

Pectinas de frutas cítricas: Isolamento, Amidação, Caracterização e Capacidade adsorvente de íons chumbo

Citrus Fruit Pectins: Isolation, Amidation, Characterization and Adsorbing Capacity of lead ions

Pectinas de cítricos: Capacidad de aislamiento, Amidación, Caracterización y Adsorción de iones de plomo

Recebido: 26/02/2022 | Revisado: 08/03/2022 | Aceito: 17/03/2022 | Publicado: 25/03/2022

Nádia Aguiar Portela Pinheiro

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5244-5613>
Universidade Estadual do Ceará, Brasil
E-mail: nadia.portela@aluno.uece.br

Amanda Maria Barros Alves

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3846-7311>
Universidade Estadual do Ceará, Brasil
E-mail: amanda.barros@aluno.uece.br

Alissa Ellen Queiroz Ribeiro Campos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9788-2131>
Universidade Estadual do Ceará, Brasil
E-mail: alissa.campos@aluno.uece.br

Raimundo Rafael de Almeida

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8845-9056>
Instituto Federal do Ceará, Brasil
E-mail: almeida.rafael@ifce.edu.br

Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4759-2739>
Universidade Estadual do Ceará, Brasil
E-mail: flavia.monteiro@uece.br

Nágila Maria Pontes Silva Ricardo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1849-5403>
Universidade Federal do Ceará, Brasil
E-mail: nagilaricardo@gmail.com

Ícaro Gusmão Pinto Vieira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0576-3643>
Universidade Estadual do Ceará, Brasil
E-mail: icarogpv@uol.com.br

Sônia Maria Costa Siqueira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8556-3715>
Universidade Estadual do Ceará, Brasil
E-mail: sonia.costa@uece.br

Resumo

Metais em efluentes causam problemas aos seres humanos e à natureza, por isso, buscar substâncias para adsorvê-los é de extrema importância. A literatura reporta a relevância das pectinas como biossorventes de metais pesados. Assim, o objetivo foi extrair, modificar e comparar pectinas do limão Siciliano e laranja Baía, visando aproveitamento e valorização desses resíduos, para adsorção de Pb^{2+} . A extração foi realizada com oxalato de amônio e as caracterizações por infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, cromatografia de permeação em gel e cromatografia líquida de alta eficiência. Os materiais foram avaliados quanto aos modelos cinéticos e a capacidade de adsorção em função do pH e das concentrações. A modificação foi confirmada por FT-IR a partir das bandas correspondentes às amidas. Os espectros mostraram que ambas são de baixo grau de esterificação, com 36,86% e 33,33% para o limão e laranja, respectivamente. Porém, apresentaram elevados percentuais de amidação com 61,00% e 50,00% para limão e laranja, respectivamente. Ambas foram classificadas como polimoleculares, polidispersas e entre os açúcares identificados, apenas a ramnose não foi detectada na pectina da laranja. As amostras apresentaram excelentes taxas de remoção, 94,86% para laranja e 86,45% para limão, na concentração de 250 mg/L, adequando-se ao modelo de pseudo-segunda ordem. Portanto, as pectinas amidadas são importantes para quimissorção de Pb^{2+} , devido à alta capacidade adsorvente em várias concentrações, destacando a laranja que apresentou percentuais crescentes de remoção em todas as concentrações.

Palavras-chave: Laranja Baía; Limão Siciliano; Modificação; Adsorção; Oxalato de amônio.

Abstract

Metals in effluents cause problems for humans and nature, so looking for substances to adsorb them is extremely important. The literature reports the relevance of pectins as heavy metal biosorbents. Thus, the objective was to extract, modify and compare pectins from Sicilian lemon and Bahia orange, aiming at the use and recovery of these residues, for Pb^{2+} adsorption. Extraction was performed with ammonium oxalate and characterizations by infrared, hydrogen nuclear magnetic resonance, gel permeation chromatography and high-performance liquid chromatography. The materials were evaluated in terms of kinetic models and adsorption capacity as a function of pH and concentrations. The modification was confirmed by FT-IR from the bands corresponding to the amides. The spectra showed that both are of low degree of esterification, with 36.86% and 33.33% for lemon and orange, respectively. However, they presented high percentages of amidation with 61.00% and 50.00% for lemon and orange, respectively. Both were classified as polymolecular, polydisperse and among the identified sugars, only rhamnose was not detected in orange pectin. The samples showed excellent removal rates, 94.86% for orange and 86.45% for lemon, at a concentration of 250 mg/L, adapting to the pseudo-second order model. Therefore, amidated pectins are important for Pb^{2+} chemisorption, due to their high adsorbent capacity at various concentrations, highlighting the orange that showed increasing percentages of removal at all concentrations.

Keywords: Orange Bay; Sicilian lemon; Modification; Adsorption; Ammonium oxalate.

Resumen

Los metales en los efluentes causan problemas para los humanos y la naturaleza, por lo que es extremadamente importante buscar sustancias para adsorberlos. La literatura reporta la relevancia de las pectinas como biosorbentes de metales pesados. Así, el objetivo fue extraer, modificar y comparar las pectinas del limón siciliano y del naranjo de Bahía, visando el aprovechamiento y valorización de esos residuos, para la adsorción de Pb^{2+} . La extracción se realizó con oxalato de amonio y caracterizaciones por infrarrojo, resonancia magnética nuclear de hidrógeno, cromatografía de permeación en gel y cromatografía líquida de alta resolución. Los materiales fueron evaluados en términos de modelos cinéticos y capacidad de adsorción en función del pH y las concentraciones. La modificación fue confirmada por FT-IR a partir de las bandas correspondientes a las amidas. Los espectros mostraron que ambos son de bajo grado de esterificación, con 36,86% y 33,33% para limón y naranja, respectivamente. Sin embargo, presentaron altos porcentajes de amidación con 61,00% y 50,00% para limón y naranja, respectivamente. Ambos se clasificaron como polimoleculares, polidispersos y entre los azúcares identificados, solo la ramnosa no se detectó en la pectina de naranja. Las muestras mostraron excelentes tasas de remoción, 94,86% para naranja y 86,45% para limón, a una concentración de 250 mg/L, adaptándose al modelo de pseudo segundo orden. Por lo tanto, las pectinas amidadas son importantes para la quimisorción de Pb^{2+} , debido a su alta capacidad adsorbente en varias concentraciones, destacándose la naranja que mostró porcentajes crecientes de remoción en todas las concentraciones.

