreduras. As amostras secas e trituradas foram misturadas em KBr para o registro dos espectros. Foram realizadas as análises antes e após a adsorção do Pb(II).

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplado ao sistema dispersivo de raio-X (SEM/EDS)

A morfologia superficial do material, antes e após a adsorção, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) equipado com um espectroscópio dispersivo de raio-X (/EDS). As amostras foram recobertas por pulverização catódica com liga de paládio-ouro (Polaron SC 7620 Sputter Coater, Quorum Technologies, Newhaven, Reino Unido) a uma espessura de 10 nm (10-15 mA, sob um vácuo de 130 mTorr). O SEM (JSM-6500F, microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, JEOL, Japão) foi operado a uma tensão de aceleração de 5 kV.

4.3.3 Análise térmica (TGA/DTG e DSC)

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas em um equipamento comercializado pela Shimadzu, modelo TGA-50, sob programação de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera inerte (Ar) com fluxo de 20 mL min^{-1} , na faixa de 20 a 650°C . A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada usando um calorímetro Shimadzu (DSC60 Plus, Japão) operando na taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, de 20 a 300°C sob purga de argônio de 50 mL min^{-1} . Análises antes e após a adsorção foram realizadas.

4.3.4 Titulação de Boehm

O método de Boehm foi realizado baseado em estudo anterior (PRAHAS, KARTIKA, INDRASWATI, ISMADJI, 2008). Grupos com características ácidas e básicas presentes no material foram determinados a partir de uma titulação potenciométrica. Para isso, soluções de HCl, NaOH, Na_2CO_3 e NaHCO_3 na

concentração de $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas. Em seguida, 0,25 g do material foi pesado e transferido para tubos *falcon* com tampa rosqueável contendo 25,0 mL das diferentes soluções citadas anteriormente. Os tubos fechados permaneceram sob agitação mecânica a 100 rpm por 24 horas. A mistura foi filtrada e a solução resultante titulada com HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (tubos contendo as soluções de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3) e com NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (tubo contendo a solução de HCl).

4.3.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O procedimento de pH_{pcz} foi realizado de acordo com (Facchi, Cazetta, Canesin, Almeida, Bonafé, Kipper, Martins, et al., 2018). Para isso 10 mg do bioadsorvente seco e triturado foi adicionado em um recipiente apropriado (tubo falcon) contendo 10 mL de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores do pH foram ajustados com soluções de HCl ou NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). As análises foram realizadas em pH variando de 1 a 8. Os tubos foram acondicionados em um agitador orbital (tipo shaker) a 100 rpm e 25°C, durante 48 h. Após este tempo os valores do pH foram aferidos através de um eletrodo de pH combinado de vidro. Um gráfico de pH inicial *versus* variação do pH (inicial e final) foi construído.

4.4 Estudos de Adsorção

4.4.1 Efeito do pH e dosagem

A avaliação do efeito do pH na adsorção foi realizada adicionando ao bioadsorvente soluções de chumbo na concentração de 180 mg L^{-1} preparadas a partir de uma solução estoque ($1000 \text{ mg L}^{-1} \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Brasil). Solução aquosas de HNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foram empregadas para ajustar os valores do pH na faixa de 1 a 5. Então, alíquotas de 30,0 mL das soluções com pH ajustados foram colocadas em contato com 25,0 mg de do bioadsorvente. As misturas foram transferidas para tubos *falcon* com tampa rosqueável e submetidas a agitação constante (100 rpm) durante 24 horas a 25°C. O mesmo procedimento foi aplicado

para os estudos de dosagem, variando a quantidade de adsorvente para 25, 50 e 100 mg (0,83 a 3,33 g L⁻¹). As soluções resultantes foram filtradas (à vácuo) e a concentração remanescente de chumbo foi determinada no espectrofotômetro de absorção atômica com chama (Thermo Scientific ICE 3000) empregando uma lâmpada de cátodo oco do elemento investigado (Pb). As quantificações do chumbo resultante nas soluções foram realizadas com auxílio da curva analítica nas concentrações de 2, 3, 4, 5 e 6 mg L⁻¹ a partir de diluições de uma solução padrão de chumbo (1000 mg L⁻¹ ± 4 mg L⁻¹, Sigma-Aldrich, Brasil). Os valores de Pb²⁺ foram expressos em função de Q_m , calculados pela **equação 1**:

$$Q_m = V/m (C_i - C_t) \quad (1)$$

onde Q_m é a quantidade máxima de chumbo adsorvida por grama de adsorvente, para cada valor de pH (mg g⁻¹); V é o volume da solução de chumbo; m é a massa de adsorvente (g); C_i é a concentração inicial do chumbo (mg L⁻¹) e C_t é a concentração resultante de chumbo na condição de equilíbrio (mg L⁻¹).

4.4.2 Estudo Cinético

Os parâmetros otimizados (pH 4 e dosagem 25 mg) foram empregados para a realização dos estudos cinéticos. Para a construção das curvas cinéticas, alíquotas de 30 mL de soluções de chumbo (50, 150 e 400 mg L⁻¹) foram adicionados a 25 mg do bioadsorvente a pH 4. As soluções foram agitadas constantemente a 100 rpm no intervalo de tempo 0 a 350 minutos. As soluções resultantes foram filtradas e a concentração remanescente de Pb(II) foi determinado por absorção atômica com chama, como reportado na **seção 4.4.1**. Os valores de q_t foram determinados com auxílio da **equação 2**:

$$q_t = V/m (C_i - C_t) \quad (2)$$

Onde q_t é a quantidade máxima de Pb(II) adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}), V é o volume da solução de do metal avaliado; m é a massa de adsorvente; C_i é a concentração inicial de Pb(II) (mg L^{-1}) e C_t é a concentração remanescente de Pb(II).

4.4.3 Estudos de adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado empregando alíquotas de 30,0 mL de soluções de chumbo (II), com concentrações de 25 a 350 mg L^{-1} , no pH 4. As soluções foram colocadas em contato com 25,0 mg do bioadsorvente sob agitação constante de 100 rpm por 180 minutos. Após este intervalo de tempo as soluções foram filtradas e as concentrações remanescentes de Pb^{2+} determinada como descrito anteriormente (**seção 4.4.1**). Os valores de q_e foram determinados com auxílio da **equação 3**:

$$q_e = V/m (C_i - C_t) \quad (3)$$

onde q_e é a quantidade máxima de Pb(II) adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}), V é o volume da solução de do metal avaliado; m é a massa de adsorvente; C_i é a concentração inicial de Pb(II) (mg L^{-1}) e C_t é a concentração remanescente de Pb(II).

4.4.4 Ajuste dos modelos cinéticos e isotérmicos de adsorção

Os resultados realizados nos estudos cinéticos e de adsorção foram submetidos aos diferentes modelos. Todos os modelos empregados foram ajustados utilizando o software Origin 8.5[®]. Os modelos que caracterizaram os processos cinéticos e adsortivos foram selecionados com base nos valores de R^2 .

4.4.5 Estudos de reuso

O reuso do bioadsorvente foi determinado em três ciclos de adsorção/dessorção. Soluções na concentração de 150 mg L^{-1} de chumbo foram

colocados em contato com 25 mg do bioadsorvente a pH 4 por 180 minutos. As soluções foram filtradas para separação do adsorvente. O sólido remanescente foi sujeito ao processo de dessorção, conduzido por 240 minutos em solução de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ agitada constantemente a 100 rpm. Esse procedimento (adsorção/dessorção) foi repetido três vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção dos Bioadsorventes

Estudos anteriores relatam o emprego de polímeros naturais em processos de adsorção, com resultados promissores no tratamento de águas residuárias contendo metais pesados, em especial o chumbo (FACCHI, CAZETTA, CANESIN, ALMEIDA, BONAFÉ, KIPPER, & MARTINS, 2018a; MOUSA et al., 2016; NGAH, FATINATHAN, 2010). Neste sentido, o presente estudo investigou a aplicação da blenda polimérica Quitosana/Pectina para o tratamento de meios aquosos contendo chumbo. A melhor condição avaliada a partir de dados prévios foi de 1% de quitosana e 2,5% de pectina. Esse novo material será chamado QT/PEC. O material estável é apresentado na **Figura 3A**.

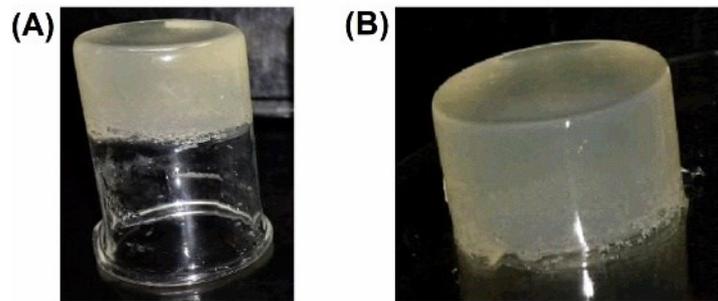


Figura 3 Bioadsorbente QT/PEC2.5 antes (A) e após lavagem (B) para neutralização.

