



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

**Modificação Química da Goma do angico (*Anadenanthera macrocarpa* Benth):
utilização como adsorvente de metais pesados**

Marília de Albuquerque Oliveira

Fortaleza, Julho de 2005



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

**Modificação Química da Goma do angico (*Anadenanthera macrocarpa* Benth):
utilização como adsorvente de metais pesados**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Química.

Aluna: Marília de Albuquerque Oliveira

Orientadora: Regina Célia Monteiro de Paula

Fortaleza, Julho de 2005

A Deus e aos meus pais Blandina e Manuel

À minha avó Maria Areias de Albuquerque

Aos meus queridos: Felipe, Daniel, Rodrigo, Liduino Filho, Manuela e Perla

À minha orientadora Regina Célia pelo incentivo, compreensão e paciência.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

A Marcelo James Alves da Silva (*in memoriam*) que por tão pouco tempo que permaneceu entre nós, conseguiu desenvolver um trabalho perfeito na parte de adsorção de metais, eu sei que um dos motivos pelos quais Deus me deixou conhecê-lo foi para esse fim, para me conceder este presente. Estudava no curso de Engenharia de Alimentos e era bolsista de iniciação científica, orientado pelo professor Ronaldo. Era muito dedicado, pensava em publicar e em fazer pós-graduação fora do Ceará. Era uma pessoa muito alegre e era muito engraçado também... certo dia disse a ele que era bom usar luvas para manipular as soluções de metais e um dia quando cheguei para analisar minhas amostras percebi que ele estava de jaleco, de luvas, de óculos de proteção e máscara de gás. Passou a tarde analisando as amostras de chumbo (detalhe, não havia nada de chumbo) e ele lá, todo protegido! No outro dia, fui analisá-las novamente. As concentrações de chumbo eram tão altas que o equipamento não podia ler, e ele lá, todo desprotegido e com o exaustor desligado! É muito importante lembrar a dedicação com que ele se dispunha a fazer as análises, pois na véspera de natal do ano passado ele estava no laboratório de absorção atômica, analisando suas amostras e as minhas também. Portanto, ele sempre permanecerá na lembrança de seus amigos como também por meio deste trabalho. Ele permanecerá nessas páginas, e quando depois de muito tempo algum aluno ler esta dissertação, saberá quem foi você, Marcelo.

Então,

Ao meu amigo Marcelo James pelas análises de absorção atômica.

AGRADECIMENTOS

A Professora Dra. Regina Célia Monteiro de Paula pelas sugestões nas discussões deste trabalho e pelo grande incentivo a pesquisa.

Ao Professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pela orientação na parte de absorção atômica.

Ao Professor Dr. Alejandro Pedro Ayala do Departamento de Física pelo incentivo à pesquisa.

A todos professores do curso de pós-graduação, em especial as professoras: Judith P. A. Feitosa, Nágila Maria P. S. Ricardo e Sandra de Aguiar Soares.

Ao CENAUREN, em especial a Jeanny e Daniel pelas análises de Ressonância Magnética.

Ao LACAM, em especial ao Flávio pelas micrografias dos géis.

Aos alunos do curso de pós-graduação pelo convívio e amizade, em especial a Regina Célia (eletroquímica), Demetrius (analítica), Erivaldo (bioinorgânica), Sara (física).

Aos meus colegas do curso de química: Libete, Fabíola Odete, Gervina, Igor, Fabiano e Lindomar.

A minha amiga Ana Ellen Valentim pela enorme ajuda, muitas vezes parava o que estava fazendo para me auxiliar nos experimentos, e pelas inúmeras vezes que estudávamos para as disciplinas (principalmente as da graduação).

A minha amiga Durcilene Alves por muitas sugestões na discussão de resultados, busca de artigos e pela companhia as idas ao laboratório nos finais de semana.

As minhas amigas Pablyana, Aliny e Mariana pelo convívio e companheirismo.

Ao meu amigo Célio pelos inúmeros auxílios, como problemas no computador, com figuras e muitas outras coisas, poderia escrever páginas e mais páginas descrevendo o que o Célio já fez para me ajudar.

Ao João Batista (Júnior) pelos momentos de alegria e descontração no laboratório. Na verdade é em qualquer lugar por onde ele passa.

Aos meus colegas do Laboratório de Polímeros: Anida, Antônio Sávio, Cleidiane, Cristina, Conceição, Dráulio, Elenir, Flávia, Francisco Helder, Guilherme, Hanna, Igor, J. Júnior, Janaína, Leônia, Manoel (Neto), Roberto, Rafaella, Raquel e Thiago.

Aos meus colegas do Laboratório de Catálise e Materiais: Francisco Cláudio e Adonay.

Aos meus colegas do Laboratório de Bioinorgânica: Adilson, Ordelei e Daniel.

A Doutora Fátima Diógenes por sempre ter cuidado de mim com todo carinho e ao Tainã que um dia ouvirei muito a respeito do seu trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Polissacarídeos extraídos de plantas	1
1.2. Goma obtidas de exsudatos	3
1.2.1. A goma do angico	5
1.3. Modificação estrutural de polissacarídeos	8
1.3.1. Reação de carboximetilação	8
1.3.2. Reticulação	10
1.4. O Efeito do acúmulo de metais pesados	13
1.4.1. Chumbo	15
1.4.2. Cádmio	15
1.4.3. Cobre	16
1.5. Biosorção de metais	17
1.5.1. Mecanismos de biosorção	20
2 – OBJETIVO	22
3 - PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1. Origem e purificação	23
3.2. Reação de carboximetilação	23
3.3. Grau de substituição	24
3.4. Distribuição da Massa Molar	25
3.5. Estudo de espectroscopia na região do Infravermelho	25
3.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	26
3.7. Reação de reticulação	26
3.8. Absorção de água	26
3.9. Ensaio de absorção de metais	27

3.10. Análise de absorção atômica	27
3.11. O efeito do pH na adsorção	27
3.12. Ensaio de seletividade dos íons metálicos pela matriz	27
3.13. Desorção de metais com HNO ₃ 0,1 M	28
3.14. Resina Amberlite IR – 120 versus géis de goma do angico	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Carboximetilação da goma do angico	
4.1.1. Efeito do tempo de reação no GS e no rendimento dos produtos	29
4.1.2. Efeito da concentração de NaOH	30
4.1.3. Efeito da razão molar AMC/NaOH em relação a goma	31
4.1.4. Análise na região do infravermelho	32
4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C	34
4.1.6. Cromatografia de permeação em gel	37
4.2. RETICULACAO	40
4.2.1. Efeito das condições reacionais sobre o rendimento e intumescimento	40
4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho	42
4.3. ANÁLISE DE ABSORÇÃO ATÔMICA	43
4.3.1. Cinética de adsorção	43
4.3.2. Efeito do pH	48
4.3.3. Isotermas de adsorção	50
4.3.4. Sistema multielementar	60
4.3.5. Estudo de desorção	62
4.3.6. Efeito de competição em relação aos metais alcalinos terrosos	62
5. CONCLUSÕES	64
6. BIBLIOGRAFIA	65

RESUMO

A Goma do angico vermelho é um heteropolissacarídeo obtido de árvores da *Anadenanthera macrocarpa*. Carboximetilação da goma do angico (GA) com ácido monocloroacético (AMC) em meio básico resulta em uma série de produtos carboximetilados que foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear e por cromatografia de permeação em gel. O efeito dos parâmetros reacionais como concentração de base, razão AMC/GA e temperatura no rendimento e grau de substituição (GS) foram investigados. O GS e a eficiência total da reação aumenta com o tempo reacional até 2h e então decresce. O GS varia de 0,11 a 1,10 dependendo da razão NaOH/AMC/GA e temperatura. O maior GS foi obtido na razão molar 9:3:1 e 70 °C, entretanto com um baixo rendimento e eficiência total (7,5% e 30,03 respectivamente). Degradação do polímero foi observada em todas as amostras mas em diferentes graus. O melhor resultado dos produtos carboximetilados foi obtido para a amostra GACM3 (GS = 0,63), obtido com razão molar NaOH/AMC/GA de 3:1:1, temperatura de 70 °C. A goma do angico (GA) e uma amostra carboximetilada (GACM) foram reticuladas com epiclorigrina (E) para formar um gel químico (GAGel e GACMGel respectivamente). O gel da goma do angico foi também carboximetilado após o processo de reticulação (GAGelCM). Os géis reticulados foram caracterizados quanto ao grau de intumescimento. O intumescimento para o gel GAGel diminui com o aumento da razão E/GA devido a formação de uma rede mais compacta. A presença de grupos carboximéticos nos géis GAGelCM e GACMGel aumenta o grau de intumescimento em cerca de 16 vezes se comparado ao GAGel. Os géis de goma do angico foram testados como adsorvente de metais pesados (Pb, Cd e Cu). Isotermas de adsorção foram realizadas e os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados aos sistemas. A capacidade máxima de adsorção para os três íons testados individualmente foi a seguinte: Cu>Cd>Pb. Sendo que a maior capacidade de absorção de Cu⁺² foi obtida para o gel GACMGel (20,32 mmol/g). A adsorção em solução onde quantidades equimolares dos três íons estavam presentes foi maior para Cu⁺² na amostra GAGelCM (9,79 mmol/g).

ABSTRACT

Red angico gum is a heteropolysaccharide (arabinogalactan) obtained from *Anadenanthera macrocarpa* trees. Carboxymethylation of angico gum (AG) with monochloroacetic acid (MCA) in alkaline aqueous medium resulted in samples which were characterized by infrared, ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy and gel permeation chromatography. The effects of reactional parameters, such as alkali concentration, MCA/angico gum ratio and temperature on the reaction yield and degree of substitution (DS) were investigated. The DS and MCA total efficiency values increase up to 2 h reaction time and then decrease. The DS varied from 0.11 to 1.10 depending on NaOH/MCA/AG ratio and temperature. Higher DS value was obtained for molar ratio of 9:3:1 at 70°C , although with low yield and MCA total efficiency (7.5% and 0.03 respectively). Polymer degradation was observed in all samples, but in different degree. The best carboxymethylated sample from angico gum was obtained with NaOH/MCA/AG molar ratio equal to 3:1:1, at 70°C . (DS = 0.63, yield = 91.0%). Crosslinked AG and Carboxymethylated AG chemical gels (GAGel and GAGMGel respectively) were also obtained using epichlorohydrin (E) as crosslinking agent. Crosslinked AG gel was further carboxymethylated resulting in GAGelCM sample. The products obtained were characterized by IR spectroscopy and swelling degree (W). The swelling degree decreases as the E/AG ratio increase from GAGel. Carboxymethylated gels possess higher water absorption than GAGel (16 times higher). The gels obtained by crosslinking were tested as adsorbent of heavy metal (Pb, Cd and Cu). Adsorption isothermal studies were carried out and interpreted by the Langmuir and Freundlich equations. The sorption of individual

metals followed the sequence $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$. The best Cu adsorbent was GACMGel (20.32 mmol/g). In equimolar metal mixture sorption experiment the best Cu adsorbent was GAGelCM (9.79 mmol/g).

1-INTRODUÇÃO

1.1. Polissacarídeos extraídos de plantas

A maioria dos carboidratos encontrados na natureza ocorre na forma de polissacarídeos, que são polímeros de elevada massa molar formados por unidades monossacarídicas ligadas por ligações glicosídicas. Os polissacarídeos, também chamados de glicanas, diferem entre si na identidade de suas unidades monossacarídicas, nos tipos de ligação que as une, no comprimento de suas cadeias e no grau de ramificação das mesmas. Os monossacarídeos com cinco ou seis átomos de carbono podem existir como hemicetais ou hemiacetais, quer na forma furanosídica ou piranosídica. Furanoses e piranoses ocorrem nas formas anoméricas α e β , as quais são interconvertíveis através do processo de mutarrotação. Os açúcares com carbonos anoméricos livres são chamados de açúcares redutores. Muitos derivados desses açúcares são encontrados nas células, incluindo-se neles os açúcares aminados e seus derivados acetilados e os ácidos aldônicos e urônicos. As hidroxilas das unidades desses monossacarídeos podem, também, formar ésteres fosfato e sulfato. Os monossacarídeos comumente encontrados em polissacarídeos são mostrados na Figura 1.