Palabras clave: Bahía orange; Limon Siciliano; Modificación; Adsorción; Oxalato de amônio.

1. Introdução

As frutas cítricas são bastante apreciadas pelos brasileiros e a sua produção foi equivalente a 16.707.897 e 1.585.215 toneladas de laranjas e limas/limões no Brasil em 2020, respectivamente (IBGE, 2020). Com isso, aliada ao apreço das pessoas, essas frutas são consumidas de diversas formas, entre elas, *in natura* e na produção de sucos. Porém, junto com a comercialização vem a geração de toneladas de resíduos, já que 50% dos cítricos são cascas e por isso são descartados. Entretanto, esses resíduos não apresentam toxicidade e possuem altas quantidades de nutrientes, óleos essenciais e pectinas (Canteri et al., 2012; Gerhardt et al., 2012; Pereira et al., 2006).

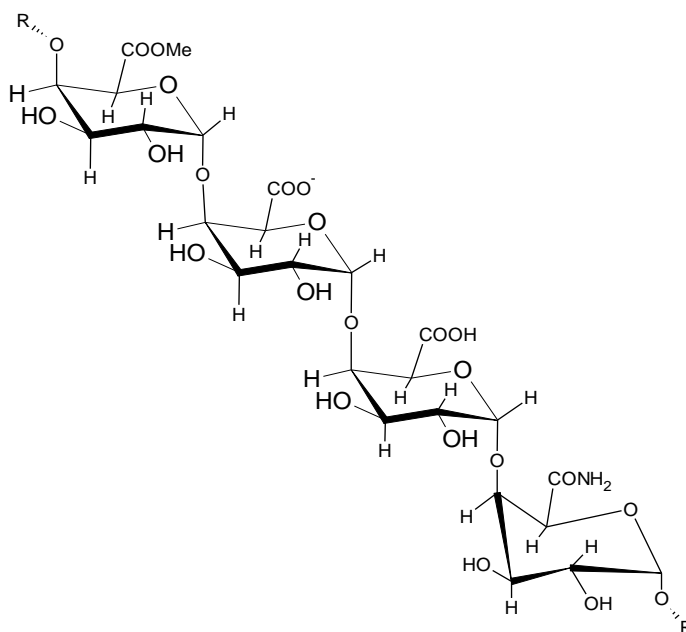
As pectinas são polissacarídeos formados por unidades de ácido D-galacturônico, unidos por ligações glicosídicas α -1,4 numa grande cadeia molecular com variação no percentual dos grupos esterificados. Essas podem ser classificadas com base nos graus de esterificação (DE) e/ou amidação (DA). O DE corresponde a razão entre o ácido D-galacturônico esterificado e o ácido D-galacturônico total. Enquanto o DA equivale ao percentual de grupos amidados em relação ao total de grupos carboxílicos (Chan et al., 2017). Esses fatores são de suma importância, pois tendem a variar bastante de acordo com a espécie e com o grau de maturação, influenciando diretamente na gelificação, solubilidade em água e em suas aplicações (Fani, 2016).

Sendo assim, as pectinas podem ser classificadas como: alto grau de esterificação, baixo grau de esterificação e/ou amidadas. As pectinas amidadas possuem baixo grau de esterificação e apresentam grupamentos amidas em sua estrutura. As pectinas que apresentam DE > 50% são chamadas de pectinas de alto grau de esterificação e, necessitam de grande quantidade

de açúcar para gelificarem, sendo utilizadas na produção de geleias e compotas. Já as pectinas de baixa esterificação são aquelas que possuem DE < 50 % e precisam de íons cálcio para gelificação, sendo utilizadas em produtos de baixas calorias (Chan et al., 2017; Fani, 2014).

As pectinas amidadas, conforme estrutura mostrada na Figura 1, permitem a gelificação com íons cálcio em temperaturas maiores do que as pectinas não amidadas e com baixo grau de esterificação. Essa diferença amplia as suas aplicações, entre elas destaca-se a adsorção de metais, pois este polissacarídeo além de apresentar baixo grau de esterificação (presença de íons carboxilatos livres), também possui grupamentos amidas, aumentando os sítios que favorecem a capacidade adsorvente (Khotimchenko et al., 2007; Liang et al., 2020).

Figura 1 - Estrutura química das pectinas amidadas.



Fonte: Autores.

Portanto, considerando o potencial das pectinas como agentes biossorbentes de íons metálicos, esta pesquisa teve por objetivo extrair, modificar e comparar pectinas extraídas do limão Siciliano e laranja Baía, como uma alternativa de aproveitamento e valorização dos resíduos provenientes das mesmas, visando sua utilização para a adsorção de chumbo (Pb^{2+}).

2. Metodologia

2.1 Extração das pectinas

O método utilizado para a extração de pectinas das cascas de frutas cítricas foi realizado de acordo com Koubala et al. (2008) com adaptações. A solução de oxalato de amônio 0,25% (pH = 4,6) foi usada como agente extrator na proporção de 1:15 (soluto:solvente), e temperatura de 130 °C durante uma hora. O extrato obtido foi filtrado e a extração repetida, totalizando cinco horas de processo. Os extratos filtrados foram reunidos, e o pH ajustado para 6,0 com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e concentrado em evaporador rotativo a vácuo. A precipitação da pectina foi efetuada com etanol 95%, seguida da filtração. Posteriormente, foi dissolvida em água destilada, finalizando com filtração a vácuo em camada de celite. O filtrado foi congelado e liofilizado para então obter-se a pectina amidada.