O grupamento $-NH_2$ da molécula da quitosana apresenta um valor de pKa de 6,25 (BASU, GUHA, RAY, 2017; PAULINO et al., 2011). Assim, quando este polissacarídeo é solubilizado em meio diluído de ácido clorídrico ocorre a protonação deste grupo, formando o íon amônio ($-NH_3^+$). Entretanto, a pectina apresenta em sua estrutura grupos carboxilatos ($-COOH$) com pKa variando de 3,6 a 4,1. Desta forma, quando solubilizado em água ocorrerá a perda de um próton, originando o íon negativamente carregada, o ânion carboxilato, $-COO^-$. A atração eletrostática forte entre os dois polissacarídeos formará um complexo polieletrólítico estável (**Figura 4**) (DE OLIVEIRA et al., 2020; MARTINS et al., 2020). A alta estabilidade deste material é devido a razão mássica adequada entre Quitosana/Pectina de 0,26 (DE ALMEIDA et al., 2020).

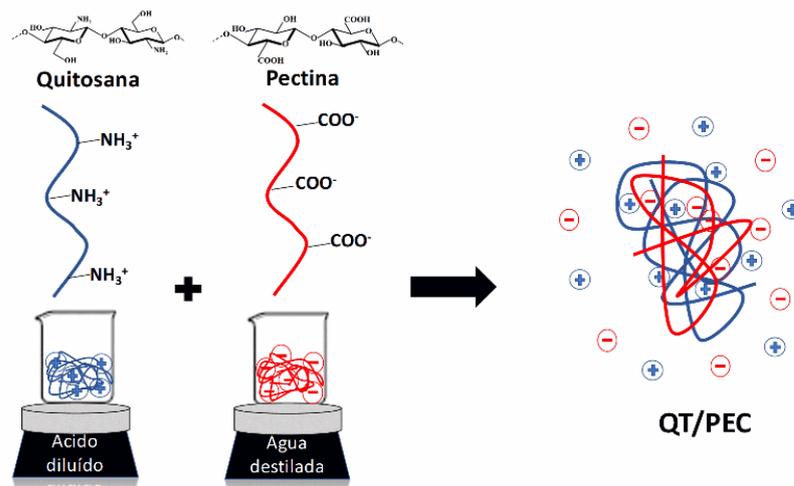


Figura 4: Formação do bioadsorbente a partir dos polissacarídeos precursores.

Em seguida foi realizada a neutralização do material. Esse processo de lavagem é necessário uma vez que a solubilização da quitosana foi realizada em meio de ácido clorídrico diluído. O ajuste do pH do meio é fundamental pois interfere diretamente no processo de adsorção. Este é afetado pois os grupos responsáveis pela interação adsorvente-metal podem assumir formas diferentes em função do pH. Esse procedimento foi realizado empregando uma solução diluída de hidróxido de sódio (NaOH) até a obtenção neutralidade. Mesmo após a neutralização o material se mostrou estável, como pode ser visto na Figura 3B. Esse resultado corrobora com a alta estabilidade alcançada nas razões mássicas de polissacarídeos empregadas.

5.2 Caracterização dos Bioadsorventes

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de FTIR (**Figura 5A e 5B**) foram realizados nos precursores, quitosana e pectina, assim como para as amostras QT/PEC antes e após a adsorção. As regiões de $3400-3449\text{ cm}^{-1}$ correspondem aos grupos $-OH$ e em 2900 cm^{-1} é referente aos estiramentos de carbonos alifáticos. Ambos grupamentos fazem parte destes polissacarídeos. A banda observada na região de 1740 cm^{-1} no espectro da pectina pura não foi identificada no espectro da quitosana (**Fig. 5A**). Ambos os sinais, 1636 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} , são referentes aos estiramentos das ligações $C=O$ de amida (quitosana) e ácido carboxílico (pectina), respectivamente (AADIL, PRAJAPATI, JHA, 2016). No mesmo espectro a banda identificada em 1521 cm^{-1} é atribuída as ligações $-NH^+$ da quitosana (Y. LIU, HU, YAO, SU, HU, 2019) e em 1378 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico do ânion carboxilato $-COO^-$. A **Fig. 5B** confirma a formação do complexo polieletrólítico entre a quitosana e a pectina devido ao surgimento do sinal em 1740 cm^{-1} característico do grupamento amida presente na quitosana e ausente no espectro da pectina. Além disso, é possível observar que não houve mudança significativa nos sinais detectados para o QT/PEC antes e após o processo de adsorção.

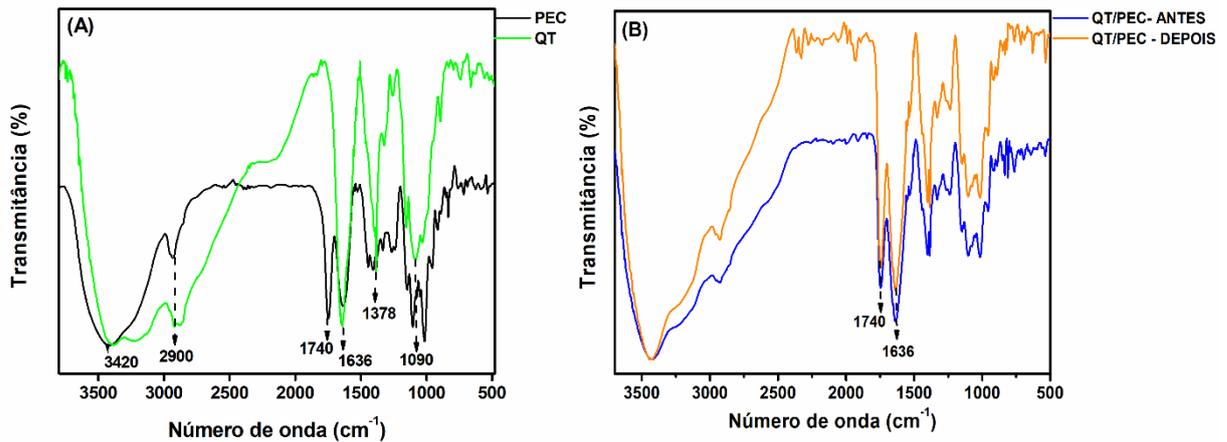


Figura 5: Espectros de infravermelho para os polissacarídeos puros (quitosana e pectina) (A), bioadsorvente antes e após a adsorção (B).

5.2.2 MEV/EDS

As micrografias das superfícies do bioadsorvente são apresentadas na **figura 6**, antes e após o processo de adsorção em diferentes ampliações. As imagens apresentadas antes da etapa de adsorção (**Fig. 6A e 6B**) corroboram com os resultados abordados na seção 5.1. Superfícies compactadas sem quebras aparentes confirmam a formação do complexo polieletrólítico QT/PEC estável. Não foi constatado alterações significativas na superfície do bioadsorvente, mesmo após o processo de adsorção (**Fig. 6C e 6D**). Esta informação ratifica a alta estabilidade e durabilidade alcançada pelo QT/PEC. Materiais a base de QT/PEC foram preparados variando a razão em peso de quitosana e pectina na proporção QT/PEC 85/15 a 30/70 com razão mássica de 5,66 a 0,42. Os autores relataram a formação de superfícies com porosidade significativa e com fragilidade aparente (CHEN et al., 2010). Outro material obtido a partir de uma pectina com alto grau de O-metoxilação entre QT/PEC empregaram razão mássica de 0,1 a 5,20 (MACIEL, YOSHIDA, FRANCO, 2015). Neste estudo, a mistura exibiu superfícies lisas e homogêneas. Essas características foram indicadas pelos autores como uma forte interação entre os polissacarídeos, assim como reportado em nosso estudo.

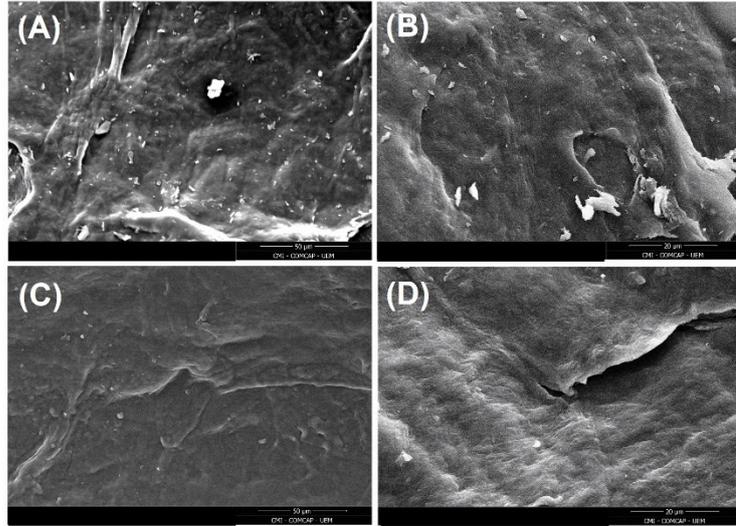


Figura 6: Imagens de MEV para QT/PEC antes (A e B) e após (B e D) o processo de adsorção com ampliações diferentes.