Os polissacarídeos podem ser classificados como homopolissacarídeos, quando são constituídos de apenas um tipo de unidade monossacarídica. Se mais de um tipo de unidade está presente, eles podem ser classificados como heteropolissacarídeos. Alguns homopolissacarídeos servem como fonte de armazenamento de monossacarídeos empregados como combustível para células do organismo, outros servem como elementos estruturais da parede de células vegetais. Os heteropolissacarídeos fornecem suporte extracelular nos organismos de todo os reinos naturais e formam as matrizes que mantêm as células individuais fixas e reunidas, fornecendo-lhes proteção [Lehninger, Nelson e Cox 1995]. O ácido hialurônico, um dos polímeros responsáveis pela resistência e flexibilidade das cartilagens e tendões, é um exemplo típico desse tipo de polissacarídeo [Caplan, 1984].

Os polissacarídeos podem ser obtidos de exsudatos de árvores, algas, sementes, líquens e por fermentação microbológica [Aspinall, 1982; Kennedy e White, 1988;

Whistler, 1993 e Bemiller, 1989]. Polissacarídeos solúveis em água são geralmente conhecidos como gomas.

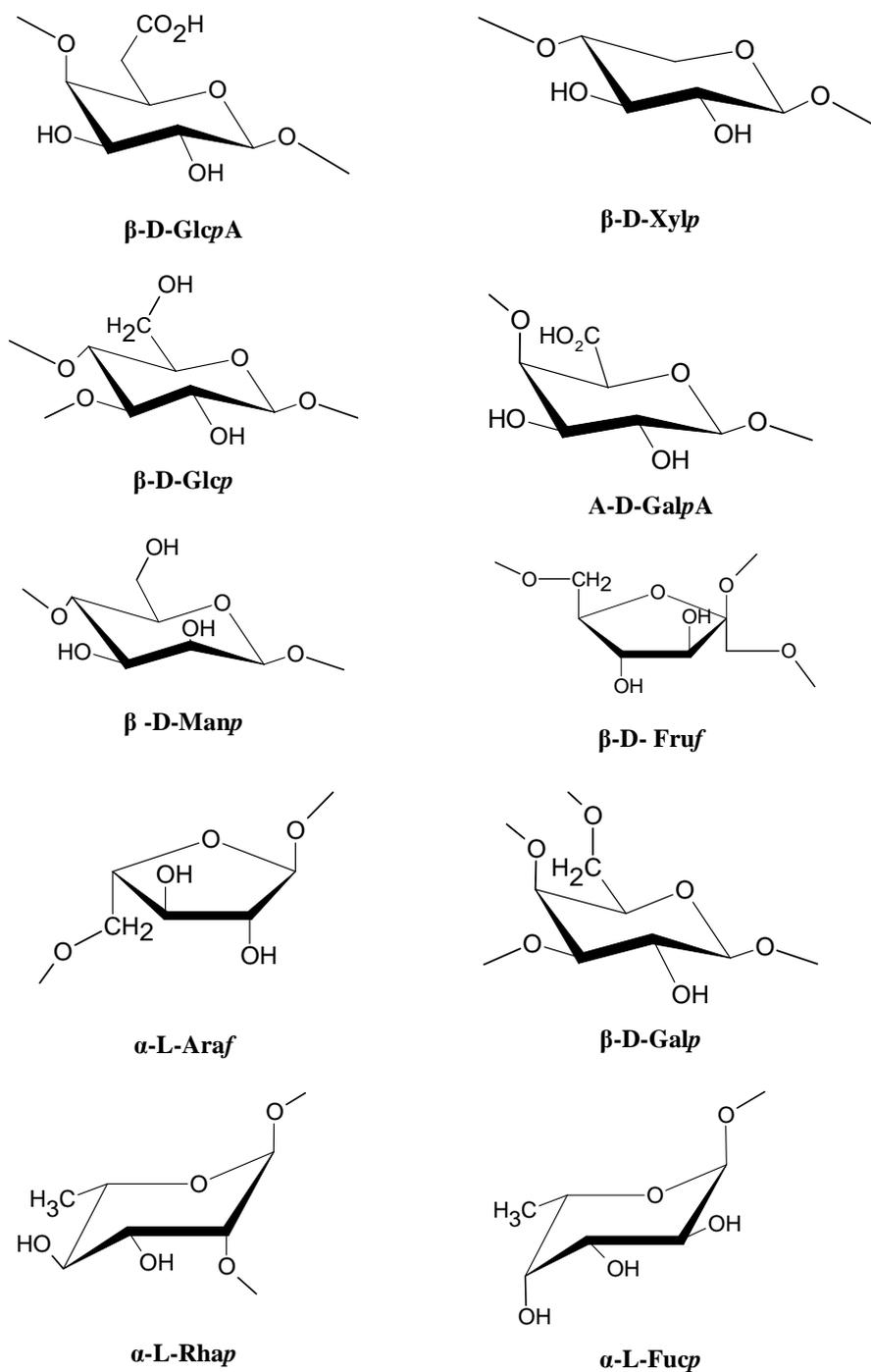


Figura 1 – Monossacarídeos mais comuns e as posições de ligação mais encontradas através do átomo de oxigênio como está indicada [Aspinall, 1970].

Os polissacarídeos podem apresentar-se na forma neutra, como a goma guar, a celulose e o amido ou como polissacarídeos aniônicos como os alginatos, goma do cajueiro, a carragenana, a gelana, xantana e caraia. Os grupos aniônicos, geralmente presentes nestes polissacarídeos, são ácidos carboxílicos como ácido glucurônico, galacturônico, manurônico ou grupos sulfatados como nas carragenanas [Aspinall, 1982; Kennedy e White, 1988]. A quitosana é um representante dos polissacarídeos catiônicos.

1.2. Gomas obtidas de Exsudatos

Gomas naturais, em especial às de origem vegetal, que compõem a maior parte dos polissacarídeos hidrossolúveis, apresentam larga aplicação na indústria, seja essa alimentícia ou não. Todas as aplicações dependem das propriedades moleculares e dos vários estágios de hidratação, e principalmente do comportamento molecular em solução e da capacidade de formar géis.

Gomas obtidas de exsudatos são as mais antigas utilizadas industrialmente. As primeiras referências datam da época dos egípcios que usavam a goma arábica para fazer hieróglifos e no embalsamento [Whistler, 1993].

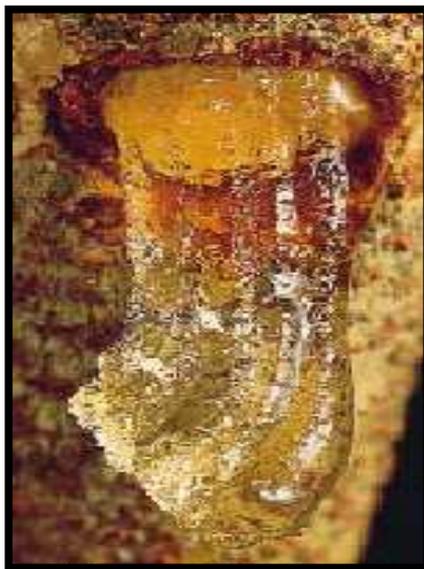


Figura 2 – Aspecto físico da goma de exsudato extraída do caule da planta.

As gomas vegetais correspondem cerca de 10 a 15 % do total de gomas naturais comercializadas atualmente. Gomas podem ser exsudadas em pequenas quantidades, em teores não discerníveis, ou mesmo em grandes quantidades, gerando as chamadas incrustações (Figura 2).

A produção de gomas depende do clima e da idade da planta. Em média, as acácias produzem 250g de goma/árvore/ano, enquanto as árvores da *Sterculia urens* produzem até 4,5 kg de goma caraia/árvore/ano [Cottrel e Kovacs, 1980]. A caracterização de novos polissacarídeos obtidos de gomas exsudadas de plantas de clima tropical também tem despertado interesse na busca de polissacarídeos com propriedades especiais [Crescenzi, 1994; BeMiller, 1989; Pinto e col., 1994].

As propriedades especiais de cada goma resultam das características individuais de sua estrutura molecular. As gomas de exsudatos são compostas principalmente por heteropolissacarídeos complexos, contendo, às vezes, compostos protéicos em baixa proporção [Churms, Stephen e Steyn, 1986].

A principal propriedade dos polissacarídeos oriundos de gomas é sua fácil hidratação para produzir soluções aquosas com alta viscosidade a baixa concentração. As gomas também podem produzir géis com diferentes graus de estabilidade e rigidez. A maior parte das gomas é utilizada para controlar umidade e para dar consistência em comprimidos e alimentos [Whistler, 1993].

As gomas de exsudatos geralmente possuem em sua constituição ácidos urônicos, os quais são ácidos carboxílicos e portanto capazes de interagir com íons metálicos [Paula e Rodrigues, 1995; Paula, Santana e Rodrigues, 2001].

Estruturalmente, as gomas de exsudatos podem ser divididas em três categorias [Dutton, 1988]. A primeira delas é composta de polímeros com cadeia principal de β -galactose (1 \rightarrow 3), com algumas cadeias laterais de galactose (1 \rightarrow 6), ácido urônico e arabinose (ex. goma arábica). A segunda categoria possui uma cadeia principal de ácido glucurônico (1 \rightarrow 2), manose e cadeias laterais de arabinose, galactose e ácido glucurônico (ex. goma ghatti). A terceira possui uma cadeia de ácido glucurônico (1 \rightarrow 4) ou ácido glucurônico ligados à ramnose e ramificações de ácido glucurônico e seu metil derivado ou galactose (ex. goma tragacanto).

A solubilidade das gomas depende de sua estrutura. Gomas solúveis formam soluções transparentes a frio, como é o caso de algumas gomas de exsudatos (goma arábica, cajueiro, angico). As denominadas insolúveis, representadas pela tragacanto, absorvem água formando um gel. Quando é adicionado um excesso de água, esta goma forma uma solução transparente e viscosa.

1.2.1 A Goma do Angico

A espécie *Anadenanthera macrocarpa Benth* (angico vermelho) é uma planta típica do Nordeste do Brasil [Barbosa, 1991], tem altura entre 6 e 7 metros com troncos entre 60 e 80 cm de diâmetro (Figura 3). É uma árvore galhosa, porém pouco frondosa com aspecto de mato. Caule reto, galhos muito reforçados e ramificados [Coimbra, 1942].



Figura 3 – Vista geral da *Anadenanthera macrocarpa Benth* (angico vermelho).

As folhas são miúdas e em palmas, flores amarelas, muitas, e sem cheiro, fruto em vagens pequenas, chatas, compridas e de sementes pequenas. Vegeta bem em terrenos secos. Faz parte de uma vegetação xérica encontrada em áreas ecológicas que foram submetidas a um intenso uso pelo homem, através da exploração madeireira ou atividade agropecuária [Fernandes, 1990]



Figura 4 - Vista das folhas, flores, frutos, sementes, troco e da madeira da árvore [Carvalho, 1984].

As folhas e galhos secos são veneno para o gado. Do tronco são feitos esteios, postes, tabuado, vigamento para obras internas, carpintaria e curtume [Carvalho, 1994].