2.2 Análise dos espectros de infravermelho (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro modelo Nicolet iS5 da Thermo Scientific, com base em Synytsya, Čopíková, Matějka & Machovič (2003), com adaptações. As amostras de pectinas amidadas foram preparadas na forma de pastilhas de KBr na proporção 1:150 (m/m) (amostra:KBr) e os espectros foram registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , empregando-se 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

2.3 Determinação do grau de esterificação por FT-IR

O grau de esterificação (DE) das pectinas foi determinado a partir da área de integração das bandas entre 1760-1710 e 1630-1600 cm^{-1} , que correspondem aos grupamentos ésteres (C=O) e carboxilatos (COO^-), respectivamente; utilizando a Equação 1 (Simkovic, Synytsya, Uhliaríkova & Copíková, 2009). As áreas de integração foram calculadas com auxílio do software Origin 8.0.

$$\%DE = \frac{\text{Área C=O}}{\text{Área C=O} + \text{Área COO}^-} \times 100 \quad (1)$$

2.4 Determinação do grau de amidação por FT-IR

O grau de amidação (DA) das pectinas foi calculado a partir da área de integração das bandas entre 1760-1710, 1670-1650 e 1630-1600 cm^{-1} , que correspondem aos grupamentos ácidos/ésteres (C = O), amidas (CONH) e carboxilatos (COO^-), respectivamente, e os valores foram substituídos na Equação 2 (Simkovic et al., 2009). As áreas de integração foram calculadas com auxílio do software Origin 8.0.

$$\%DA = \frac{\text{Área CONH}}{\text{Área C=O} + \text{Área CONH}} \times 100 \quad (2)$$

2.5 Determinação da massa molecular (Mw) por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises das pectinas foram realizadas em um cromatógrafo SHIMADZU LC-10AD com detector de índice de refração RID-10A a 40 °C. A coluna utilizada foi a Ultrahydrogel linear 7,8 x 300 mm, fase móvel de NaNO_3 0,1M com fluxo de 1,0 mL min^{-1} e o volume de amostra injetada foi de 20 μL . As amostras foram preparadas em água deionizada na concentração de 0,1% (m v^{-1}) e filtradas em membrana Milipore® 0,45 μm . O valor de massa molar média (Mw) foi obtido a partir da Equação 3 (Tommonaro et al., 2007).

$$\log(Mw) = -0,96 V_e + 13,49 \quad r^2 = 0,9987 \quad (3)$$

2.6 Identificação dos açúcares por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A composição de açúcares das pectinas foi analisada em cromatógrafo SHIMADZU LC-10ADVP com detector de índice de refração RID-10A a 40°C. A coluna utilizada foi a Kromasil NH2 150x4,6mm, fase móvel de 80% de acetonitrila e 20% de água Milli-Q com fluxo de 0,8 mL min^{-1} e o volume de amostra injetada foi de 20 μL . As amostras já hidrolisadas foram preparadas na proporção de 1:15 (amostra:álcool), filtradas e concentradas em rotoevaporador rotativo a vácuo para então dissolvê-las em 0,5 mL de água Milli-Q. Os padrões (100 mg) foram preparados a partir da dissolução em 10 mL de água Milli-Q.

2.7 Adsorção

2.7.1 Estudos da cinética de adsorção em função do pH

A avaliação da cinética de adsorção ocorreu em pH = 3 e pH = 5, com a adição de 80 mg de pectina amidada extraída da laranja Baía e do limão Siciliano em 80 mL de solução de chumbo na concentração de 100 mg/L. A solução de chumbo ficou em agitação e em seguida foram retiradas alíquotas de 2 mL em duplicata e filtradas em um filtro de seringa nos tempos de 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240 e 360 min. A concentração do metal foi definida após análise no espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu AA-7000 a partir da curva de calibração $y = 0,0214x + 0,0011$.

2.7.2 Estudos da cinética de adsorção em função da concentração

A influência da concentração no processo de adsorção foi avaliada através da adição de 10 mg de pectina amidada extraída de laranja Baía e limão Siciliano em 10 mL de solução de chumbo nas concentrações (25, 75, 150, 200, 250 e 300 mg/L). A solução ficou em agitação e as alíquotas de 2 mL foram retiradas após 60 min de contato. As mesmas foram analisadas por espectrofotômetro de absorção atômica.

2.8 Análise estatística

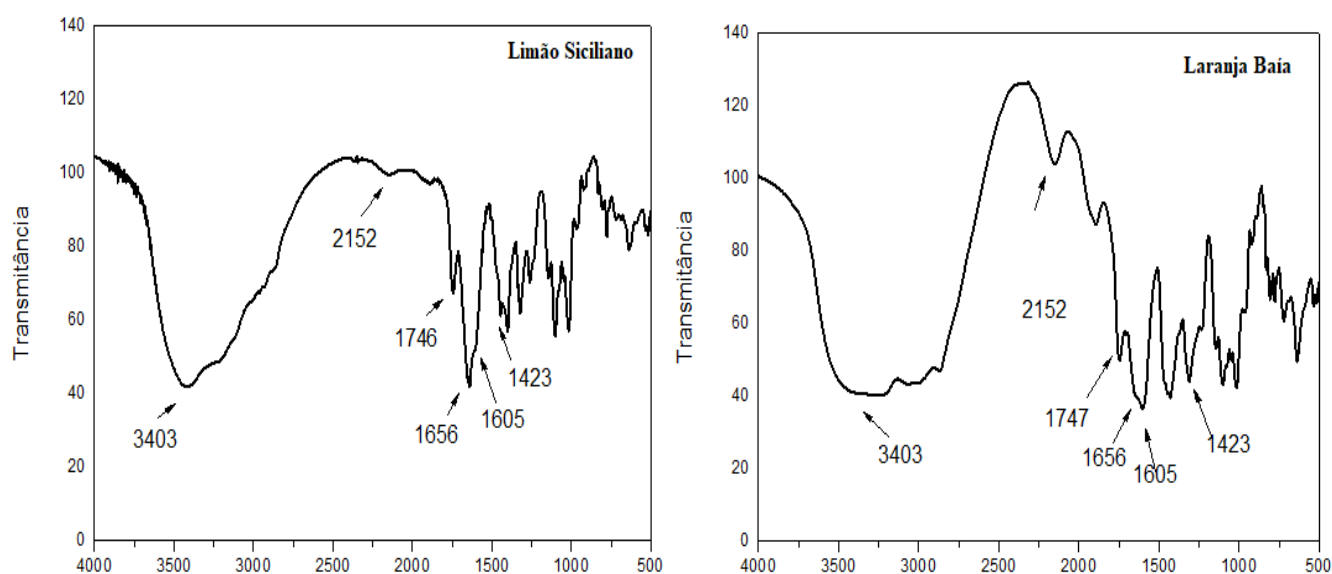
Os experimentos foram realizados em triplicata. O teste utilizado foi a análise de variância (ANOVA) e os resultados foram expressos com média e desvio padrão, sendo comparados com o teste de Tukey com nível de confiança de 5%.