A adsorção do metal foi avaliada por energia dispersiva de raios-X concomitantemente as análises de MEV. O material foi analisado antes e após o processo de adsorção. Na **Figura 7A** é possível identificar na superfície do material a presença de átomos como carbono, nitrogênio, oxigênio e ouro. C, N e O são característicos dos polissacarídeos que compõe a blenda QT/PEC. Esses átomos foram identificados nos grupos funcionais apontados pelos espectros de FTIR (**Seção 5.2.1**). O Au foi identificado uma vez que as amostras são recobertas com este metal para aumentar a condutividade e melhorar a qualidade das imagens. Os mesmos átomos foram identificados na superfície do material após o processo de adsorção (**Figura 7B**), exceto pela presença do Pb(II). Este resultado comprova que o metal foi removido da solução após a adição do bioadsorvente QT/PEC. Esses resultados foram confirmados nos testes de adsorção.

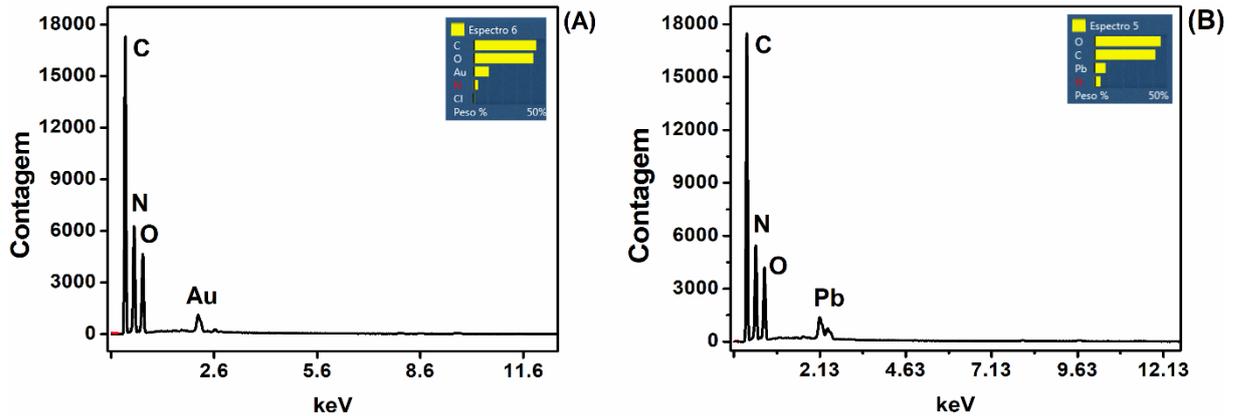


Figura 7: Espectro EDS para QT/PEC antes (A) e após (B) a adsorção.

5.2.3 Análise térmica (TGA/DTG e DSC)

As análises termogravimétricas foram realizadas nos precursores e no QT/PEC (**Figura 8**). A primeira derivada das curvas de TGA, denominada de DTG, apontam as regiões características de perda de massa de cada amostra. O primeiro estágio da DTG está relacionada a perda de água e compostos voláteis a temperatura próxima a 100°C, enquanto que o segundo é atribuído principalmente à despolimerização e decomposição da unidade de polissacarídeo, descarboxilação dos anéis de sacarídeo e desidratação dos anéis de sacarídeo realizada em altas temperaturas (Y. LIU et al., 2019; ZHANG et al., 2020). O terceiro estágio, está associado à formação de materiais carbonáceos juntamente com a decomposição da estrutura do polímero, formação de cinzas e liberação de CO_2 (C., B.R., G., N., M., 2018; LESSA, GULARTE, GARCIA, FAJARDO, 2017; MENDES et al., 2019; ZHANG et al., 2020).

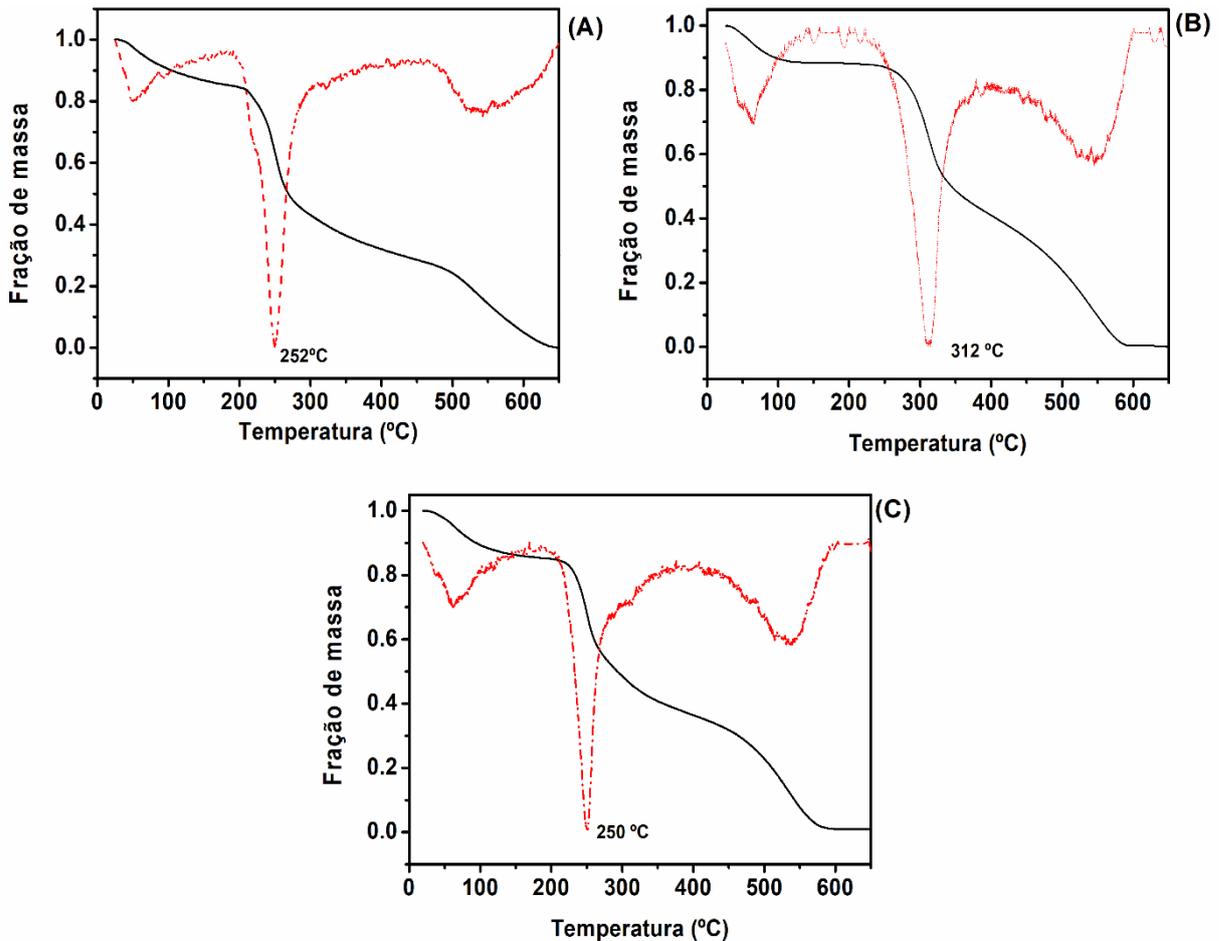


Figura 8: TGA e DTG para pectina (A), quitosana (B), e QT/PEC (C).

Os termogramas para os polissacarídeos puros indicaram degradações em temperaturas diferentes. A quitosana apresentou maior resistência com o aumento de temperatura quando comparada a pectina. A DTG para pectina apontou perda máxima de massa a temperatura de 252°C, enquanto que a mesma região para a quitosana foi de 312°C. A pectina contém ramificações laterais volumosas, o que reduz a proximidade entre as cadeias dos polissacarídeos, implicando na redução da estabilidade térmica deste material. Liu e colaboradores avaliando a adsorção de Cu^{2+} através do hidrogel glicose/quitosana obteve um valor similar para a quitosana (317°C) (Y. LIU et al., 2019). Os resultados encontrados neste estudo para a pectina também estão em acordo com trabalho anterior (C. et al., 2018). As diferenças na estabilidade térmica dos polissacarídeos dependem do peso molecular, formas de produção, presença de impurezas, do grau de acilação ou desacetilação, entre outros (DE

OLIVEIRA et al., 2019). A temperatura indicada pela DTG para a blenda QT/PEC foi de 250°C, próximo ao ponto de máxima degradação da pectina. Fato este que pode ser explicado devido a quantidade majoritária (próximo a 400 %) da pectina na blenda. Portanto, a pectina governa as interações entre as cadeias dos polissacarídeos.