Os índios utilizavam o pó das sementes torradas de Angico como inebriante; aspirado pelo nariz como se faz com o rapé produz delírios e sensações diversas tidas como agradáveis. Como o tratamento do pó com água fervendo produz abundante espuma,

acredita-se ser a saponina o princípio ativo deste pó. O uso provoca escoriações no septo nasal e nas mucosas da boca [Freise,1933].

As partes usadas como remédios são: a goma e a casca. A casca do angico é inodora e de sabor adstringente e um tanto amargo [Coimbra, 1942]. Quanto as suas propriedades terapêuticas, a casca é usada como tônico amargo, depurativo, hemostático, adstringente. Usa-se nas contusões, nas debilidades, inapetência, raquitismo, tuberculose, hemorragias uterinas, dismenorréias, metrorragias e hemorragias em geral. O xarope da casca é empregado no tratamento das vias respiratórias. Ela também é utilizada em curtumes, pois possui uma substância chamada tanino, a qual é muito boa para curtir couro. No interior do Brasil, a casca também é utilizada como formicida [Lorenzi, 1998].

A goma do angico tem uma coloração amarela logo que extraída do caule e depois de algum tempo torna-se avermelhada. É emoliente peitoral, usada nas afecções bronco-pulmonares, tosse, bronquites, asma e faringite, pois facilita a expectoração. Segundo descrito por Lorenzi [1998] é um poderoso medicamento em casos de coqueluche.

A goma exsudada do angico é um heteropolissacarídeo composto por arabinose (67,8%), galactose (24,1%), ramnose (2%) e ácido glucurônico (7%). [Paula, Budd e Rodrigues, 1997]. As características moleculares deste polissacarídeo e suas frações foram investigadas por espalhamento de luz, viscosimetria e cromatografia de permeação em gel. A goma possui uma larga distribuição de massa molar com $M_w = 3,7 \times 10^6$ g/mol e $[\eta] = 11$ cm³/g. As propriedades hidrodinâmicas indicam uma estrutura bastante ramificada e a dependência da massa molar com a viscosidade intrínseca é dada por $[\eta] = 0,0145 M^{0.44}$ [Paula, Budd e Rodrigues, 1997]. Silva, Rodrigues e de Paula [1998] investigaram o polissacarídeo extraído do angico vermelho por GPC utilizando dextrana como padrão de massa molar. Eles observaram um comportamento multimodal com três picos, cujas massas molares no pico foram $7,9 \times 10^5$, $8,3 \times 10^4$ e $2,2 \times 10^4$ g/mol. Sendo que a fração de mais alta massa molar foi atribuída a um complexo polissacarídeo-proteína.

1.3. Modificação estrutural de polissacarídeos

A modificação estrutural de polissacarídeos tem sido muito explorada para a obtenção de materiais com características específicas. Os polissacarídeos possuem um grande número de grupos reativos (hidroxila e acetoamino), os quais permitem uma série de reações de substituição como esterificação, eterificação, acetilação, sulfatação. Os polissacarídeos podem ainda ser modificados por reações de hidrólise, oxidação, formação de enxerto de outro polímero e degradação enzimática (Crini, 2005).

Dentre as reações mais utilizadas na derivatização de polissacarídeos encontra-se a carboximetilação e reticulação, as quais serão discutidas a seguir.

1.3.1. Reação de Carboximetilação

Polissacarídeos de modo geral têm sido modificados estruturalmente em busca de materiais que apresentem capacidade de interação com metais. As propriedades de cada polissacarídeo dependem das características individuais de sua estrutura molecular; dessa forma, vários processos de modificação química têm sido propostos para polissacarídeos, muitos dos quais baseados na introdução de grupos funcionais à sua estrutura, como é o caso da reação de carboximetilação. A carboximetilação é um método industrial bastante utilizado para a preparação de derivados de polissacarídeos.

O método usado é chamado de síntese de Williamson [Solomons, 1996]. Os grupos hidroxila dos monossacarídeos são mais ácidos do que os dos álcoois comuns, pois os monossacarídeos contêm muitos átomos de oxigênio que exercem efeito indutivo de atratores de elétrons sobre os grupos vizinhos. Em solução aquosa de NaOH, as hidroxilas convertem-se a íons alcóxido que, por sua vez, reagem com o ácido, numa reação S_N2 , levando à formação de um éter. Esse ácido deve ter um bom grupo retirante (Figura 5). Reagentes típicos são haletos de alquila, sulfonatos de alquila e sulfatos de dialquila. Os melhores resultados são obtidos quando esses substratos são primários. Se o substrato for terciário, o resultado exclusivo é o da reação de eliminação [Solomons, 1996].

Nos produtos dessa reação as hidroxilas são eterificadas, como mostra a Figura 3. A reação ocorre em dois passos consecutivos sendo acompanhada de uma reação lateral indesejável, onde o ácido reage com a base formando o glicolato de sódio.

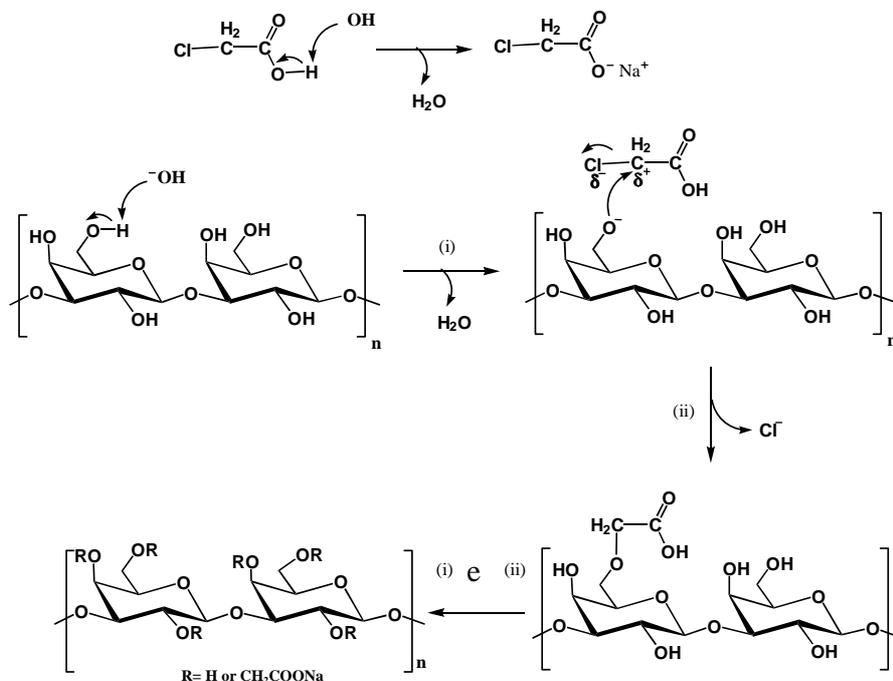


Figura 5 – Mecanismo de reação da carboximetilação

O produto resultante da reação de carboximetilação é um polieletrólito que pode ter uma variedade de aplicações. A quantidade de grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ substituídos é indicada pelo grau de substituição, ou seja, é o número de grupos carboximetil inseridos na cadeia do polímero por unidade monomérica. A eficiência do processo é definida como a percentagem de ácido monocloroacético que efetivamente reagiu com o polissacarídeo. O reagente remanescente é consumido nas reações laterais [Bhattacharyya, Singhal e Kulkarni, 1995]. O grau de substituição para derivados carboximetilados pode ser determinado por algumas técnicas analíticas, as mais utilizadas são potenciometria e condutometria. Entretanto, o resultado não fornece informações a respeito da distribuição de substituintes ($-\text{CH}_2\text{COONa}$) na estrutura dos polissacarídeos [Glinel e col. 2000].

A reação de carboximetilação é uma das reações mais comumente utilizadas na modificação estrutural de biopolímeros. Polissacarídeos como celulose [Toğrul e Arslan, 2003]; amido [Kooijman e col. 2003], quitina [Kurita, 2001], quitosana [Ge e Luo, 2005] gelana [Miyamoto e col., 1996], pululana [Picton e col., 1995], scleroglucana [de Nooy e col., 2000], goma do cajueiro [Silva e col., 2004], goma da semente de *Cassia tora* [Sharma e col. 2003], goma konjac [Kobayashi e col., 2002] inulina [Verraest e col.1995], e goma de semente da *Cassia occidentalis* [Gupta, Sharma e Soni, 2004] foram utilizados como matéria prima para formação de derivados que possuem características de polieletrólitos. O interesse pela adição de grupos funcionais de ácidos carboxílicos a polissacarídeos que formam géis deve-se ao fato destes poderem ser utilizados como matrizes para adsorção de metais pesados [Wong e col, 2003].

1.3.2. Reticulação

As gomas de exsudados são, em geral, solúveis em água ou formam géis físicos que na presença de excesso de água formam soluções viscosas. Para sua utilização como coluna cromatográfica de afinidade ou troca iônica torna-se necessário que o gel formado não se dissolva na presença do solvente e que possua boa resistência mecânica. Isto pode ser obtido pelo uso de agentes de reticulação, o qual permitem a formação de uma rede tridimensional.

Os grupos funcionais -OH, -COOH e -NH₂ geralmente presentes na estrutura dos polissacarídeos podem ser utilizados para a formação de ligações cruzadas através de reações com aldeídos ou com moléculas bifuncionais.

Os agentes reticulantes normalmente utilizados para reticulação de polissacarídeo são: epícloridrina, glutaraldeído, ácidos carboxílicos, anidrido maléico, isocianatos e o formaldeído. Dentre estes o mais utilizado é a epícloridrina. Polissacarídeos reticulados com epícloridrina têm sido propostos na preparação de colunas cromatográficas especialmente para a separação de proteínas e enzimas ou como possíveis substratos para remoção de metais de águas industriais. Reação de reticulação de polissacarídeos como dextrana, goma arábica, goma guar e de gomas endospermicas tem sido utilizada na

preparação de colunas cromatográficas para isolamento de lectinas de sementes [Fujita e col., 1975; Appukuttan, Surolia e Bachhawat, 1977].

Os produtos reticulados a partir de dextrana (Sephadex) e amido (Spherex) são amplamente comercializados. O amido de batata reticulado foi proposto como trocador catiônico por Khalil, Farag e Hebeish (1991). Trocadores aniônicos a partir do amido reticulado em presença de NH_4OH foram sintetizados para utilização no tratamento de efluentes industriais em especial na descoloração de efluentes têxteis [Simkovic, Laszlo e Thompson, 1996].

Derivados da goma guar ou guaran reticulados com epiclorigidrina foram propostos como substituintes de resinas comerciais, as quais são geralmente derivadas do petróleo [Ahuja e Rai, 1997].

As etapas da reação de reticulação de um polissacarídeo com epiclorigidrina são mostradas na Figura 6. O polissacarídeo em meio alcalino reage como ácido fraco tornando-se um polissacarídeo aniônico. A molécula de epiclorigidrina é submetida ao ataque nucleofílico desse polissacarídeo, o anel epóxido abre, resultando na formação de um novo epóxido macromolecular, seguido pela formação de cloreto de sódio. Outra molécula de hidróxido reage de maneira similar à primeira etapa com outro sítio do polissacarídeo e a molécula de epiclorigidrina forma uma ponte entre duas moléculas do polissacarídeo como mostra a Figura 6B.

Essa reação pode estar acompanhada de reações laterais como polimerização da epiclorigidrina (Figura 6D), formação do mono glicerol éter (Figura 6A), dentre outras. Vários parâmetros podem influenciar a formação dos produtos desejados tais como a concentração de NaOH , temperatura, razão de epiclorigidrina, tempo de reação e concentração do polissacarídeo. A extensão da reticulação é calculada baseada no total de epiclorigidrina introduzida na mistura reacional ou qualitativamente determinada pelo comportamento físico dos produtos [Kartha e Srivastava, 1985].