3. Resultados e Discussão

3.1 Análise dos espectros de FT-IR

Os espectros de FT-IR das pectinas, conforme mostrados na Figura 2, apresentaram uma banda ampla e larga em 3403 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H. Em 1656 cm^{-1} e 1605 cm^{-1} tem-se os estiramentos da carbonila de amida e do grupo carboxilato, respectivamente. A banda próxima à 1746 cm^{-1} representa o estiramento da carbonila de éster (Pavia et al., 2010).

Figura 2 - Espectros de FT-IR das pectinas extraídas do Limão Siciliano e da laranja Baía.



Fonte: Autores.

Além disto, a Figura 2 contempla a presença das bandas em torno de 1423 cm^{-1} referente ao estiramento C-N, e a vibração angular N-H pode se apresentar próximo a 1587 cm^{-1} e ficar sobreposta pelo estiramento da carbonila de amida ($1680\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$), corroborando com Liang et al. (2020). Os autores também citam que a presença da absorção larga, próxima da região de 2100 cm^{-1} caracteriza o estiramento N-H de carboxilato de amônio e o estiramento N-H de amidas primárias é representado por duas bandas que ocorrem entre 3350 cm^{-1} e 3180 cm^{-1} , podendo estar sobreposta pela larga banda de absorção do grupo O-H. Portanto, a presença de bandas características dos grupamentos amida são indícios de que a modificação da pectina ocorreu juntamente com o processo de extração.

Em consonância a este estudo, Revuelta et al. (2016) caracterizaram uma pectina amidada comercial por FT-IR e confirmaram a presença de estiramento O-H entre 3700 e 3000 cm^{-1} ; a banda relacionada à carbonila de éster e amida encontram-se em 1741 e 1734 cm^{-1} , respectivamente.

3.2 Grau de esterificação, amidação e rendimentos

As pectinas estudadas apresentaram grau de esterificação (DE) iguais a 36,81% e 33,33% para o limão Siciliano e a laranja Baía, respectivamente. Sendo assim, ambas podem ser classificadas como pectinas de baixo grau de esterificação, pois o percentual de esterificação foi inferior a 50% (Simkovic et al., 2009). Em contrapartida, o grau de amidação (DA) apresentou valores maiores em relação ao DE, equivalentes a 61,00% e 50,00% para o limão Siciliano e laranja Baía, respectivamente. Dessa forma, compilando o DA obtido com o FT-IR, é possível inferir que a pectina com maior DA apresentou bandas mínimas em torno de 2100 cm^{-1} , mostrando que conforme o grau de amidação aumenta, a intensidade da banda que representa o grupamento salino (sal de amônio) diminui, já que grande parte foram amidados.

Tabela 1 - Grau de esterificação e amidação das pectinas em estudo.

Pectina	Grau de esterificação (DE)	Grau de amidação (DA)	Rendimento
Limão Siciliano	36,81 % ^a	61,00 % ^b	33,35%
Laranja Baía	33,33 % ^a	50,00 % ^b	20,96%

Letras minúsculas mostram a diferença estatística dos percentuais de esterificação e amidação (Teste de Tukey $p < 0,05$). Fonte: Autores.

O limão Siciliano apresentou o melhor rendimento (33,35%), de acordo com a Tabela 1, ficando superior à faixa estabelecida para as pectinas de frutas cítricas (20-30%). Segundo Canteri et al. (2012) a quantidade de substâncias pécicas varia conforme a origem botânica. Sendo assim, o fruto utilizado como matéria prima impactará no rendimento, e/ou nas características químicas e físicas, refletindo diretamente nas aplicações desta pectina. Além disso, o tempo e o agente extrator são algumas variáveis que podem interferir nas propriedades das pectinas.

3.3 Massa molecular

As massas moleculares foram $138.161\text{ g mol}^{-1}$ e $248.535\text{ g mol}^{-1}$ para o limão Siciliano e laranja Baía, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Massas moleculares e polidispersividades das amostras analisados por CLAE

Pectina	Mn x 10^3 (Da)	Mw x 10^4 (Da)	Polidispersividade
Limão Siciliano	39,56	13,81	3,5
Laranja Baía	70,81	24,85	3,5

Mn: Massa molecular numérica média/ Mw: Massa molecular ponderal média. Fonte: Autores.

Chen et al. (2020) realizaram modificações de pectinas com aminoácidos e obtiveram resultados entre $10,50 \times 10^3$ a $31,37 \times 10^3$ Da. Cui et al. (2017) utilizaram uma pectina amidada comercial para reticulação de nanofibras cuja massa foi de $35,5 \times 10^4$ Da. Portanto, os valores das massas apresentados na Tabela 2 estão permanecendo próximo ou superiores aos valores esperados para as pectinas amidadas.

Dessa forma, as pectinas em estudo podem ser consideradas polimoleculares, visto que, entre frutas cítricas, houve uma variação considerável em suas massas moleculares. Este parâmetro interfere diretamente na formação de géis, por isso é uma das propriedades que definem o destino de utilização da pectina. O alto peso molecular garante a formação de géis em diversas condições, enquanto o baixo peso molecular atrapalha o processo de gelificação (Thomas et al., 2003).