As curvas de DSC indicaram eventos endotérmicos (73 e 87 °C) e exotérmicos (240 e 247 °C) em diferentes temperaturas para o QT/PEC antes e após o processo de adsorção (**Figura 9**). As amostras após a adsorção apresentaram eventos endotérmico e exotérmico com temperaturas maiores. O Pb (II) presente no material após a adsorção (comprovado pelo espectro de EDS, **seção 5.4.2**) pode atuar como um agente de reticulação entre os polissacarídeos, aumentando a interação entre suas cadeias. A interação do metal com os grupos dos polissacarídeos pode ocorrer através da atração eletrostática ou por coordenação (Facchi, Cazetta, Canesin, Almeida, Bonafé, Kipper, & Martins, 2018a). Estes pontos de interação podem contribuir para maior estabilidade térmica do material, ocasionando o deslocamento da temperatura na região de degradação do material de 240 para 247 °C. Esse mecanismo é conhecido uma vez que metais não-tóxicos, como potássio, cálcio e sódio tem sido amplamente empregado em processos de reticulação física entre cadeias de polissacarídeos (BERTON et al., 2020; CHEN et al., 2010; S. LIU, LI, 2016; WANG, YUAN, CUI, LIU, 2018).

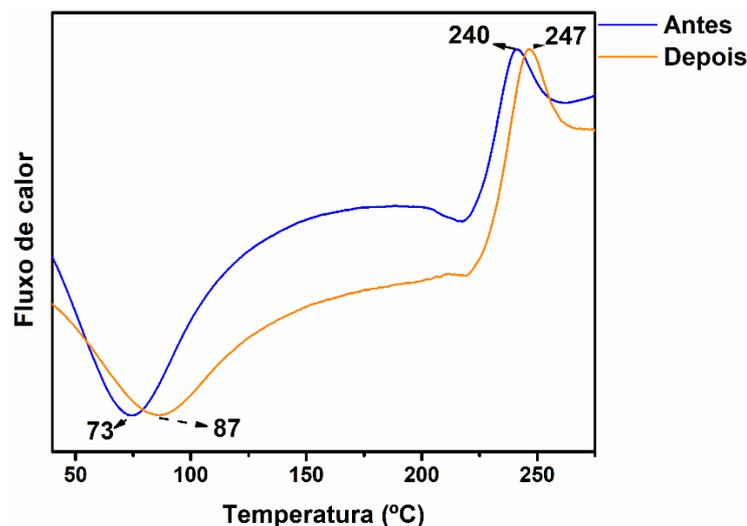


Figura 9: DSC para QT/PEC antes e após a adsorção.

5.2.4 Titulação de Boehm

Grupos sensíveis ao pH foram estimados a partir da titulação com soluções de NaHCO_3 , NaCO_3 , NaOH e HCl . Portanto, grupos com características básicas foram apontados através da solução de HCl e os grupos ácidos pelas soluções de NaHCO_3 , NaCO_3 , NaOH . Os resultados indicam a predominância de grupos com características ácidas ($1,688 \text{ mmol g}^{-1}$ de QT/PEC) comparadas as básicas ($0,01425 \text{ mmol g}^{-1}$ de QT/PEC). Os grupos sensíveis as variações de pH presentes nas estruturas químicas dos polissacarídeos são carboxilas (pectina), aminas e amidas (quitosana).

5.2.5 pH de carga zero (pH_{pcz})

Os processos de adsorção estão intimamente ligados com o pH do meio, visto que podem influenciar significativamente a superfícies dos materiais. Isso ocorre devido aos grupos funcionais sensíveis a alterações no valor do pH, como aminas (quitosana) e carboxilas (pectina) como apontado na **seção 5.2.4**. Assim o pH_{pcz} do material é necessário para ajudar a compreender como os processos de adsorção ocorrem em função do pH. Foram estudados os valores de pH de 1 a 8. No entanto, os íons chumbo Pb (II) apresentam um valor de limite de pH antes que ocorra sua precipitação. É sabido que o chumbo tende a formar precipitado ($\text{Pb(OH)}_{2(\text{s})}$) em pH superior a 5 (BASU et al., 2017; HADDOU et al., 2014). A análise da **Figura 10** indica que o QT/PEC apresentou ponto de carga zero próximo a 4,0. Nesse sentido, conseguimos prever que valores abaixo do $\text{pH}_{(\text{pcz})}$ provavelmente o material apresentará carga positiva, devido a protonação dos grupos amino ($-\text{NH}_2$) e carboxilato ($-\text{COO}^-$) presente nas moléculas de quitosana e pectina, respectivamente. Entretanto, valores de pH acima do $\text{pH}_{(\text{pcz})}$ teremos materiais com cargas predominantemente negativas, devido a desprotonação dos ácidos carboxílicos presentes nos polímeros de pectina e a saída dos átomos de hidrogênio que estão na forma do íon amônio. Portanto, em pH superiores a 4 esse material seria capaz adsorver espécies catiônicas por atração eletrostática, como por exemplo íons

chumbo Pb (II), além dos grupos desprotonados, como o $-NH_2$, poderem se coordenar a ele formando uma ligação covalente coordenada (BASU; GUHA; RAY, 2017; FACCHI, 2018).

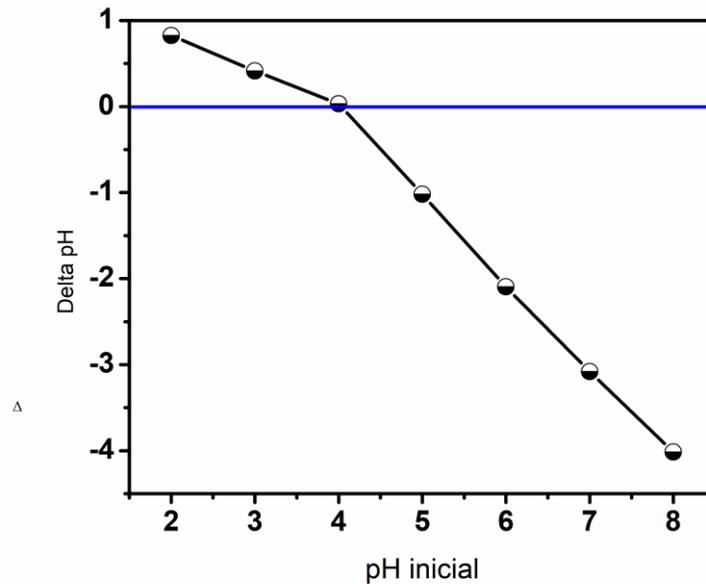


Figura 10: pH(pcz) para o QT/PEC.

5.3 Estudos de Adsorção

5.3.1 Efeito do pH e Dosagem

O pH do meio influencia diretamente a carga superficial de um adsorvente e, portanto, é necessário conhecer este efeito para ajudar a entender as interações que existem entre adsorvente-adsorbato (FACCHI et al., 2018). Nesse sentido, a eficiência da adsorção foi avaliada em termos de Q_m em função do pH (**Figura 11**).

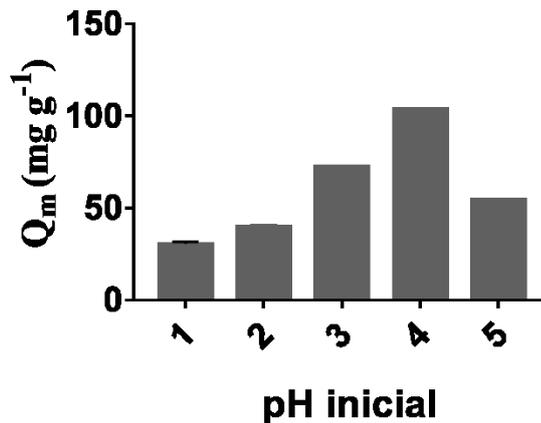


Figura 11: Estudos de Q_m em função do pH para QT/PEC.

Os valores de Q_m variaram de aproximadamente 30 a 105 mg g⁻¹. Os valores de Q_m obtidos em toda a faixa de pH foram estatisticamente diferentes com 95% de confiança a partir do teste de *Tukey*. O maior valor para Q_m foi obtido empregando o pH 4 (103,9 mg g⁻¹). Sendo assim, os futuros testes foram realizados neste valor de pH.

Os resultados de Q_m obtidos em pH abaixo de 4 corroboram com os dados gerados pela análise de pH_{pcz}, onde valores de pH inferiores 4 o material apresenta carga resultante positiva. Essa carga pode repelir os íons Pb (II) diminuindo a eficiência do processo. Além disso, em meios mais ácidos (pH 1, 2 e 3) pode ocorrer competição pelos sítios ativos do material adsorvente (PAULINO et al., 2011). Entretanto, em pH superior a quatro os grupos carboxilatos da pectina começam a ser removidos, pKa (3,6 a 4,1), gerando uma carga negativa. Assim os íons chumbo podem ser adsorvidos no material por dois caminhos. O primeiro por atração eletrostática entre os grupos negativos (carboxilatos) e positivos Pb(II), e podendo se coordenar ao nitrogênio, como discutido anteriormente. Ambos os processos aumentam as possibilidades de ocorrer a adsorção do material frente ao adsorvente.