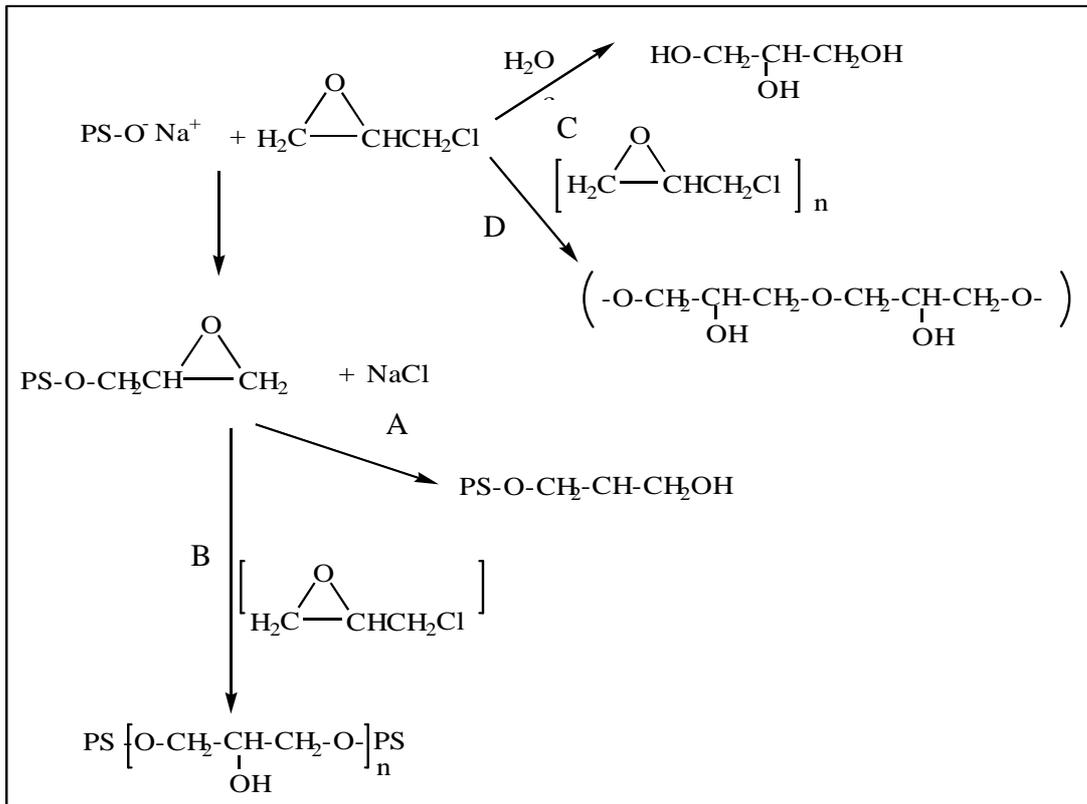


Figura 6 - Mecanismo proposto para a reação de epicloridrina (E) com o polissacarídeo (PS): (A) formação do monoglicerol éter; (B) reticulação com mais de uma molécula de epicloridrina; (C) hidrólise da epicloridrina e (D) polimerização da epicloridrina.

Crini (2005) mostrou uma série de características, propriedades e vantagens dos polissacarídeos reticulados.

- Materiais reticulados homogêneos são fáceis de preparar e possuem baixo custo de preparação.
- Podem ser preparados em diferentes formas: géis, membranas, filmes, esferas e esponjas.
- São resistentes à variação de pH, temperatura e tensão.
- A capacidade de intumescimento pode ser modulada variando-se a densidade de reticulação e a presença de grupos funcionais.

Uma desvantagem do uso de agentes reticulantes é que vários deles são tóxicos e requerem excessivas etapas de purificação.

1.4. O efeito do acúmulo de metais pesados

A terra é um planeta bem servido de água. Estima-se que seu volume total seja na ordem de $1,45 \times 10^9 \text{ km}^3$. Todavia os problemas relacionados aos recursos hídricos ainda existem. Cerca de 70% da superfície da terra é coberta de água, porém 98% é salgada, ou seja, inadequada ao consumo humano. A maior parte dos 2% restantes encontra-se nas calotas polares e nos aquíferos subterrâneos. Somente 0,014% está realmente disponível em lagos, rios e córregos [Cespedes; Hernandez e Llopiz, 1996]. A disponibilidade de água para o consumo humano e para a agricultura vem apresentando problemas desde a década de 70 e se converte hoje numa preocupação global [Moscovici, 1977].

A degradação ambiental que atinge todo o planeta vem cada vez mais constituindo motivo de preocupação para pessoas mais informadas, principalmente no que se refere à contaminação de rios, ao uso de conservantes alimentares, ao emprego de agrotóxico nas lavouras, entre outros [Boldrini; Eysink e Martins, 1989; Boldrini e Pereira, 1987].

Nos ecossistemas aquáticos os efeitos da presença de agentes poluidores dependem, além das características do agente poluidor, das características do ambiente considerado. A poluição tem múltiplos efeitos e sem dúvida sempre prejudica a capacidade de auto organização dos ecossistemas [Forattini, 1992].

Podemos observar dois grupos de fatores que acarretam modificações nos sistemas vivos. O primeiro grupo representa os efeitos que substâncias naturais degradáveis, orgânicas e inorgânicas, produzem por meio de uma alteração quantitativa a qual gera um desequilíbrio na composição das comunidades e do meio. O segundo grupo representa os efeitos que substâncias tóxicas não degradáveis produzem, por meio de modificações decorrentes de sua presença e de seu grau de concentração, gerando mudanças na composição das comunidades [Pascalichio, 2002].

Um dos aspectos mais graves da introdução de substâncias, muitas vezes tóxicas, é a concentração dela na cadeia alimentar de ambientes aquáticos e terrestres, especialmente no que se refere aos metais pesados. Os agentes podem ser de natureza física, química ou biológica. Podem ser decorrentes de produtos sintéticos, de substâncias naturais ou de toxinas [Montoro e Nogueira, 1983].

Resíduos de metais, compostos organometálicos e substâncias orgânicas representam uma grande ameaça para a saúde humana. Suas características comuns são os aspectos cumulativos na cadeia alimentar, com persistência no meio ambiente. Entre os metais, têm sido encontrados vestígios em alimentos e na água de abastecimento de arsênio, cádmio, chumbo, selênio e cromo. Estes são todos potencialmente carcinogênicos [Donne, 1979; Searle, 1976].

Segundo o Professor Doutor Luis Roberto Tommasi, a cada ano criamos vinte e cinco mil novos produtos químicos, dos quais uns quinhentos passam a ser comercializados e adicionados aos outros dois milhões, ou mais, já existentes. Essa enorme quantidade de produtos acaba, em grande parte, sendo introduzida nos corpos hídricos pelos ventos, pelas chuvas e pelas enxurradas, ou ainda, diretamente, pelos afluentes industriais, urbanos e outros. A magnitude desse processo pode ser avaliada quando se examinam os dados que mostram na Europa, por exemplo, cerca de vinte e cinco mil toneladas diárias de solventes, quatro mil toneladas por dia de detergentes, dois milhões de toneladas por dia de compostos químicos orgânicos são introduzidas no meio ambiente e tais substâncias têm risco ambiental significativo para o homem [Hoffer, 1987].

Os elementos químicos são redistribuídos obedecendo a ciclos bioquímicos e geoquímicos. As chuvas dissolvem minerais presentes em rochas e os carrega para os corpos d'água ou outros locais. Na passagem pela cadeia alimentar esses elementos podem sofrer um processo de concentração [Cespedes; Hernandez e Llopiz, 1996]. Os metais talvez sejam os elementos tóxicos mais antigos conhecido pelo homem. No ano de 800 a.C. havia pouco chumbo na capa de gelo da Groelândia; entretanto, após a adição de chumbo à gasolina, esse teor aumentou duzentas vezes [Pascalichio, 2002].

Um problema emergente, relacionado aos metais pesados ocorre nos garimpos na região amazônica, onde o mercúrio é empregado na extração de ouro, cerca de 55% desse mercúrio utilizado é liberado para a atmosfera, sendo o restante lançado aos cursos de água na forma metálica. Além disso, parte do mercúrio da atmosfera retorna à superfície do solo e corpos d'água [Barbosa, 1998].

1.4.1. Chumbo

O chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg/kg [WHO, 1992]. De acordo com Paoliello e Chasin (2001), os níveis naturais de chumbo em solos rurais apresentam-se normalmente com concentrações menores de 30 ppm; entretanto, nos arredores das grandes cidades, áreas próximas a fundições ou a rodovias com alto tráfego, as concentrações do metal no solo podem exceder a 10.000 ppm. Nas plantas superiores, o chumbo está associado à parede celular. Existem evidências de que há pouca translocação do chumbo remanescente nas células da raiz para outras partes da planta, pois o nível desse metal encontrado no broto e no tecido foliar é geralmente muito menor do que naquela parte da planta. A captação foliar do chumbo ocorre, mas numa extensão muito pequena [WHO, 1992].

O chumbo pode ocorrer em alimentos e nas bebidas. A inalação do chumbo, como poluente aéreo oriundo dos escapamentos dos veículos automotores e de emissões industriais são considerados crescente [Corridan, 1974]. Exposição ocupacional de trabalhadores de fundições de chumbo e de indústrias de baterias resulta na elevação da mortalidade por câncer respiratório e gastrointestinal. A ingestão diária de chumbo pelo ser humano atinge aproximadamente 300 µg [Leal, 1992].

Os sinais e sintomas associados à contaminação por chumbo são: anemia, dores de cabeça, fadiga, perda de peso, disfunção cognitiva. Caracteriza-se por seus efeitos neurotóxicos, alteração da biossíntese da hemoglobina, alteração da capacidade orgânica da utilização de cálcio, magnésio e zinco [Felippe e Canova, 1995].

1.4.2. Cádmio

É um elemento relativamente raro, não sendo encontrado na natureza em estado puro, extraído de cadmia, o termo para o minério calamite, rico em carbonato de zinco. Ele está associado, principalmente, a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre. Não obstante este fato, sua primeira purificação ocorreu em 1817, sendo que a sua produção comercial somente tornou-se importante no início do século passado. O cádmio é, portanto, um metal do século XX [WHO, 1992]. O cádmio e seus compostos são considerados muito

perigosos ao meio ambiente e à saúde do homem. Além da sua ecotoxicidade, são compostos que se acumulam na cadeia alimentar atingindo o homem em concentrações tais que, aliadas à cinética do metal, caracteristicamente lenta em termos de excreção, tornam-se altas devido ao caráter cumulativo que apresentam. São, portanto, capazes de causar danos irreversíveis à saúde humana [Cardoso e Chasin, 2001].

A adsorção de cádmio por partículas do solo é maior em pH 7 do que em pH menor que 7, o que eleva a sua concentração no solo e, conseqüentemente, diminui a sua disponibilidade para a planta, ou seja, a absorção de cádmio pela planta decresce com o aumento do pH [WHO, 1992; Cardoso e Chasin, 2001]. Outros fatores como, por exemplo, a capacidade de troca catiônica (CTC) e a presença de hidróxidos de manganês e ferro, matéria orgânica e carbonato de cálcio diminuem a disponibilidade do cádmio para a planta.

O cádmio pode ser ingerido com frutos do mar, fígado, rins, vegetais de solos contaminados, bem como atingir o ser humano pelo consumo de cigarro. O cádmio pode ser encontrado com o níquel em baterias elétricas, certas soldagens, máquinas copadoras, pinturas e tinturas. A exposição ocupacional dos trabalhadores em refinarias de cádmio tem resultado em carcinomas pulmonar e prostático. Os sintomas podem aparecer com baixos níveis de contaminação: perda de peso, anemia, dor nos ossos, fraqueza, entre outros [Pascalichio, 2002].