A polidispersividade é calculada a partir da razão da massa molecular numérica média (Mn) e a massa molecular ponderal média (Mw), resultando em valores iguais ou maiores que 1,0. Sendo assim, valores iguais a 1,0 significam monodispersividade, ou seja, todas as cadeias possuem o mesmo comprimento, enquanto valores superiores a 1,0 correspondem a polidispersividade, ou seja, há variação no comprimento das cadeias (Qin et al., 2019). Dessa forma, a polidispersividade calculada nesse estudo para ambas as pectinas foram iguais a 3,5, mostrando que há variação no tamanho das cadeias e, por isso, além de polimoleculares são polidispersas, características presentes na maioria dos polissacarídeos (Bemiller, 1986). Com isso, é possível inferir que a complexidade da estrutura das pectinas e a fonte de obtenção afetam, de forma direta, os valores das massas moleculares e a variação dos monômeros presentes (Bemiller, 1986; Sousa et al., 2017).

3.4 Identificação de açúcares

A pectina oriunda do limão Siciliano apresentou todos os açúcares em sua constituição, enquanto na pectina da laranja Baía não foi detectado o pico que confirma a presença da ramnose, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação de açúcares presentes nas amostras analisadas.

Pectina	Ramnose (min)	Arabinose (min)	Glucose (min)	Manose (min)	Galactose (min)
Padrão	4,11	5,19	6,65	7,03	7,04
Limão Siciliano	4,17	5,23	6,86	6,86	6,86
Laranja Baía	-	5,18	6,78	6,78	6,78

Fonte: Autores.

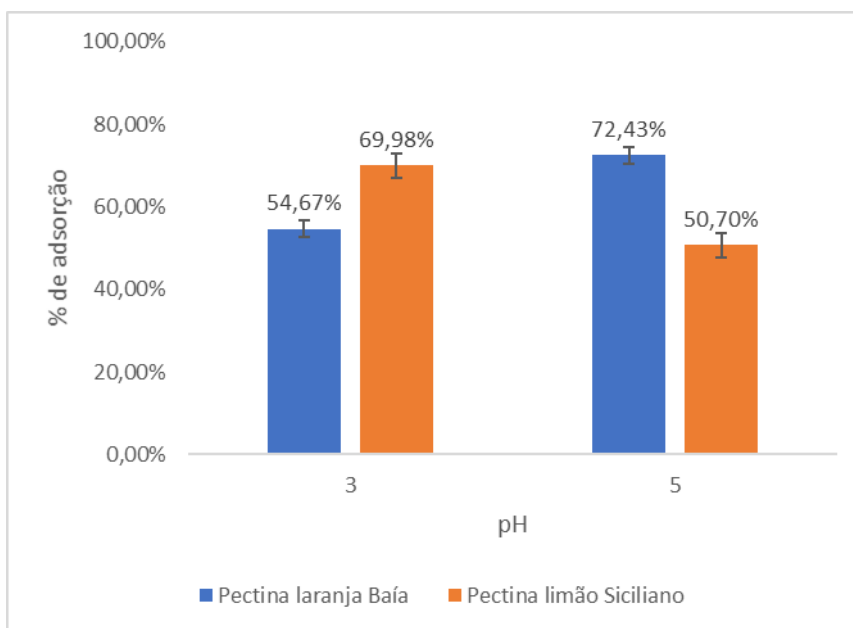
De acordo com Chan et al. (2017) pode ocorrer variação na periodicidade e constância da ramnose entre diferentes espécies assim como em espécies iguais, justificando a ausência de ramnose na pectina oriunda da laranja Baía. Além disso, com base na Tabela 3, os valores de Glucose, Manose e Galactose apareceram iguais na análise de uma mesma amostra, pois os tempos de retenção são muito próximos e, por isso os picos apareceram sobrepostos, dificultando a exata determinação de cada um.

3.5 Adsorção

3.5.1 Em função do pH

A Figura 3 apresenta a porcentagem de chumbo adsorvida pelas pectinas amidadas obtidas do limão Siciliano e da laranja Baía em função do pH, com o tempo de contato de 60 min e concentração de 100 mg/L.

Figura 3 - Percentual de adsorção das pectinas amidadas em função do pH.



Fonte: Autores.

Com base nisso, a pectina amidada obtida da laranja Baía apresentou melhor percentual de adsorção (69,98%) no pH = 5. Esta pectina possui grau de amidação igual a 50% e, conforme discutido no FT-IR, possui mais grupamentos na forma de carboxilato de amônio em comparação com a amostra do limão Siciliano (região de 2100 cm^{-1}). Ademais, o pH = 5 favorece a ionização dos grupamentos carboxílicos (-COOH), aumentando ainda mais os sítios de adsorção. Já no pH = 3 pode ter ocorrido uma maior competição entre os íons H^+ e Pb^{2+} , tornando o percentual de remoção menor neste pH (Liang et al., 2020; Pal & Pal, 2017).

Já a pectina amidada obtida a partir do limão Siciliano apresentou melhor percentual de adsorção (72,43%) no pH = 3. Esta pectina possui grau de amidação equivalente a 61% e, portanto, possui uma quantidade menor de grupamentos na forma de carboxilato. Dessa forma, os grupos amidados podem ter sido os principais sítios de adsorção desta pectina. Essa apresentou um volume superior em relação à pectina da laranja Baía, mostrando que possui uma área superficial maior e provavelmente maior quantidade de poros. Já no pH = 5, houve uma diminuição na adsorção, visto que essa pectina possui uma quantidade inferior de carboxilatos e a grande maioria dos grupamentos -COOH estão na forma de amida. Portanto, a ionização favorecida pelo pH = 5 para estes grupamentos pode ter ocorrido minimamente, não contribuindo para a elevação da adsorção neste pH (Liang et al., 2020). Sendo assim, a pectina amidada obtida a partir do limão Siciliano não apresentou melhores resultados em pH = 5.