Diferentes quantidades do material (QT/PEC) foram adicionados a solução de Pb (II) para avaliar a quantidade ideal de adsorvente. A **Figura 12** mostra que os valores de Q_m aumentaram com a diminuição da quantidade de QT/PEC adicionada. Os valores de Q_m foram estatisticamente diferentes ($p < 0,05$), seguindo uma

tendência de redução com o aumento da dosagem 25 mg > 50 mg > 100mg. O baixo valor de dosagem obtido pode ter relação com a saturação dos sítios ativos do QT/PEC, fato que não ocorreu quando 50 e 100 mg foram adicionados. Neste sentido, 25 mg de adsorvente foi considerado o melhor valor para se aplicar nos estudos de adsorção. Portanto, Otimizar a dosagem de adsorvente é fundamental para manter boas relações entre eficiência e custo no processo de adsorção.

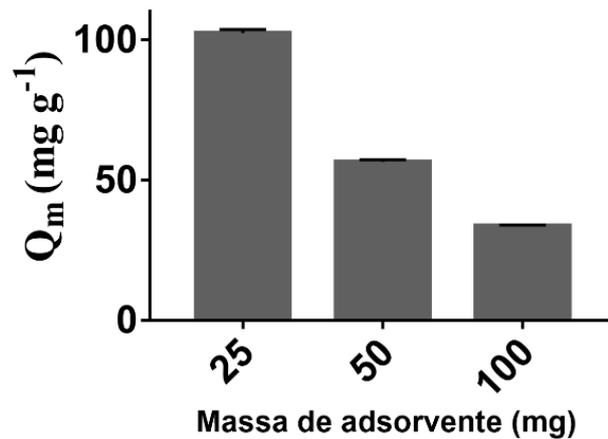


Figura 12: Efeito da dosagem nos estudos de adsorção para QT/PEC.

5.3.2 Cinética de Adsorção

Os estudos cinéticos para o QT/PEC são apresentados na **Figura 13**. Soluções de concentração 150 mg L^{-1} de Pb(II) foram adicionados a 25 mg de adsorvente em pH 4, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. É possível inferir a partir da **Figura 13** que o equilíbrio do sistema foi obtido a partir de 60 minutos. O curto tempo pode estar relacionado a afinidade entre adsorvente-adsorbato. Materiais preparados a base de quitosana e alginato enriquecidos com partículas magnéticas de ferro avaliaram a remoção de chumbo de águas residuárias de baterias e alcançaram equilíbrio após 60 minutos (FACCHI et al., 2018). Hidrogéis de quitosana impregnados com magnetita estudaram a remoção de metais pesados de meios aquáticos como Pb(II), Cd(II) e Cu(II). Em todos os casos tempos maiores foram requeridos para chegar ao estado de equilíbrio. O chumbo levou aproximadamente 1000 minutos (PAULINO et al., 2011).

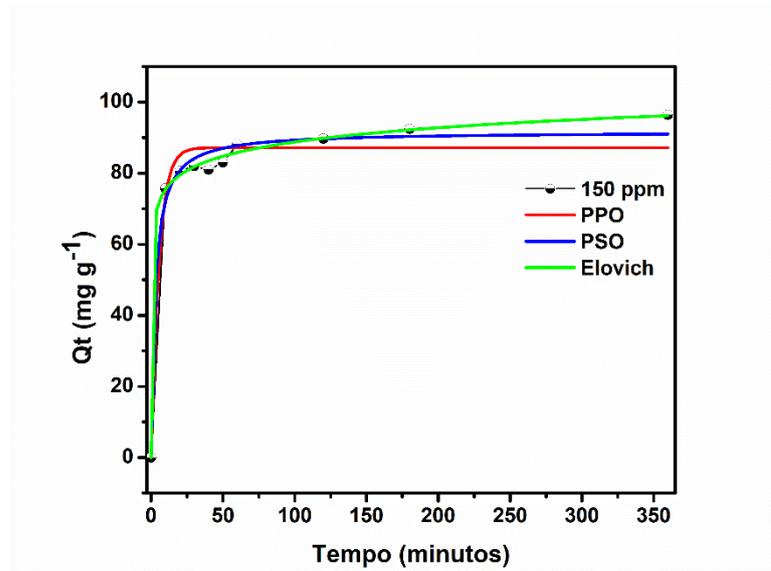


Figura 13: Curvas cinéticas obtidas a partir de dados experimentais e modelos cinéticos teóricos.

Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich foram ajustados aos valores obtidos experimentalmente. Seus parâmetros cinéticos estão descritos na **Tabela 1**. Em resumo, todos os modelos apresentaram valores adequados para o coeficiente de correlação (R^2). No entanto, os modelos que se destacaram foram o de Elovich seguido pelo PSO, ambos com $R^2 > 0,99$. Os valores expressivos destes valores sugerem confiabilidade nos dois modelos para inferir o comportamento do processo de adsorção. Estudos anteriores sugerem que o modelo de Elovich se aplica em superfícies com energia não homogêneas, e que o processo de dessorção não influencia na cinética de adsorção assim como as interações entre adsorvente-adsorbato (PEZOTI, CAZETTA, BEDIN, SOUZA, SOUZA, et al., 2016; SEN GUPTA, BHATTACHARYYA, 2011; TAN, HAMEED, 2017). Neste contexto, Elovich preconiza que os processos de adsorção ocorram por adsorção química em sistemas sólido-líquido sob superfícies heterogêneas (INYANG, ONWAWOMA, BAE, 2016; RAFATI, EHRAMPOUSH, RAFATI, MOKHTARI, MAHVI, 2016). Os parâmetros abordados por este modelo α e β infere informações sobre a taxa de adsorção e dessorção do processo de adsorção, respectivamente. Desta

forma, os valores de α e β indicam que o processo de adsorção é muito favorecido comparado ao processo de dessorção.

O modelo PSO descreve que o processo de adsorção é governado por quimissorção. Neste caso, ocorre o compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e adsorvente. Ainda, sugere que a quantidade de metal adsorvida é constante ao longo do tempo (BELTRAME et al., 2018). Este modelo forneceu altos valores de R^2 e proximidade entre os valores de $Q_{e \text{ exp}}$ e $Q_{e \text{ teórico}}$. Assim, podemos sugerir que o processo que rege essa adsorção seja por quimissorção, uma vez que ambos os modelos indicam através de seus parâmetros este caminho.

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos dos modelos PPO, PSO e Elovich obtidos a partir de dados experimentais.

	$Q_{e \text{ exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	PPO	PSO	Elovich
		$q_e = 85,64$	$q_e = 89,55$	$\alpha = 8,02E6$
150 mg L⁻¹	85,43	$k_1 = 0,2047$	$k_2 = 0,0051$	$\beta = 0,2178$
		$R^2 = 0,9783$	$R^2 = 0,9918$	$R^2 = 0,9968$

$q_e = \text{mg g}^{-1}$, $k_1 = \text{min}^{-1}$, $k_2 = \text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $\alpha = \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-2}$, $\beta = \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$; PPO – Modelo de pseudo primeira ordem; PSO – Modelo cinético de pseudo segunda ordem.

5.3.3 Isotermas de Adsorção

A **Figura 14** apresenta a isoterma do material QT/PEC com os modelos ajustados aos dados experimentais. Os modelos investigados foram os de Langmuir, Freudlich, Sips e Redlich-Peterson. Os parâmetros das diferentes isotermas (**Tabela 2**) permitem sugerir o comportamento do processo de adsorção entre adsorbato e adsorvente.

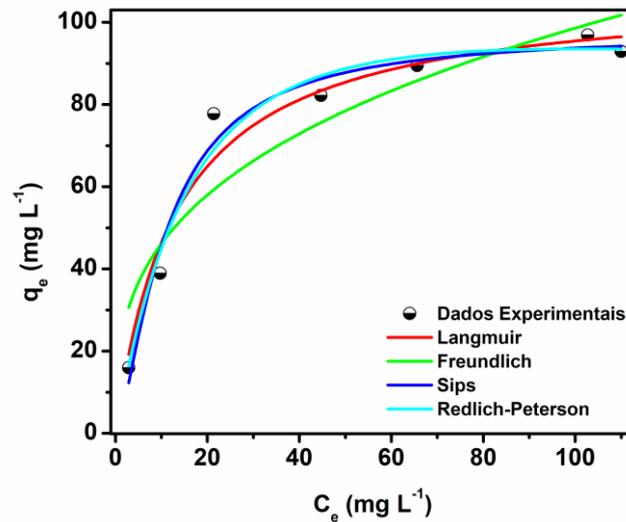


Figura 14: Isotermas de adsorção obtidas a partir de dados experimentais.

Os modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson foram os que melhor se ajustaram aos resultados experimentais. A proximidade entre os valores teóricos e experimentais resultaram em valores de $R^2 > 0,96$. Os três melhores modelos apresentaram valores deste coeficiente próximos. O modelo de Langmuir indica que o processo de adsorção ocorra em monocamada, sobre uma superfície homogênea, com sítios ativos definidos em quantidade de energia equivalente entre adsorvente e adsorbato, sem interagir com sítios vizinhos (GHOSAL GUPTA, 2017; NERIS, LUZARDO, DA SILVA, VELASCO, 2019; PEZOTI, CAZETTA, BEDIN, SOUZA, MARTINS, et al., 2016). A constante K_L deste modelo relaciona a afinidade do adsorvente e adsorbato. Processos de adsorção com valor variando de 0 a 1,0 são considerados favoráveis (ERDOĞAN et al., 2005; PATHAK, MANDAVGANE, 2015). Entretanto, apesar dos altos valores de R^2 , este modelo prevê baixa afinidade entre adsorvente-adsorbato.