1.4.3. Cobre

O cobre é essencial à vida. Um grande número de processos bioquímicos, como a ação de muitas enzimas, necessita da sua presença. Além disso, o cobre atua sobre o funcionamento do sistema nervoso, mantendo o balanceamento de outros metais essenciais como o zinco e o molibdênio. Alimentos comuns como batatas, feijões, ervilha, amendoim, trigo e muitas frutas nos fornecem o cobre necessário. Está presente também nas águas naturais, onde, mesmo extremamente diluído, satisfaz as condições mínimas para a existência da vida vegetal e animal. Entretanto, quando em soluções muito mais concentradas, e sob forma de alguns de seus compostos, torna-se tóxico, sendo usado em

defensivos agrícolas e como algicida no tratamento de piscinas e reservatórios de águas. Ao natural, ou com recobrimentos eletrolíticos, é usado na manufatura de numerosos objetos, de painéis à jóias. Por meio de seus compostos, é empregado em Química Analítica (solução de Fehling e de Benedict, citrato e tartarato de cobre respectivamente, e onde soluções azuis dos complexos passam a vermelho-tijolo, na presença de ânions carboxilatos, presentes, por exemplo, em açúcares na urina de diabéticos). Também é componente de numerosos catalisadores, por exemplo, promovendo a hidrogenação seletiva de carbonilas.

1.5. Biosorção de Metais

A poluição ambiental por metais pesados tem sido uma grande preocupação dos ambientalistas devido a toxicidade e não biodegradabilidade destes materiais. Muito se tem estudado para resolver o problema da contaminação das águas. Há vários processos físico-químicos para remoção desses metais, porém são geralmente muito caros [Travieso *e col.*, 2002]. Um dos métodos mais utilizados para remoção de metais pesados é o uso de carvão ativado. Este adsorvente possui uma boa capacidade de adsorção principalmente devido as suas características estruturais. A presença de poros gera uma grande área superficial. Entretanto, o carvão ativado possui desvantagens como não ser seletivo, ser caro, possui processo de regeneração de alto custo e perda da parte do material adsorvente [Crini, 2005]. Resinas de troca iônica também são muito utilizadas comercialmente por possuírem ampla faixa de estrutura porosa, boa área superficial e uma elevada capacidade de adsorção de metais. Entretanto, são obtidas de derivados de petróleo e sua performance como adsorvente depende do pH do meio e além de possuírem custo elevado. Outras tecnologias convencionais para a remoção de metais são: precipitação química, tratamento eletroquímico, filtração por membranas e troca iônica [Šimkovic, Laszlo e Thompson, 1996] tanto a precipitação química como o tratamento eletroquímico possuem baixo custo, porém são utilizadas apenas para soluções de altas concentrações de metais e produzem uma quantidade muito grande de sedimentos. Quanto as resinas trocadoras, apesar de serem efetivas e possuírem seletividade, são muito caras.

Devido aos problemas encontrados nesses métodos industriais, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos a procura de adsorventes naturais, de fonte renovável, principalmente com baixo custo de produção e de simples utilização, para remoção de poluentes de águas.

As características mais procuradas em um biosorvente são: capacidade de adsorção, seletividade, regenerabilidade e baixo custo. Raramente um biosorvente será ótimo em todos esses aspectos.

O conhecimento da estrutura química do biosorvente é necessário para modelar e prever seu desempenho na interação com metais em sistema de purificação de água. A efetividade global de um biosorvente em remover metais depende da faixa de concentração, pH da solução, cinética da reação e composição do efluente. A identificação dos sítios de ligação em biosorventes eficientes seria útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de melhorar suas propriedades complexantes em processos químicos ou biológicos [Fourest e Volesky, 1996].

A utilização de polissacarídeos como matrizes para adsorção de metais pesados vem sendo amplamente investigada devido as seguintes características: a elevada hidrofiliabilidade, presença de grupos funcionais acetoamido, carboxilato, hidroxila, e sulfato, elevada reatividade destes grupos e flexibilidade das cadeias dos polissacarídeos. Além destas características estruturais, essas matrizes são produzidas de fontes renováveis, muito abundante além de possuírem baixo custo de obtenção e fácil regeneração.

A Tabela 1 apresenta algumas matrizes de biopolímeros utilizados como adsorventes de metais pesados.

Tabela 1 – Matrizes biopoliméricas utilizados na remoção de metais pesados.

Matriz	Poluentes	Referências
Celulose modificada	Cu	Corti e col., 2004
Ácido algínico e pectina reticulada	Pb, Cu e Zn	Dhokal e col., 2005;
Quitosana com glutaraldeido	Ni, Cu e Zn	Juang e Shao, 2002
Carboximetil amido reticulado	Pb, Cd e Cu	Kim e Lim, 1999
Gel da goma gelana	Pb, Cu, Ni, Zn, Co e Cd	Lazaro e col., 2003
Amido reticulado	Pb	Xu e col., 2005
Quitosana-pectina	Pb e Hg e Cd	Debbaudt e col., 2001; Debbaudt, Ferreira e Gschaider, 2004
Alginato de cálcio	Pb, Cu, Cr (IV) e Ni	Chen e Wang, 2001; Park e Chae, 2004 ; Veglio, Espósito e Reverberi, 2002 Ibanez e Umetsu, 2004; Fiol, Poch e Villaescusa, 2004; Ozdemir, Ceyhan e Manav, 2005
Alginato de cálcio reticulado	Cu, Mn, Cr(IV), As e Se	Gotoh, Matsushima e Ikuchi, 2004 Bajpai, Shrivastava e Bajpai, 2004 Min e Hering, 1998
Alginato imobilizado com <i>cladosporium</i> sp	Cu	Dong, 2004
Alginato imobilizado com <i>Funalia trogii</i>	Hg, Cd e Zn	Arica e col., 2004
Alginato imobilizado com células de algas	Ni	Al-Rub e col., 2004
Pleurotus ostreatus imobilizado em Alginato	Pb	Pan, Wang e Zhang, 2005
Quitina	Cd	Benguella e Benaissa, 2004
<i>Anabaena spiroides</i> (polissacarídeo extracelular)	Cu, Pb, Hg e Mn	Freire-Nordi, Vieira, Nascimento, 2005
Hidrogéis de carboximetilquitina e carboximetilquitosana	Au	Wasikiewicz e col., 2005
<i>Laminaria japonica</i> e <i>Sargassum K.</i>	Cu e Cd	Zhou, Huang e Lin, 1998
Ácido glutâmico	Pb, Cd e Hg	Denizli e col., 2005

1.6. Mecanismos de biosorção

Adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) em uma fase fluida (adsortivo) para uma fase sólida adsorvente. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

A adsorção de metais em um adsorvente sólido envolve basicamente três etapas: (1) transporte do metal da solução para superfície do adsorvente; (2) adsorção na superfície; (3) transporte do metal para dentro do adsorvente [Crini, 2005].

O mecanismo de adsorção das matrizes de polissacarídeos é diferente de outros tipos de adsorventes convencionais devido à presença de vários tipos de interação. As principais interações relatadas na literatura incluem: troca-iônica; complexação; coordenação; interação eletrostática, interação ácido e base; ligações de hidrogênio, adsorção física e precipitação.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O procedimento experimental é bastante simples. Soluções contendo o metal a ser adsorvido em diferentes concentrações são colocadas em contato com o adsorvente por um dado período de tempo. Após a filtração, determina-se a quantidade de metal adsorvido por grama de gel (q) e a concentração no equilíbrio (C_e em mg/L).

As isotermas de adsorção podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da concentração do adsorvato. As isotermas mais utilizadas na adsorção de metais são as de Langmuir e a de Freundlich. Estes métodos estabelecem que no equilíbrio:

$$q = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

Onde q é a capacidade de adsorção (mg/g), C_0 é a concentração inicial e C_e é a concentração no equilíbrio do adsorvato (mg/L), m é a massa de adsorvente em g e V é o volume de solução (L).

A equação de Langmuir (Eq. 2) assume que a superfície de adsorção é homogênea (formação de monocamada), isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; a adsorção ocorre em sítios específicos. A adsorção se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente [Rojas e col., 2005].

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} \times k \times C_e}{1 + k \times C_e} \quad (2)$$

onde k é uma constante de afinidade (L/mg ou L/mmol), $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg/g ou mmol/g),

A equação de Freundlich descreve a adsorção em uma superfície heterogênea

$$q = k_p \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde $1/n$ é a constante de Freundlich (mmol/g) relacionada com a intensidade de adsorção na superfície do metal adsorvente e k_p é a constante de Freundlich (mmol L⁻¹), que mede a afinidade do adsorvente pelo metal.

2- OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é a síntese e caracterização de derivados do polissacarídeo exsudado de árvores do angico (*Anadenanthera macrocarpa* Benth) utilizando reações de carboximetilação e reticulação e aplicação dos géis formados como adsorventes de metais pesados (chumbo, cobre e cádmio).

3-EXPERIMENTAL

3.1. Origem e Purificação

Amostras da goma da *Anadenanthera macrocarpa*Benth foram coletadas de árvores nativas do Ceará. Nódulos livres de casca foram selecionados e dissolvidos em água destilada a temperatura ambiente para dar uma solução 5% (m/v). O pH da solução foi ajustado para 7,0 pela adição de NaOH 0,1M e em seguida o polissacarídeo foi precipitado na forma de sal de sódio com álcool etílico na razão goma/CH₃CH₂OH 1:4 (v/v) [Paula, Santana e Rodrigues, 2001]. O precipitado foi filtrado através de funil de placa sinterizada G 2 e finalmente tratado com H₂O₂/etanol 50% (v/v) para a retirada de pigmentos da goma [Gonzaga, 2002]. A goma precipitada foi seca com ar quente.

3.2. Reação de Carboximetilação

A goma purificada (4 g, 0,0238 mol) foi misturada com 5mL de água até que uma pasta homogênea fosse formada. Uma solução de NaOH 10M (volume numa faixa de 2,8 a 25,1 mL) foi adicionada e a mistura foi agitada por 20 minutos. Depois o ácido monocloroacético (2,62 a 10,56 g) foi misturado e o sistema foi aquecido (temperatura de 35 e 70 °C) variando o tempo reacional de 30 min até 2 h. As condições aplicadas para cada reação estão sumarizadas na Tabela 2. O sistema foi neutralizado com HCl 1 M e dialisado contra água destilada até que todo o reagente remanescente ou sal adicionado tenham sido eliminados (4 a 5 dias). Os produtos carboximetilados foram secos por liofilização e denominados GACM.

Tabela 2 – Condições reacionais da reação de carboximetilação da goma do angico.

Produtos GACM	NaOH 10M (mL)	Massa de AMC (g)	Volume de H ₂ O (mL)	Razão molar NaOH/AMC/ GA	Temperatura (°C)
1	2,80	2,64	10	1 : 1 : 1	70
2	5,60	2,64	10	2 : 1 : 1	70
3	8,40	2,64	10	3 : 1 : 1	70
4	11,20	2,64	10	4 : 1 : 1	70
5	8,40	2,64	10	3 : 1 : 1	35
6	5,60	10,60	10	2 : 4 : 1	70
7	8,40	10,60	10	3 : 4 : 1	70
8	16,80	5,23	20	6 : 2 : 1	70
9	25,10	7,92	30	9 : 3 : 1	70

A massa do angico foi mantida em 4g.