Materiais diversos e, conseqüentemente, com propriedades diferentes, como foi apresentado neste estudo de adsorção, podem ter comportamentos distintos em uma mesma condição. É importante citar que o pH é um dos parâmetros que pode interferir nas características químicas do adsorvente, além de influenciar na solubilidade dos metais (Pal & Pal, 2017). Também vale ressaltar que o pH influencia no inchaço da pectina, afetando os percentuais de adsorção, visto que neste processo de intumescimento, os grupamentos -OH e -COOH podem interagir por ligação de hidrogênio, ocupando o -COOH que seria um dos locais de interação, diminuindo o percentual de adsorção (Liang et al., 2020).

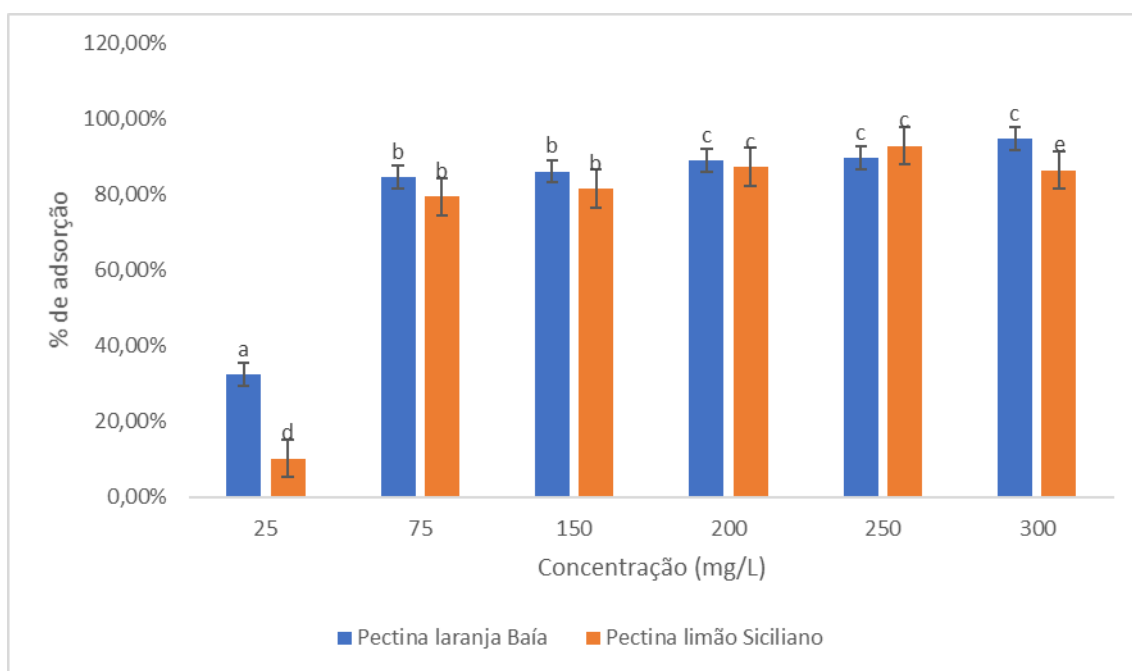
Dessa maneira, a amidação das pectinas realizadas neste estudo favoreceu a adsorção do Pb^{2+} , pois, nas mesmas condições, a taxa de remoção foi mais elevada que Arachchige et al. (2020), justificado pela amidação. Além disso, as remoções de chumbo obtida com as pectinas amidadas em estudo foram superiores aos resultados citados por Liang et al.

(2020) em uma concentração inferior (100 mg/L) aquela utilizada por eles. Analisando a pectina de maior grau de amidação (DA = 48%) utilizada pelos autores, houve uma taxa de remoção em torno de 40% em pH = 3 e pouco mais de 50% em pH = 5 na concentração de 150 mg/L. Sendo assim, este estudo mostrou-se promissor, pois valorizou o material para remoção de chumbo em pequenas concentrações.

3.5.2 Em função da concentração

A Figura 4 ilustra os percentuais de adsorção de chumbo pelas pectinas amidadas em diferentes concentrações com 60 min de contato e pH = 5.

Figura 4 - Percentual de adsorção de chumbo pelas pectinas amidadas em função da concentração.



Letras minúsculas mostram a diferença estatística dos percentuais de adsorção em diferentes concentrações (Teste de Tukey $p < 0,05$).
Fonte: Autores.

Com base na Figura 4, é notório que na concentração mais baixa (25 mg/L) a taxa de remoção foi bem inferior em comparação com as demais concentrações. Portanto, em situações com baixas concentrações de Pb^{2+} é melhor utilizar a pectina amidada extraída da laranja Baía, pois a mesma apresentou remoção de 32,52%, enquanto a pectina amidada extraída do limão Siciliano teve 10,09% de adsorção.

Além disso, é possível notar que ocorreu um grande aumento do percentual de adsorção, passando de 32,52% a 94,86% (laranja Baía) e 10,09% a 86,45% (limão Siciliano), em função do aumento da concentração para as duas pectinas analisadas. Vale ressaltar que a pectina do limão Siciliano apresentou uma leve diminuição na taxa de remoção dos íons Pb^{2+} na concentração de 300 mg/L, em relação às demais, isto pode ter ocorrido devido ao esgotamento dos sítios disponíveis. Liang et al. (2020) também estudaram a influência da concentração na adsorção de Pb^{2+} e concluíram que o aumento do grau de amidação pode contribuir com a diminuição do percentual de remoção dos metais em determinadas condições. A pectina mais amidada (48%) analisada por eles apresentou remoção decrescente de aproximadamente 80%, 50%, 40% e 25% nas concentrações de 20, 150, 200, 250 mg/L, respectivamente. Portanto, a breve diminuição e consequente esgotamento dos sítios disponíveis ocorrida na concentração de 300 mg/L pode estar relacionada ao elevado grau de amidação (DA = 61%) do limão