O modelo de Redlich-Peterson pode ser aplicado para descrever processos de adsorção em superfícies heterogêneas quanto homogêneas, permitindo que ocorra a formação de monocamada (química) (BRDAR, ŠĆIBAN, TAKAČI, DOŠENOVIC, 2012; PEZOTI, CAZETTA, BEDIN, SOUZA, MARTINS, et al., 2016; ROSTAMIAN, NAJAFI, RAFATI, 2011). O parâmetro g empregado neste modelo foi construído

baseado em princípios dos modelos de Freundlich e Langmuir. O material apresentou valor de aproximadamente 1. Valores de g próximos a unidade sugerem que a adsorção aconteça em monocamada (químisorção) e que as espécies adsorvidas sejam equivalentes. O modelo híbrido de Sips também relaciona conceitos dos modelos de Freundlich e Langmuir. O parâmetro m_s indica o grau de heterogeneidade do material. O valor próximo a unidade comprova a superioridade do modelo de Langmuir frente ao de Freundlich.

Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, e Sips.

Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Peterson
$Q_m = 108,15$	$K_f = 28.60$	$Q_m = 97.55$	$a = 6.19$
$k_L = 0,0752$	$n_f = 3.03$	$K_s = 0.09$	$b = 0.03$
$R^2 = 0,9590$	$R^2 = 0.8438$	$m_s = 1.45$	$g = 1.17$
		$R^2 = 0.9673$	$R^2 = 0.9623$

$q_m = \text{mg g}^{-1}$, $k_L = \text{mg}^{-1}$, $k_F = \text{mg g}^{-1}$, $k_s = \text{L mg}^{-1}$, $a = \text{L mg}^{-1}$, $b = \text{L g}^{-1}$

Estudos anteriores também empregaram polissacarídeos para remoção de metais de águas residuárias. Eles relataram maiores e menores valores de Q_m quando comparado a este estudo. No entanto, em todos os casos maior quantidade de adsorvente foi necessária. Nosso estudo alcançou Q_m de $85,43 \text{ mg g}^{-1}$ com apenas 25 mg de QT/PEC. O material compósito baseado em quitosana e montmorilonita foi aplicado para remoção de cobre, níquel, chumbo e zinco. Esse compósito preparado atua em sistema de metal único e multi-metal. O valor de Q_m foi de $29,85 \text{ mg g}^{-1}$ utilizando 100 mg de material adsorvente (Tsai et al., 2016). Paulino e colaboradores também empregaram hidrogéis de quitosana em processos de adsorção (PAULINO et al., 2011). Eles obtiveram valores de Q_m de $88,94 \text{ mg g}^{-1}$ adicionando 100 mg de adsorvente. Materiais *beads* baseados em quitosana e celulose indicaram valores de

171,00 mg g⁻¹ utilizando 100 mg de adsorvente (ZHOU, FU, ZHANG, ZHAN, LEVIT, 2014).

5.3.4 Reuso do material

A reutilização do material é uma característica fundamental e deve ser avaliada para evitar a produção de um resíduo secundário. Desta forma o material foi submetido a três ciclos de adsorção/dessorção. Os três ciclos de adsorção apresentaram valores de 52,49 % ± 4,3, 50,26 % ± 7,3 e 50,11 % ± 0,26. Esses valores não apresentaram diferença significativa (teste de *Tukey* $p > 0.05$). Facchi e colaboradores conseguiram remover aproximadamente 51%, 48 % e 48 % de Pb (II) nos três primeiros ciclos de adsorção empregando um adsorvente a base de polissacarídeos. Os ensaios de dessorção realizados em cada ciclo mostrou uma forte interação do Pb (II) com o QT/PEC. Esses valores foram de 14 %, 8% e 8% para o primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente. Esta forte atração entre adsorvente-adsorbato foi relatada nas isotermas de adsorção. Paulino e co-autores sugerem que a baixa capacidade do material em dessorver ocorre devido ao aumento das reações irreversíveis que ocorrem entre os cátions metálicos e os grupos aniônicos (PAULINO et al., 2011).

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir das diferentes técnicas de caracterização indicam a obtenção de um novo adsorvente. O processo de adsorção também foi avaliado, indicando que o mesmo deverá ser realizado em pH 4 com 25 mg de adsorvente. Além disso, os ajustes dos modelos cinéticos e de adsorção indicaram forte interação entre o adsorvente-adsorbato (QT/PEC-Pb(II)). Testes de reuso indicaram que o novo material pode ser reutilizado mantendo a eficiência mesmo após três repetições.

7 REFERÊNCIAS

AADIL, K. R., PRAJAPATI, D., & JHA, H. (2016). Improvement of physico-chemical and functional properties of alginate film by Acacia lignin. **Food Packaging and Shelf Life**, 10, 25–33. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2016.09.002>.

ABDEL-TAWWAB, M.; EL-SAYED, G. O.; SHADY, S. H. Effect of dietary active charcoal supplementation on growth performance, biochemical and antioxidant responses, and resistance of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.) to environmental heavy metals exposure. **Aquaculture**, v. 479, p. 17–24, Out./2017.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1–2, p. 36–59, 2011.

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V; COSTA, A. C. F.M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 27–34, Dez./2007.

BASU, M., GUHA, A. K., & RAY, L. (2017). Adsorption of Lead on Cucumber Peel. **Journal of Cleaner Production**, 151, 603–615. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.03.028>.

BELTRAME, K. K., CAZETTA, A. L., DE SOUZA, P. S. C., SPESSATO, L., SILVA, T. L., & ALMEIDA, V. C. (2018). Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 147(April 2017), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>.

BERTON, S. B. R., DE JESUS, G. A. M., SABINO, R. M., MONTEIRO, J. P., VENTER, S. A. S., BRUSCHI, M. L., ... BONAFÉ, E. G. (2020). Properties of a commercial κ-

carrageenan food ingredient and its durable superabsorbent hydrogels. **Carbohydrate Research**, 487, 107883. <https://doi.org/10.1016/J.CARRES.2019.107883>.

BOSE-O'REILLY, S.; YABE J.; SCHUTZMEIER, P.; ERICSON, B.; CARAVANOS, J. Lead intoxicated children in Kabwe, Zambia. **Environmental Research**, Out./2017.MAKUMBA J.;

BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1–2, p. 43–51, 2006.

BHATTARAI, N.; GUNN, J.; ZHANG, M. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 62, n. 1, p. 83–99, 2010.

BRASIL. 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 Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**. Brasília - DF, 2011.

BRATSKAYA, S.; SCHWARZ, S.; CHERVONETSKY, D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2955–2961, Jul./2004.

BRDAR, M., ŠĆIBAN, M., TAKAČI, A., & DOŠENOVIĆ, T. (2012). Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin. **Chemical Engineering Journal**, 183, 108–111. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.036>.

C., M., B.R., K., G., S., N., M. K., & M., S. (2018). Carboxymethylation of pectin: Optimization, characterization and in-vitro drug release studies. **Carbohydrate Polymers**, 194, 311–318. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.04.042>.

CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C.; SILVA, T. L.; PAESANO JUNIOR, A.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. C. Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1058–1068, Set./2016.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1592–1601, Mai./2015.

CHEN, P. H., KUO, T. Y., KUO, J. Y., TSENG, Y. P., WANG, D. M., LAI, J. Y., & HSIEH, H. J. (2010). Novel chitosan-pectin composite membranes with enhanced strength, hydrophilicity and controllable disintegration. **Carbohydrate Polymers**, 82(4), 1236–1242. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.057>.

CHENG, D.; PETERS, E. A. J. F.; KUIPERS, J. A. M. Performance study of heat and mass transfer in an adsorption process by numerical simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 160, p. 335–345, mar./2017.

COIMBRA, P. et al. Preparation and chemical and biological characterization of a pectin/chitosan polyelectrolyte complex scaffold for possible bone tissue engineering applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n.1, p. 112–118, 2011.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 30, n. 1, p. 38–70, Fev./2005.

CSUROS, M. CSUROS, C. **Environmental sampling and analysis for metals**. New York:Lewis Publishers, 2002.

DE ALMEIDA, D. A., SABINO, R. M., SOUZA, P. R., BONAFÉ, E. G., VENTER, S. A. S., POPAT, K. C., ... MONTEIRO, J. P. (2020). Pectin-capped gold nanoparticles synthesis in-situ for producing durable, cytocompatible, and superabsorbent hydrogel composites with chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, 147, 138–149. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.01.058>.

DENG, S.; BAI, R.; CHEN, J. P. Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal. **Langmuir**, v. 19, n. 12, p. 5058–5064, 2003.