3.3. Grau de substituição

O grau de substituição (GS) foi determinado por titulação de retorno. O pH de uma solução de GACM (20 mL, 2,5% m/v) foi ajustado para 2,0 e então titulado com HCl 0,0100 M depois da adição de um volume conhecido de NaOH 0,0100 M. O grau de substituição (GS) foi calculado pela razão molar do grupo carboximetil e unidades do monossacarídeo, como se segue:

$$GS = \text{mol de } -\text{CH}_2\text{COOH/mol de unidades monossacarídicas} \quad (4)$$

Como a arabinose (168 g/mol) é o maior constituinte do polissacarídeo do angico [Paula, Budd e Rodrigues, 1997] sua massa molar foi usada para calcular o número de mols das unidades monossacarídicas. O primeiro valor de GS foi determinado. A nova massa molar das unidades monossacarídicas substituída foi recalculada levando-se em consideração um aumento de 58g/mol (massa molar de CH₂COOH) para cada aumento de GS igual a 1,0. O

método da aproximação sucessiva foi aplicado para obter o GS absoluto final [Silva e col., 2004].

Varraest e col. (1995) propuseram um parâmetro para medir o quanto a reação está sendo favorável à formação do carboximetilado se comparado com a reação competitiva de formação do glicolato de sódio. A eficiência do ácido é dada por:

$$\text{Eficiência do ácido} = \text{GS} / \text{razão molar do AMC/UG} \quad (5)$$

Onde GS é o grau de substituição, AMC é o número de moles de ácido monocloroacético e UG é o número de unidades glicosídicas.

Considerando que o rendimento é também um fator importante para medir a extensão da carboximetilação, Silva e col. (2004) definiram a eficiência total do ácido como:

$$\text{Eficiência total do ácido} = (\text{eficiência do ácido} \times \text{rendimento}) / 100 \quad (6)$$

3.4. Distribuição de Massa Molar

A distribuição de massa molar foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC) em temperatura ambiente usando uma coluna Ultrahydrogel linear 7,8 x 300 mm, solvente NaNO₃ 0,1 M e fluxo de 0,5 mL. O refratômetro diferencial foi utilizado como detector e o volume de eluição foi corrigido pelo padrão interno de etileno glicol em 11,25 mL. A massa molar foi determinada.

3.5. Estudo de espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos no espectrofotômetro modelo 8300 da Shimadzu entre 400 e 4000 cm⁻¹. As amostras foram analisadas por absorbância em pastilhas de KBr.

3.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^{13}C das soluções de 5% (m/v) em D_2O a 80°C foram obtidos em um espectrômetro modelo Bruker DRX 500. Deslocamentos químicos foram observados em valores relativos a acetona (padrão interno) em 31,07ppm. O espectro da distorção através da transferência de polarização (DEPT) foi obtido para investigar a multiplicidade dos picos de carbono; a aquisição e o tempo de relaxação foram de 1,0 segundo. O espectro DEPT foi obtido com um pulso de ^1H flip ângulo de 135° (DEPT 135).

3.7. Reação de Reticulação

A reação de reticulação foi realizada baseada no método de Appukuntan, Surolia & Bachhawat, (1977). As misturas de epiclorigrina (E), NaOH e goma foram submetidas a uma temperatura controlada de 40°C por 24 h e em seguida por mais 15 h a 70°C . Ao fim da reação as amostras foram lavadas exaustivamente com água destilada e a seguir dialisadas contra água para remoção do excesso de NaOH e subprodutos de reação. A Tabela 3 sumariza as condições reacionais.

Tabela 3 – Condições reacionais da reação de reticulação para 2 g da goma.

Amostras	E (mL)	NaOH 5 M (mL)	Razão molar E/goma
GAGel 1	0,86	1,44	1,4
GAGel 2	2,20	2,80	2,1
GAGel 3	3,87	2,80	3,6
GAGelCM	3,87	2,80	3,6
GACMGel	3,87	2,80	3,6

E = epiclorigrina GelCM = reticulado e carboximetilado CMgel = goma carboximetilada e reticulada

3.8. Absorção de água

Amostras dos géis foram inicialmente passadas em peneiras (9 a 48 mesh) onde a granulometria dos géis ficaram entre 35 a 48 mesh. A cinética de intumescimento foi

acompanhada até atingir o equilíbrio a temperatura ambiente em duplicata. A capacidade de intumescimento do gel formado foi calculada pela relação:

$$W = [(mh - ms)/ms] \quad (7)$$

Onde mh é a massa do gel hidratado e ms é a massa do gel seco.

3.9. Ensaio de adsorção de metais

Amostras de diferentes géis obtidos por reticulação (GAGel, GAGelCM e GACMgel) foram testadas como matrizes para absorção de íons metálicos como Cu^{+2} , Cd^{+2} e Pb^{+2} . O estudo da adsorção com o tempo foi realizado em diferentes concentrações de metais (100 a 500 ppm) sob agitação em um intervalo de tempo de 5 min a 24 h utilizando uma massa de gel de 30 mg e volume de solução de 30 mL.

3.10. Análise de Absorção Atômica

As alíquotas retiradas de cada ensaio foram analisadas em um espectrômetro de absorção atômica modelo GBC 933 plus. A capacidade de adsorção dos íons metálicos foi investigada por experimento em batelada. Os experimentos foram feitos em duplicatas. A capacidade de adsorção foi calculada de acordo com a equação 1.

3.11. O efeito do pH na adsorção

O efeito do pH (entre 2 a 6) na adsorção dos metais foi investigado com uma massa de gel de 30 mg, concentração do metal de 300 ppm (30 mL) sob agitação por 24 h.

3.12. Ensaio de seletividade dos íons metálicos pela matriz

Soluções de Cu^{+2} , Cd^{+2} e Pb^{+2} (30 mL cada) foram misturadas com iguais volumes (volume final de 90mL) e ficaram em contato com os géis por 24 horas sob agitação em temperatura ambiente a pH 5.

3.13. Desorção de metais com HNO_3 0,1 M

Uma quantidade de 0,03 g de gel foi adicionada a 30 mL de uma solução de Cu^{+2} 100 ppm permanecendo em contato por 24 h em um agitador. Em seguida o gel foi filtrado e seco. Ao mesmo material foi adicionado 30 mL da solução de HNO_3 0,1M sob agitação por 24 h. Ciclos de adsorção e desorção foram realizados por quatro vezes.

3.14. Resina Amberlite IR – 120 *versus* géis de goma do angico

Amostras da resina Amberlite IR-120 e dos géis foram testados na seletividade de metais alcalinos terrosos. Soluções de iguais concentrações (~310 ppm) de Ca^{+2} , Mg^{+2} e Pb^{+2} foram misturadas e permaneceram em contato com a resina e com os géis por 24 h sob agitação a temperatura ambiente.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Carboximetilação da goma do angico

4.1. Efeito do tempo de reação no grau de substituição (GS) e no rendimento dos produtos

O efeito do tempo reacional no grau de substituição do polissacarídeo da *Anadenanthera macrocarpa* foi investigado a 35 e 70 °C mantendo-se a razão molar base/ácido monocloroacético/goma (NaOH/AMC/GA) 3:1:1 (Figura 7). Os valores de GS crescem até o tempo reacional de 2 h e depois um decréscimo é observado para as duas temperaturas investigadas. [Sharma e col. 2003].

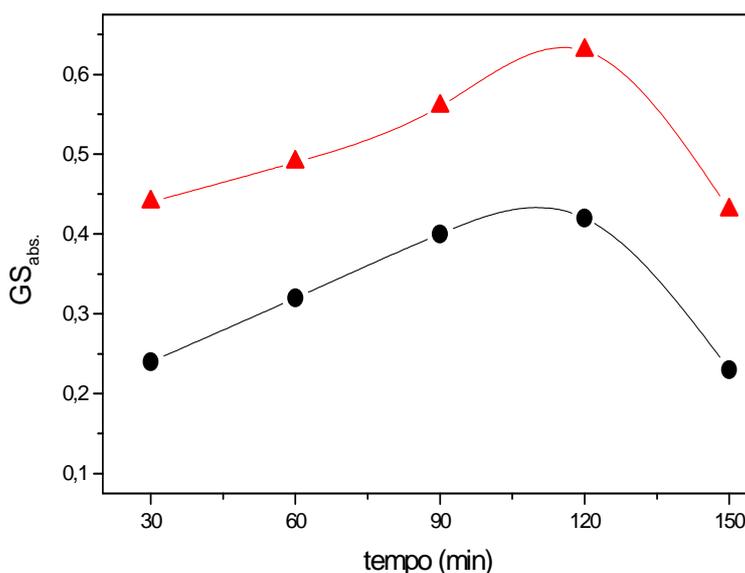


Figura 7 - Relação entre o tempo reacional e o GS para GACM-3 variando a temperatura. (●) 35 °C (▲) 70 °C

De um modo geral, o GS aumenta com o aumento do tempo reacional até chegar a um platô. Este platô depende das condições reacionais e do tipo de polissacarídeo. Na carboximetilação da inulina a 95 °C, em solução aquosa e razão NaOH/AMC/goma de 4:2, 2:1 atinge um platô em 60 min [Varraest e col. 1995]. O grau de substituição de amido milho e “amaranth” é praticamente constante após 90 min de reação am álcool isopropílico a 65 °C e 30 °C, respectivamente [Bhattacharyya, Singhal e Kulkarni, 1995]. No caso do amido de batata um platô no GS não é atingindo mesmo após 8 h em diferentes tipos de álcool e a 40 °C [Tijssen e col, 2001].

O decréscimo no GS após 2 h de reação para a goma do angico é independente da temperatura utilizada (Fig. 7). Comportamento similar foi também observado para carboximetilação das gomas extraídas de sementes de árvores da *Cassia tora* [Sharma e col., 2003] e *Cassia occidentalis* [Gupta, Sharma e Soni, 2004] após 1 h de reação.

O aumento da temperatura resulta no aumento do GS. Valores máximos de GS (0,63) e eficiência total do AMC (0,57), bem como de rendimento (91,0%) foram obtidos a 70 °C. Isto pode ser devido a diminuição da viscosidade do sistema em temperaturas mais elevadas com conseqüente aumento da interação entre os reagentes o que favoreceria o acréscimo do GS.

Para amostras de amido, a melhor temperatura depende da fonte de amido, ou seja, de onde ele é extraído. Para o amido amaranth, a melhor temperatura é 30 °C. Para o amido de milho e batata, temperaturas maiores são necessárias (65 e 40 °C respectivamente) [Tijssen e col., 2001; Tijssen e col., 1999; Bhattacharyya, Singhal e Kulkarni, 1995]. O aumento da temperatura reacional faz com que o grau de substituição da goma *Cassia tora* também aumente [Sharma e col., 2003]. A carboximetilação da inulina mostra um aumento de GS de 0,65 para 0,73 e uma diminuição da eficiência do ácido de 0,43 para 0,38 com o aumento da temperatura de 55 para 95 °C [Verraest e col., 1995]. O mesmo comportamento foi observado para a carboximetilação da goma do cajueiro [Silva e col., 2004].

4.1.2. Efeito da concentração de NaOH

O efeito da concentração de NaOH no GS e rendimento para uma dada razão molar AMC/GA e temperatura é mostrado na Tabela 4 (amostras GACM 1 a 4). O grau de substituição aumenta com a concentração do álcali até NaOH 4,6 M e então decresce acentuadamente. Resultados similares foram encontrados para o amido [Tijssen e col., 2001; Tijssen e col., 1999; Bhattacharyya, Singhal & Kulkarni, 1995], cajueiro [Silva e col., 2004], *Cassia tora* [Sharma e col., 2003]. Isto é explicado pelo favorecimento da formação do glicolato de sódio, reação entre NaOH e o ácido monocloroacético, fazendo com que o polímero fique menos substituído.

Tabela 4 - Condições reacionais para os produtos carboximetilados^a.