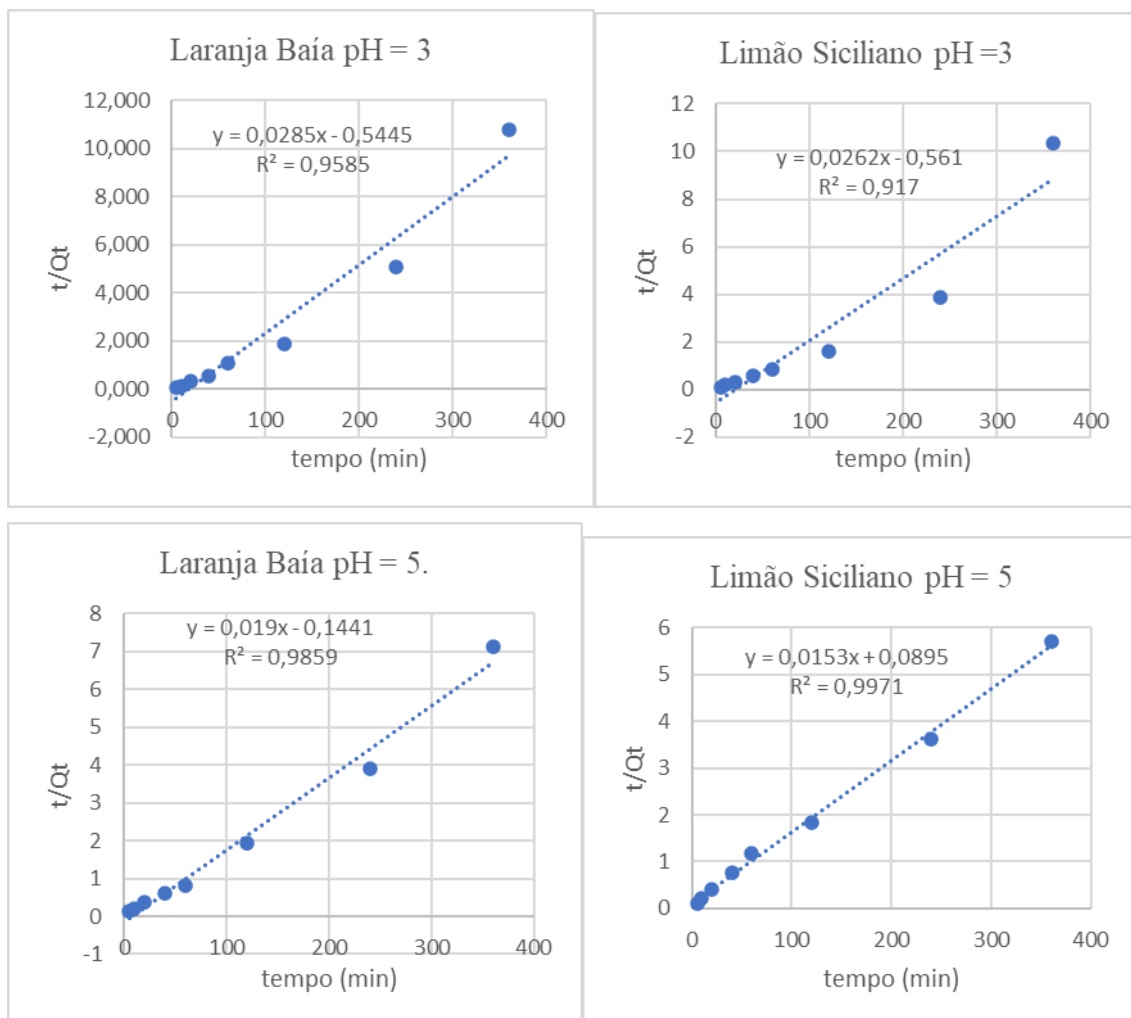
Siciliano. Esse fato não foi observado na pectina amidada da laranja Baía em nenhuma das concentrações em estudo, tendo em vista que o percentual de amidagem da mesma equivale a 50%.

Ademais, a pectina do limão Siciliano pectina apresentou percentuais de remoção ligeiramente menores que as pectinas da laranja Baía em todas as concentrações utilizadas, visto que o pH utilizado neste teste não foi aquele que o limão Siciliano mais se destacou. Dessa forma, o estudo realizado mostrou que a pectina extraída e modificada com oxalato de amônio demonstrou ser um material importante na remoção de chumbo, principalmente, em concentrações mais elevadas.

3.5.3 Cinética de adsorção

A Figura 5 apresenta os gráficos com seus respectivos R^2 que estabelecem o modelo cinético mais adequado para explicar a adsorção das pectinas em diferentes pHs. Portanto, os valores de R^2 e a disposição dos pontos sugerem que o modelo de pseudo-segunda ordem é adequado para explicar a cinética de adsorção das duas amostras nos dois pHs utilizados.

Figura 5 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem das pectinas amidadas em função do pH.



Fonte: Autores.

Dentre os pHs estudados, as duas amostras apresentaram R^2 mais elevados no pH = 5, sendo a pectina amidada extraída do limão Siciliano àquela que melhor se encaixou na curva de pH = 5. Com isso, o modelo de pseudo-segunda ordem sugere que o processo de adsorção ocorrido foi a quimissorção ou adsorção química, ou seja, há uma força de interação superior em relação à fisissorção, pois ocorreu uma reação química (Liao et al., 2016).

4. Conclusão

A extração utilizada produziu pectinas com bons rendimentos e a amidação ocorreu com êxito, sendo confirmada pelo aparecimento de bandas no FT-IR que evidenciaram a modificação estrutural. Com isso, as mesmas foram classificadas como pectinas amidadas, baixo grau de esterificação, alto grau de amidação, polimoleculares e polidispersas.

A pectina da laranja Baía apresentou maior percentual de remoção na concentração de 300 mg/L (94,86%) e a maior remoção da pectina obtida do limão Siciliano (90%) ocorreu na concentração de 250 mg/L. Na comparação de pH, a pectina da laranja Baía teve melhor desempenho no pH = 5, enquanto a pectina do limão Siciliano no pH = 3. Ambas se adequaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, caracterizando uma quimissorção.