DE OLIVEIRA, A. C., SABINO, R. M., SOUZA, P. R., MUNIZ, E. C., POPAT, K. C., KIPPER, M. J., ... MARTINS, A. F. (2020). Chitosan/gellan gum ratio content into blends modulates the scaffolding capacity of hydrogels on bone mesenchymal stem cells. **Materials Science and Engineering: C**, 106, 110258. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.110258>.

DE OLIVEIRA, A. C., VILSINSKI, B. H., BONAFÉ, E. G., MONTEIRO, J. P., KIPPER, M. J., & MARTINS, A. F. (2019). Chitosan content modulates durability and structural homogeneity of chitosan-gellan gum assemblies. **International Journal of Biological Macromolecules**, 128, 114–123. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.01.110>.

DUBEY, R.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A. K. Chitosan-alginate nanoparticles (CANPs) as potential nanosorbent for removal of Hg(II) ions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 32–44, Dez./2016.

EPA. Protect Children, Protect Our Future. **Health Perspect - United States Environmental Protection Agency - EPA**. EUA, v. 116, p. 1285–1293, 2008.

EPA. Basic Information about Lead in Drinking Water. **United States Environmental Protection Agency - EPA**. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/basicinformation-about-lead-drinking-water> (Acesso em Setembro, 2017).

ERDOĞAN, S., ÖNAL, Y., AKMIL-BAŞAR, C., BILMEZ-ERDEMOĞLU, S., SARICI-ÖZDEMİR, Ç., KÖSEOĞLU, E., & İÇDUYGU, G. (2005). Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, 252(5), 1324–1331. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.089>.

ETESAMI, H. Bacterial mediated alleviation of heavy metal stress and decreased accumulation of metals in plant tissues: Mechanisms and future prospects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 175, p. 175-191, Jan./2018.

FACCHI, D. P. **Aplicação de hidrogéis de quitosana/alginato com propriedade magnética na remoção de íons Pb (II) de sistemas aquosos**. 2019. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

FACCHI, D. P., CAZETTA, A. L., CANESIN, E. A., ALMEIDA, V. C., BONAFÉ, E. G., KIPPER, M. J., ... MARTINS, A. F. (2018). New magnetic chitosan/alginate/Fe₃O₄@SiO₂ hydrogel composites applied for removal of Pb(II) ions from aqueous systems. **Chemical Engineering Journal**, (17). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.142>

FACCHI, D. P., CAZETTA, A. L., CANESIN, E. A., ALMEIDA, V. C., BONAFÉ, E. G., KIPPER, M. J., & MARTINS, A. F. (2018a). New magnetic chitosan/alginate/Fe₃O₄@SiO₂ hydrogel composites applied for removal of Pb(II) ions from aqueous systems. **Chemical Engineering Journal**, 337, 595–608. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.12.142>.

FACCHI, D. P., CAZETTA, A. L., CANESIN, E. A., ALMEIDA, V. C., BONAFÉ, E. G., KIPPER, M. J., & MARTINS, A. F. (2018b). New magnetic chitosan/alginate/Fe₃O₄@SiO₂ hydrogel composites applied for removal of Pb(II) ions from aqueous systems. **Chemical Engineering Journal**, 337, 595–608. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.12.142>.

FARHADI, S.; AMINI, M. M.; DUSEK, M.; KUCERAKOVA, M.; MAHMOUDI, F. A new nanohybrid material constructed from Keggin-type polyoxometalate and Cd(II) semicarbazone Schiff base complex with excellent adsorption properties for the removal of cationic dye pollutants. **Journal of Molecular Structure**, v. 1130, p. 592–602, Nov./2017.

FORMATION, P. et al. (EPA) Environmental Protection Question regarding this notice may be addressed to Mr. Ernst P. Hall at (202) 382-7126. v. 51, n. 167, p. 30814–30817, 1986.

FRAEYE, I. et al. Fine-tuning the properties of pectin-calcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and environmental conditions. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 5, p. 219–228, 2010.

FISHMAN, M. L. et al. Microwave-assisted extraction of lime pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 8, p. 1170–1177, 2006.

GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G. et al. Oxidized dextrans as alternative crosslinking agents for polysaccharides: Application to hydrogels of agarose-chitosan. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 2, p. 798–811, 2014.

GHAZY, S. E.; GAD, A. H. M. Lead separation by sorption onto powdered marble waste. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 277–286, 2014.

GHOSAL, P. S., & GUPTA, A. K. (2017). Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, 225, 137–146. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>.

GUO, X. et al. Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 441–448, 2012.

GUPTA, M.; GUPTA, H.; KHARAT, D. S. Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis. **Environmental Technology and Innovation**, v. 10, p. 91–101, 2018.

GUPTA, V. K.; NAYAK, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 81–90, Jan./2012.

HADDOU, N., GHEZZAR, M. R., ABDELMALEK, F., OGNIER, S., MARTEL, M., & ADDOU, A. (2014). Plasmacatalytic removal of lead acetate assisted by precipitation. **Chemosphere**, 107, 304–310. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.12.071>.

HALIM, A. et al. Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management Removal of toxic metal ions from wastewater using ZnO @ Chitosan core- shell nanocomposite. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 9, n. September 2017, p. 67–75, 2018.

HAMEDI, H. et al. Chitosan based hydrogels and their applications for drug delivery in wound dressings : A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, p. 445–460, 2018.

HASAN, Z.; JHUNG, S.H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 329-339, Fev./2015.

HAUFE, S.; BOHRISCH, J.; SCHWARZ, D.; BRATSKAYA, S. Y.; STEINBACH, C.; SCHWARZ, S. Flocculation efficiency of reacylated water soluble chitosan versus

commercial chitosan. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, p. 222–227, Nov./2017.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 54, n. 1, p. 3–12, Jan./2002.

HUA, R.; LI, Z. Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for heavy metal removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 189–200, 2014.

HUANG, Z.; WU, Q.; LIU, S.; LIU, T.; ZHANG, B. A novel biodegradable β -cyclodextrinbased hydrogel for the removal of heavy metal ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 496–501, Mai./2013.

INYANG, H. I., ONWAWOMA, A., & BAE, S. (2016). The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil and Tillage Research**, 155, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.07.013>.

JOHNSON, P. D. et al. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste Management**, v. 22, n. 5, p. 471–480, 2002.

KACZALA, F.; MARQUES, M.; HOGLAND, W. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 235–243, 2009.

KAMAL, O.; POCHAT-BOHATIER, C.; SANCHEZ-MARCANO, J. Development and stability of gelatin cross-linked membranes for copper (II) ions removal from acid waters. **Separation and Purification Technology**, v. 183, p. 153–161, 2017.

KAYA, M.; MUJTABA, M.; EHRLICH, H.; SALABERRIA, A. M.; BARAN, T.; AMEMIYA, C. T.; GALLI, R.; AKYUZ, L.; SARGIN, I.; LABIDI, J. On chemistry of γ -chitin. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 177–186, Nov./2017.

KUBOTA, N.; TATSUMOTO, N.; SANO, T.; TOYA, K. A simple preparation of half Nacetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. **Carbohydrate Research**, v. 324, n. 4, p. 268–274, Mar./2000.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LESSA, E. F. et al. Removal of multi-metals from water using reusable pectin/cellulose microfibers composite beads. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

LESSA, E. F., GULARTE, M. S., GARCIA, E. S., & FAJARDO, A. R. (2017). Orange waste: A valuable carbohydrate source for the development of beads with enhanced

adsorption properties for cationic dyes. **Carbohydrate Polymers**, 157, 660–668. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.10.019>.

LEVIN, R.; BROWN, M. J.; KASHTOCK, M. E.; JACOBS, D. E.; WHELAN, E. A.; RODMAN, J.; SCHOCK, M. R.; PADILLA, A.; SINKS, T. Lead exposures in U.S. children, 2008: Implications for prevention. **Environmental Health Perspectives**, v. 116, n. 10, p. 1285–1293, Mai./2008.

LIU, S., & LI, L. (2016). Thermoreversible gelation and scaling behavior of Ca²⁺-induced κ-carrageenan hydrogels. **Food Hydrocolloids**, 61, 793–800. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2016.07.003>.

LIU, X. et al. Multidentate zwitterionic chitosan oligosaccharide modified gold nanoparticles: Stability, biocompatibility and cell interactions. **Nanoscale**, v. 5, n. 9, p. 3982–3991, 2013.

LIU, Y., HU, L., YAO, Y., SU, Z., & HU, S. (2019). Construction of composite chitosan-glucose hydrogel for adsorption of Co²⁺ ions. **International Journal of Biological Macromolecules**. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.07.202>.

LOFRANO, G. **Emerging Compounds Removal from Wastewater**. 1. ed. New York: Springer, 2012.

MACIEL, V. B.; YOSHIDA, C. M. P.; TEIXEIRA, T. Chitosan / pectin polyelectrolyte complex as a pH indicator. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 537–545, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.047>.

MAHDAVINIA, G. R.; MOSALLANEZHAD, A.; SOLEYMANI, M.; SABZI, M. Magnetic- and pH-responsive κ-carrageenan/chitosan complexes for controlled release of methotrexate anticancer drug. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 209–217, Abr./2017.

MAHINROOSTA, M. et al. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. **Materials Today Chemistry**, v. 8, p. 42–55, 2018.