Produtos	Razão	Temperatura	NaOH	GS	Rendimento	Eficiência	Eficiência
GACM	molar	(°C)	(M)		(%)	do AMC ^b	total do AMC ^c
	NaOH/ AMC/GA						
1	1:1:1	70	2,2	0,28	53,00	0,28	0,15
2	2:1:1	70	3,6	0,43	86,00	0,43	0,37
3	3:1:1	70	4,6	0,63	91,00	0,63	0,53
4	4:1:1	70	5,3	0,38	44,00	0,38	0,17
5	3:1:1	35	4,6	0,42	71,30	0,32	0,23
6	2:4:1	70	3,6	0,42	44,00	0,21	0,09
7	3:4:1	70	4,6	0,11	71,00	0,02	0,01
8	6:2:1	70	8,4	0,71	3,10	0,35	0,01
9	9:3:1	70	8,4	1,10	7,50	0,37	0,03

^aPara uma massa de goma de 4g. ^bEficiência do ácido é calculado pela equação 5.

^cEficiência total do ácido é calculado pela equação 6.

4.1.3. Efeito da razão molar AMC/NaOH em relação a goma

A variação simultânea das concentrações de AMC e NaOH foi investigada permanecendo a temperatura, teor de goma e o solvente constantes. O valor de GS aumenta e atinge um máximo (1,10) para razão NaOH/AMC/GA de (9:3:1). Entretanto, o rendimento e a eficiência total do AMC são insignificantes (7,5 e 0,03, respectivamente). Estes baixos valores podem ser devido à degradação do polissacarídeo proporcionada pela elevada concentração de base, o que causaria perda do polissacarídeo carboximetilado de baixa massa molar durante a diálise.

Na carboximetilação da goma do cajueiro efeito similar foi observado, apesar do maior valor de GS (2,21) ter sido obtido em razão de NaOH/AMC/G menor (6:3:1).

Os valores de GS obtidos aumentando a concentração de AMC, mas mantendo a razão NaOH/AG constante em 2:1 (GACM amostras 2 e 9, Tabela 4), sofrem apenas pequenas variações. Por outro lado, para razão NaOH/AG de 3:1 um aumento de quatro vezes na concentração do AMC provoca uma queda significativa no GS (0,63 para 0,11). Aumento

da concentração de AMC mantendo razão NaOH/G de 3,33:1 provoca um aumento no GS da goma da *Cassia occidentalis* até uma razão de AMC/G de 1,76:1 (GS = 0,46), entretanto aumento da concentração acima deste valor provoca um decréscimo no GS [Gupta, Sharma e Soni, 2004].

4.1.4. Análise por espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de FT-IR da goma do angico e de amostras carboximetiladas na forma ácida são mostrados na Figura 8. A presença de um ombro em torno de 1730 cm^{-1} no espectro A é característico de estiramento vibracional de C=O de ácido carboxílico do ácido glucurônico presente no polissacarídeo [Glinel e col., 2000]. Um aumento substancial na intensidade desta banda foi observado depois da carboximetilação (Fig. 8 B-E) ocasionado pela introdução de novos grupos carboxílicos. Quanto maior o GS das amostras maior a absorbância em 1730 cm^{-1} .

Miyamoto e col [1996] sugeriram um método alternativo para quantificar os grupos carboximéticos para CM-gelana utilizando os espectros de infravermelho. O grau de substituição relativo (GS_{rel}) pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$GS_{rel} = A_{1739}/A_{2930} - B \quad (8)$$

Onde A_{1730} e A_{2920} são respectivamente as absorbâncias de vibração de estiramento de C=O (1730 cm^{-1}) e C-H (2920 cm^{-1}) dos produtos carboximetilados. B é uma constante correspondente a razão A_{1739}/A_{2930} para a goma sem modificação. Um valor de B de 0,50 foi determinado a partir da Figura 8A.

O grau de substituição relativo foi calculado a partir da equação 8. A relação entre estes valores e o GS absoluto determinado por potenciometria e GS relativo determinado por IV é mostrado na Figura 9. Uma correlação linear foi observada para amostras com grau de substituição até 0,63. A relação obtida pela curva foi: $GS_{rel} = 6,05 GS_{abs}$. Carragenana carboximetilada [Rochas e col., 1986] apresenta linearidade até um GS de 0,5 enquanto a carboximetilação da goma do cajueiro [Silva e col., 2004] e da gelana

[Miyamoto e col., 1996] apresentam correlação linear entre GS_{rel} vs. GS_{abs} até um GS_{abs} de 0,2.

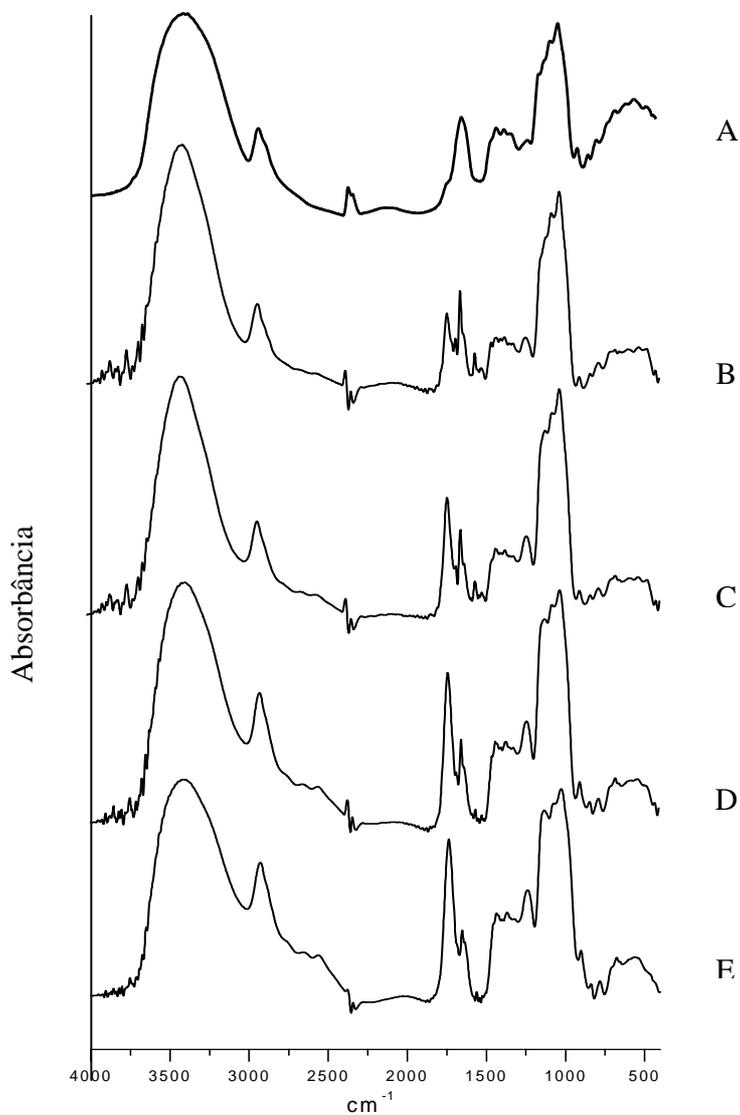


Figura 8 - Espectros de infravermelho da goma do angico (A) e amostras carboximetiladas: GACM – 9, DS=0,18 (B); GACM – 1, DS=0,28 (C); GACM– 12 , DS=0,43 (D); e GACM – 3, DS=0,63 (E).

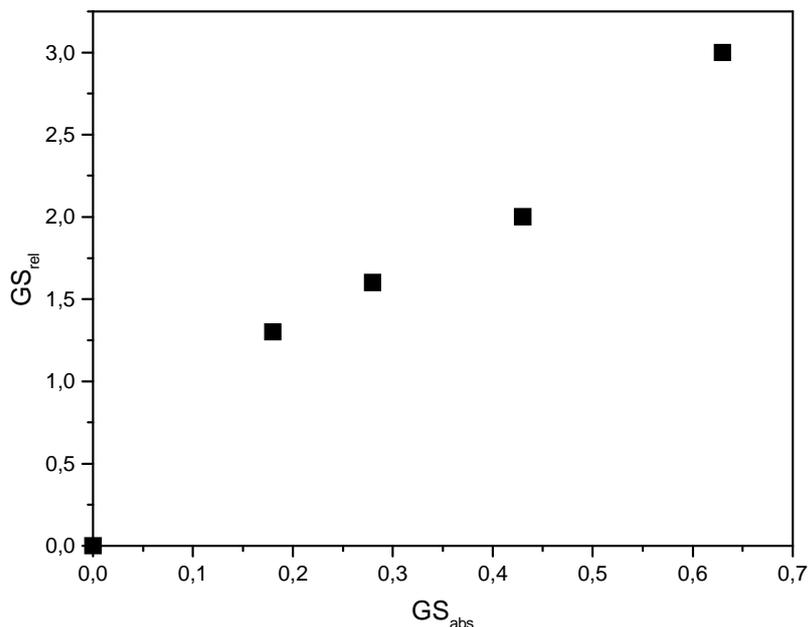


Figura 9 – Relação entre GS relativo e absoluto

4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

O espectro de RMN ^{13}C da goma do angico, mostrado na Figura 10a, é muito complexo. O espectro do polissacarídeo intacto mostra três regiões características [Paula; Santana e Rodrigues, 2001; Paula, Heatley e Budd, 1998; Delgobo e col., 1998]. Na região de carbono anomérico (90 – 110ppm), 19 picos foram observados, apesar de somente quatro monossacarídeos terem sido identificados por HPLC [Paula, Budd e Rodrigues, 1997]. Isto pode ser característico de um polímero altamente ramificado, onde as unidades monossacarídicas estão em diferentes vizinhanças, indicando que a goma deve ser bastante ramificada, o que confirma os resultados obtidos por estudos viscosimétricos [Paula, Budd e Rodrigues, 1997]. O espectro da goma da *Anadenanthera colubrina* (angico branco) também é complexo apresentando 20 sinais de carbono anomérico [Delgobo e col., 1998].

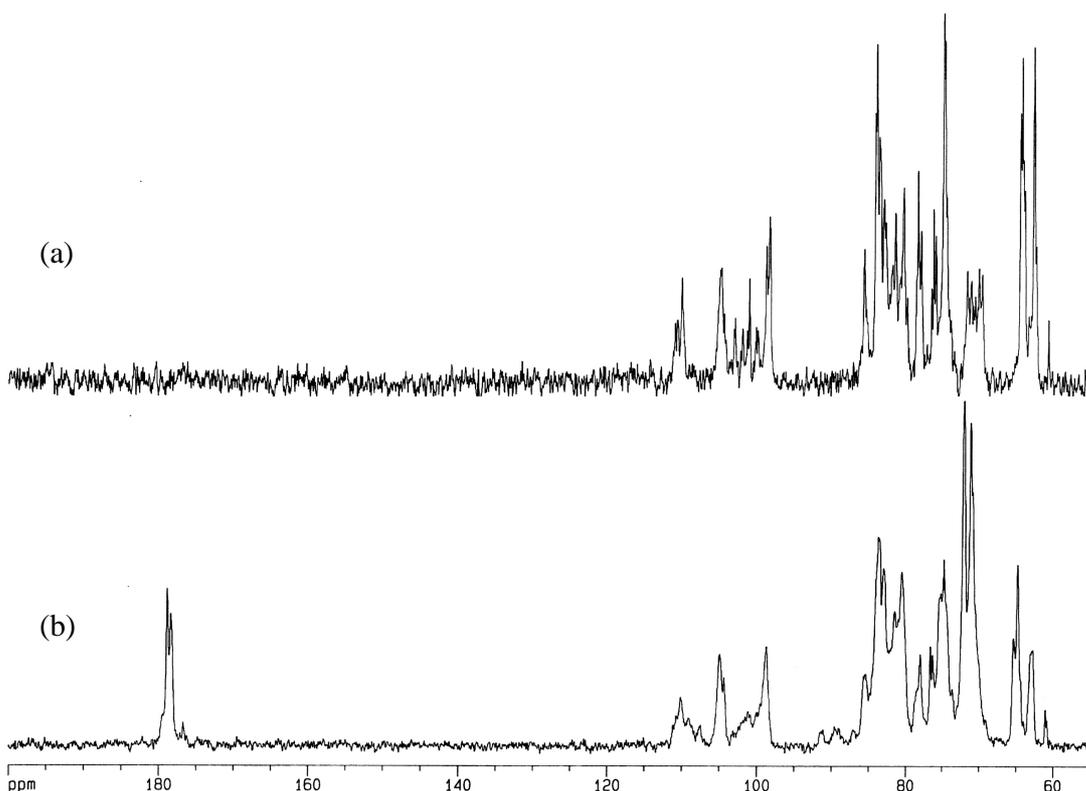


Figura 10 – Espectros de RMN ^{13}C da (a) goma do angico e do (b) GACM-3.