Dentre as pectinas estudadas, aquela do limão Siciliano apresentou maior rendimento (33,35%) e maiores valores relacionados a composição estrutural: grau de amidação (61%), grau de esterificação (36,81%) e apresentou todos os açúcares analisados. Porém, em relação a adsorção, a pectina da laranja Baía apresentou percentuais crescentes de remoção em todas as concentrações estudadas, inclusive foi destaque de remoção na concentração mais baixa estudada (25 mg/L).

Portanto, as pectinas estão prontamente disponíveis devido à alta comercialização e consumo de frutas cítricas. Tendo em vista a produção industrial, o resultado obtido neste trabalho demonstra a possibilidade da modificação da pectina no momento da extração, viabilizando o processo de amidação, importante para diversas aplicações, incluindo a adsorção de metais. Assim, já que os teores de chumbo nos efluentes passaram a ser significativos com o descarte indevido de resíduos industriais, a extração e amidação das pectinas é uma alternativa para diminuição da poluição ambiental, já que apresentaram considerável capacidade de adsorver Pb^{2+} até em concentrações pequenas.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento CAPES e FUNCAP pelo apoio financeiro.

Referências

- Arachchige, M. P. M., Mu, T., & Ma, M. (2020). Effect of high hydrostatic pressure-assisted pectinase modification on the Pb^{2+} adsorption capacity of pectin isolated from sweet potato residue. *Chemosphere*, 262, 128102.
- Bemiller, J. N. (1986). An Introduction to Pectins: Structure and properties; Fishman, M. L.; Jen, J. J., eds.; American Chemical Society.
- Canteri, M. H. G., Moreno, L., Wosiacki, G., & Scheer, A. P. (2012). Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final. *Polímeros*, 22, 149-157.
- Chan, S. Y., Choo, W. S., Young, D. J., & Loh, X. J. (2017). Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, comercial production and rheology. *Carbohydrate Polymers*, 161, 118-139.
- Chen, J., Niu, X., Dai, T., Hua, H., Feng, S., Liu, C. & Liang, R. (2020) Amino acid-amidated pectin: Preparation and characterization. *Food Chemistry*, 309, 125768.
- Cui, S., Yao, B., Gao, M., Sun, X., Gou, D., Hu, J. & Liu, Y. (2017). Effects of pectin structure and crosslinking method on the properties of crosslinked pectin nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 157, 766-774.
- Fani, M. (2014). Pectina, Propriedades e Aplicações. *Food Ingredients Brasil*, 29, 46.
- Fani, M. (2016). Pectina, Origem, Características e Aplicação Industrial. *Revista Aditivos e Ingredientes*, 125, 30.
- Gerhardt, C., Wiest, J. M., Girolometto, G., Silva, M. A. S., & Weschenfelder, S. (2012). Aproveitamento da casca de citros na perspectiva de alimentos: prospecção da atividade antibacteriana. *Brazilian Journal of Food Technology*, 15, 11-17.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ce/pesquisa/15/11973?indicador=11974&ano=2020&localidade1=0>
- Khotimchenko, M., Kovalev, V., & Khotimchenko, Y. (2007) Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 693-699.
- Koubala, B. B., Kansci, G., Mbome, L. I., Crepeau, J., & Thibault, M. R. (2008). Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Ame'liore'e” and “Mango” mango peels. *Food Hydrocolloids*, 22, 1345.

- Liang, R., Li, Y., Huang, L., Wang, X., Hu, X., Liu, C. & Chen, J. (2020). Pb²⁺ adsorption by ethylenediamine-modified pectins and their adsorption mechanisms. *Carbohydrate Polymers*, 234, 115911.
- Liao, B., Sun, W., Guo, N., Ding, S., & Su, S. (2016). Equilibriums and kinetics studies for adsorption of Ni (II) ion on chitosan and its triethylenetetramine derivative. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 501, 32-41.
- Pal, P., & Pal, A. (2017). Enhanced Pb²⁺ removal by anionic surfactant bilayer anchored on chitosan bead surface. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 713-724.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2010). *Introdução a espectroscopia*, São Paulo: Cengage Learning.
- Pereira, M. E. C., Cantillano, F. F., Gutierrez, A. S., & Almeida, G. V. B. (2006). Procedimentos pós-colheita na produção integrada de Citros. *Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical*.
- Qin, Z., Liu, H., Cheng, X., & Wang, X. (2019). Effect of drying pretreatment methods on structure and properties of pectins extracted from Chinese quince fruit. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 801-808.
- Revuelta, M. V., Villalba, M. E. C., Navarro, A. S., Güida, J. A., & Castro, G. R. (2016). Development of Crystal Violet encapsulation in pectin-Arabic gum gel microspheres. *Reactive and Functional Polymers*, 106, 8-16.
- Simkovic, I., Synytsya, A., Uhliarikova, I., & Copikova, J. (2009). Amidated pectin derivatives with n-propyl-, 3-aminopropyl-, 3-propanolol 7-aminoheptyl-substituents. *Carbohydrate Polymers*, 76, 602-606.
- Synytsya, A., Čopíková, J., Matějka, P., & Machovič, V. J. C. P. (2003). Fourier transform Raman and infrared spectroscopy of pectins. *Carbohydrate Polymers*, 54, 97-106.
- Sousa, A. L. N., Ribeiro, A. C. B., Santos, D. G., Ricardo, N. M. P. S., Ribeiro, M. E. N. P., Cavalcanti, E. S. B. & Cunha, A. P. (2017) Modificação química da pectina do melão caipira (*Cucumis melo* VAR. ACIDULUS). *Química Nova*, 40, 554-560.
- Thomas, M., Guillemin, F., Guillon, F., & Thibault, J. F. (2003). Pectins in the fruits of Japanese quince (*Chaenomeles japonica*). *Carbohydrate polymers*, 53(4), 361-372.
- Tommonaro, G., Segura Rodríguez, C. S., Santillana, M., Immirzi, B., De Prisco, R., Nicolaus, B., & Poli, A. (2007). Chemical composition and biotechnological properties of a polysaccharide from the peels and antioxidative content from the pulp of *Passiflora ligularis* fruits. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55, 7427-7433.