MARTINS, A. F., VLCEK, J., WIGMOSTA, T., HEDAYATI, M., REYNOLDS, M. M., POPAT, K. C., & KIPPER, M. J. (2020). Chitosan/iota-carrageenan and chitosan/pectin polyelectrolyte multilayer scaffolds with antiadhesive and bactericidal properties. **Applied Surface Science**, 502, 144282. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.144282>.

MARTINS, Jéssica Guerreiro. **Desenvolvimento de membranas de pectina/quitosana e estudos de adsorção de íons Cu(II)**. 2019. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2019.

MARTINS, J. G. et al. Durable pectin / chitosan membranes with self-assembling , water resistance and enhanced mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 188, n. January, p. 136–142, 2018a.

MARTINS, J. G. et al. Pectin-chitosan membrane sca ff old imparts controlled stem cell adhesion and proliferation. **Carbohydrate Polymers**, v. 197, n. February, p. 47–56, 2018b.

MENDES, J. F., MARTINS, J. T., MANRICH, A., SENA NETO, A. R., PINHEIRO, A. C. M., MATTOSO, L. H. C., & MARTINS, M. A. (2019). Development and physical-chemical properties of pectin film reinforced with spent coffee grounds by continuous casting. **Carbohydrate Polymers**, 210, 92–99. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.01.058>.

MENDOZA-MARÍN, C.; OSORIO, P.; BENÍTEZ, N. Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 3, p. 851–855, Jan./2010.

MEHDINIA, A.; SHEGEFTI, S.; SHEMIRANI, F. Removal of Lead(II), Copper(II) and Zinc(II) Ions from Aqueous Solutions Using Magnetic Amine-Functionalized Mesoporous Silica Nanocomposites. **Article J. Braz. Chem. Soc**, v. 26, n. 11, p. 2249–2257, Nov./2015.

MOHAMED, R. R.; ELELLA, M. H. A.; SABAA, M. W. Cytotoxicity and metal ions removal using antibacterial biodegradable hydrogels based on N-quaternized chitosan/poly(acrylic acid). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 302–313, Mai./2017.

MOURA, C. M. DE; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **VETOR - Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, v. 16, n. 1, p. 37–45, 2007.

MOUSA, N. E.; SIMONESCU, C. M.; PĂTESCU, R. E.; ONOSE, C.; TARDEI, C.; CULIȚĂ, D. C.; OPREA, O.; PATROI, D.; LAVRIC, V. Pb²⁺ removal from aqueous synthetic solutions bycalcium alginate and chitosan coated calcium alginate. **Reactive and Functional Polymers**, v. 109, p. 137–150, Nov./2016. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2016.11.001>.

MUNARIN, F.; TANZI, M. C.; PETRINI, P. Advances in biomedical applications of pectin gels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, n. 4, p. 681–689, 2012.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S.C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NERIS, J. B., LUZARDO, F. H. M., DA SILVA, E. G. P., & VELASCO, F. G. (2019). Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, 357(September 2018), 404–420. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.125>.

NEUFELD, L.; BIANCO-PELED, H. Pectin–chitosan physical hydrogels as potential drug delivery vehicles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 852–861, 2017.

NGAH, W. S. W., & FATINATHAN, S. (2010). Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. **Journal of Environmental Sciences**, 22(3), 338–346. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60113-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60113-3).

NOOR, N. M. et al. Agricultural biomass-derived magnetic adsorbents: Preparation and application for heavy metals removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 168–177, 2017.

NOREEN, A. et al. **Pectins functionalized biomaterials; a new viable approach for biomedical applications**: A review. v. 101, p. 254–272, 2017.

NUNES, C. S.; RUFATO, K. B.; SOUZA, P. R.; ALMEIDA, E. A. M. S. DE; M. J. V. DA, SILVA; SCARIOT, D. B.; NAKAMURA, C. V.; ROSA, F. A.; MARTINS, A. F.; MUNIZ, E. C. Chitosan/chondroitin sulfate hydrogels prepared in [Hmim][HSO₄] ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 170, p. 99–106, Ago./2017.

PATHAK, P. D., & MANDAVGANE, S. A. (2015). Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: Application in citric acid adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 3(4, Part A), 2435–2447. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.023>.

PAULINO, A. T.; BELFIORE, L. A.; KUBOTA, L. T.; MUNIZ, E. C.; ALMEIDA, V. C.; TAMBOURGI, E. B. Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 187–196, Mar./2011. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.02.056>.

PAULINO, A. T. et al. One-pot synthesis of a chitosan-based hydrogel as a potential device for magnetic biomaterial. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 17, p. 2636–2642, 2009.

PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 1203–1208, 2009.

PEZOTI, O., CAZETTA, A. L., BEDIN, K. C., SOUZA, L. S., MARTINS, A. C., SILVA, T. L., ... ALMEIDA, V. C. (2016). NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, 288, 778–788. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.042>.

PEZOTI, O., CAZETTA, A. L., BEDIN, K. C., SOUZA, L. S., SOUZA, R. P., MELO, S. R., & ALMEIDA, V. C. (2016). Percolation as new method of preparation of modified biosorbents for pollutants removal. **Chemical Engineering Journal**, 283, 1305–1314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.074>.

PRAHAS, D., KARTIKA, Y., INDRASWATI, N., & ISMADJI, S. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, 140(1–3), 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>.

RAFATI, L., EHRAMPOUSH, M. H., RAFATI, A. A., MOKHTARI, M., & MAHVI, A. H. (2016). Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen onto functionalized nano-clay composite adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, 224, 832–841. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.059>.

ROSTAMIAN, R., NAJAFI, M., & RAFATI, A. A. (2011). Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis. **Chemical Engineering Journal**, 171(3), 1004–1011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.051>.

SABELA, M. I. et al. Removal of copper (II) from wastewater using green vegetable waste derived activated carbon : An approach to equilibrium and kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.

SCARLAT, N.; MOTOLA, V.; DALLEMAND, J. F.; MONFORTI-FERRARIO, F.; MOFOR, L. Evaluation of energy potential of Municipal Solid Waste from African urban areas. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1269–1286, Jun./2015.

SCHUTZMEIER, P.; ERICSON, B.; CARAVANOS, J. Lead intoxicated children in Kabwe, Zambia. **Environmental Research**, Out./2017.

SEN GUPTA, S., & BHATTACHARYYA, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 162(1–2), 39–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>.

ŠIMKOVIC, I.; LASZLO, J. A.; THOMPSON, A. R. Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorohydrin in the presence of NH₄OH. **Carbohydrate Polymers**, v. 30, n. 1, p. 25–30, Mai./1996.

TAN, K. L., & HAMEED, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.

TENTOR, F. R. et al. Scaffolds based on chitosan/pectin thermosensitive hydrogels containing gold nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 1186–1194, 2017.

TSAI, W.-C., IBARRA-BUSCANO, S., KAN, C.-C., FUTALAN, C. M., DALIDA, M. L. P., & WAN, M.-W. (2016). Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single- and multi-metal system. **Desalination and Water Treatment**, 57(21), 9799–9812. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1035676>.

ÜÇER, A.; UYANIK, A.; AYGÜN, Ş. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 47, n. 3, p. 113–118, Jan./2006.

VERGILI, I.; GÖNDER, Z.B.; KAYA, Y.; GÜRDAĞ, G.; ÇAVUŞ, S. Sorption of Pb (II) from battery industry wastewater using a weak acid cation exchange resin. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 498–507, Mar./2017.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2–3, p. 203–216, Fev./2001.

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

WANG, X. et al. Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation. **DES**, v. 278, n. 1–3, p. 231–237, 2011.

WANG, Y., YUAN, C., CUI, B., & LIU, Y. (2018). Influence of cations on texture, compressive elastic modulus, sol-gel transition and freeze-thaw properties of kappa-carrageenan gel. **Carbohydrate Polymers**, 202, 530–535. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.08.146>.

WU, J.; KIM, H. Impacts of road salts on leaching behavior of lead contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 291–297, Fev./2017.

ZHANG, L.; MA, Y.; PAN, X.; CHEN, S.; ZHUANG, H.; WANG, S. A composite hydrogel of chitosan/heparin/poly (γ -glutamic acid) loaded with superoxide dismutase for wound healing. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 168–174, Jan./2018b.

ZHANG, W., SONG, J., HE, Q., WANG, H., LYU, W., FENG, H., ... CHEN, L. (2020). Novel pectin based composite hydrogel derived from grapefruit peel for enhanced Cu(II) removal. **Journal of Hazardous Materials**, 384, 121445. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.121445>.

ZHIJIANG, W. C. X.; BING, Z.; CHAO, W. Synthesis, surface modification, and biolabeling with aptamer of Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoparticles. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 8, n. 12, p. 1061–1066, Dez./2016.

ZHOU, Y., FU, S., ZHANG, L., ZHAN, H., & LEVIT, M. V. (2014). Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II). **Carbohydrate Polymers**, 101, 75–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.055>.

ZONG, A.; CAO, H.; WANG, F. Anticancer polysaccharides from natural resources: A review of recent research. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1395–1410, 2012.