A presença de carbono anomérico de (1 \rightarrow) α -arabinofuranose (110,3ppm), (1 \rightarrow 3) α – arabinofuranose (108,5ppm), (1 \rightarrow 3) ligado em β -galactopiranosose (104,3ppm), ácido glucurônico (103,6 ppm), (1 \rightarrow) α -ramnopyranose (101,6 ppm), (1 \rightarrow) β -arabinopiranosose (100,5 ppm) e (1 \rightarrow 4) α -galactopiranosose (99,4 ppm) foram inferidas baseadas em estruturas de outros polissacarídeos [Paula, Heatley e Budd, 1998; Delgobo e col., 1998; Paula, Santana e Rodrigues, 2001; Defaye e Wong, 1986]. A amostra não apresenta picos de carbonila do ácido glucurônico em 178 ppm, provavelmente devido ao tempo de aquisição do espectro, mas o teor de ácido foi determinado por titulação potenciométrica como 5%.

A presença do derivado do 4-O-metil-ácido glucurônico foi investigado por experimento de DEPT 135 como mostrado na Figura 11a. O DEPT 135 da goma do angico mostra uma ressonância característica em 60,7 ppm de carbono metílico de grupos metoxil, confirmando a presença de 4-O-metil-ácido glucurônico na estrutura do polissacarídeo, em contraste com a goma da *A. colubrina* (angico branco) [Delgobo e col, 1998] que não

apresenta este derivado. A presença do 4-O-metil-ácido glucurônico na *A. macrocarpa* pode ser usada para identificar as duas espécies de goma do angico encontradas no Brasil.

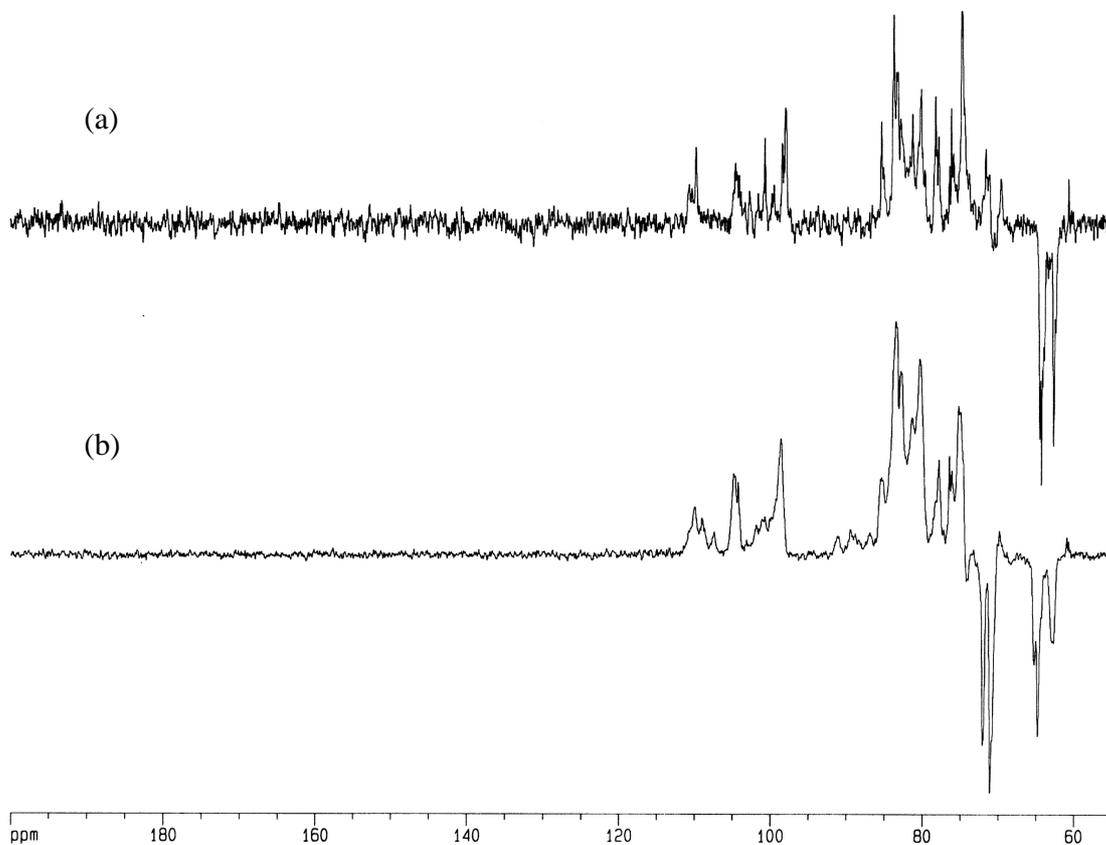


Figura 11 - DEPT 135 da (a) goma do angico e do (b) GACM – 3.

O espectro de RMN de ^{13}C do GACM– 3 (GS 0,63) (Figura 10b), mostra um intenso grupo de picos para o grupo carbonílico em 178,9; 178,4 e 178,7 ppm, evidenciando o sucesso da reação de carboximetilação. Também pode ser observada uma eliminação de unidades monossacarídicas, pois o número de sinais de carbono anomérico (90 – 110 ppm) sofreu um decréscimo após a reação. Um aumento na intensidade dos picos entre 85 – 70 ppm, atribuídos a carbonos C-2 a C-5 dos monossacarídeos, podem ser devido a grupos CH_2 de $-\text{CH}_2\text{COOH}$ do ácido monocloroacético (AMC) e também ao deslocamento dos picos de carbonos primários C-6 da região em torno de 60 ppm para 71-69 ppm, depois da substituição do carbono primário pelo grupo $-\text{CH}_2\text{COOH}$. Novos picos na região de 84 – 89 ppm podem ser atribuídos ao deslocamento de sinais devido a

substituição do C-2 e C-4, como observado para a carboximetil pullulana [Glinel e col., 2000].

O DEPT da GACM mostrado na Figura 11b apresenta um aumento da intensidade do pico de CH₂ na região de 70 – 74 ppm atribuído ao carbono substituído da galactose primária na posição C-6 e aos grupos CH₂ do – CH₂COOH do AMC ligados à estrutura do polissacarídeo.

4.1.6. Cromatografia de permeação em gel

Para o estudo de distribuição de massa para a goma do angico e seus derivados, nenhum valor absoluto para a massa molar média pode ser determinado [Verraest e col., 1995]. Os padrões de pululana possuem características estruturais e de carga diferente do material analisado. A introdução de grupos carboximetil afeta tanto a carga quanto o volume hidrodinâmico do polímero. Entretanto, é possível uma comparação dos perfis cromatográficos das amostras carboximetiladas. O efeito da concentração de NaOH na distribuição de massa molar é mostrado na Figura 12.

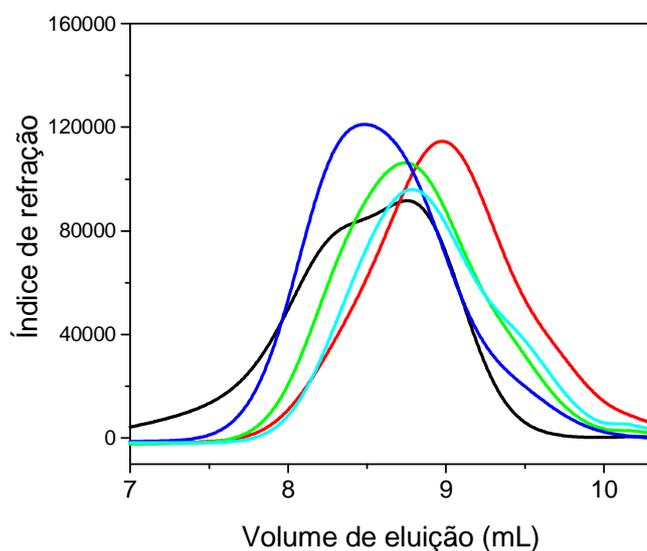


Figura 12 – Efeito da concentração de NaOH na distribuição de massa molar do angico carboximetilado. (—) GA; (—) GACM – 1; (—) GACM – 2; (—) GACM– 3; (—) GACM – 4.

A curva para a goma do angico é multimodal e larga. Os dois picos eluídos em 8,3 e 8,7 mL, correspondem a uma massa molar de pico de $1,4 \times 10^5$ e $5,3 \times 10^4$ g/mol. Estes valores são inferiores aos determinados anteriormente ($1,6 \times 10^6$ e $3,7 \times 10^5$ g/mol) [de Paula, Budd e Rodrigues, 1997]. A diferença nos valores de massa molar de pico deve ser devido a diversos fatores como: diferentes padrões de calibração de GPC, período de coleta da goma bem como idade e tipo de solo.

O produto carboximetilado deveria eluir em um volume menor do que o polissacarídeo isolado devido a expansão e rigidez da cadeia, como uma consequência da repulsão eletrostática dos grupos carboximetil [Verraest *e col.*, 1995]. Durante a reação de carboximetilação pode ocorrer degradação na estrutura do polissacarídeo. Quando isso ocorre o produto formado elui em um volume maior do que o polímero na forma intacta. A curva de GPC para os derivados carboximetilados (GACM 1, 2 e 4) apresentou um volume de eluição maior do que para a goma do angico, o que indica a ocorrência de cisão da cadeia durante a reação realizada nas condições 1, 2 e 4.

A amostra GACM-3, com uma concentração de NaOH igual a 4,6 M, apresenta um pico principal na mesma região do volume de eluição da goma com um perfil mais uniforme. Isto deve ter ocorrido devido às condições reacionais serem favoráveis à formação do carboximetil angico, embora tenha ocorrido hidrólise básica em menor proporção durante a reação.

Um novo pico no volume de eluição de 9,4 mL aparece quando a concentração de NaOH aumenta de 4,6 (GACM-3) para 5,3 M (GACM- 4). A distribuição bimodal na curva da amostra GACM-4 indica que dois diferentes produtos carboximetilados estão sendo formados. A diferença pode ser no grau de substituição ou na massa molar média.

O efeito simultâneo do aumento da concentração de NaOH e AMC, nas mesmas concentrações de GA (GACMA 3, 8 e 9) pode ser verificado na Figura 13. Como a razão de NaOH e AMC em relação a goma aumenta, o aparecimento de um ombro em um volume de eluição maior do que 9 mL parece indicar a degradação da cadeia do polímero. A influência da temperatura na distribuição de massa molar é mostrada na Figura 14. Um aumento na massa molar é observado com o aumento de temperatura de 35 para 70 °C, provavelmente devido ao aumento do GS. Picos em volumes de eluição mais altos não

foram observados indicando que o aumento da temperatura não promoveu a cisão da cadeia do polissacarídeo, pelo menos até 2 h de reação.

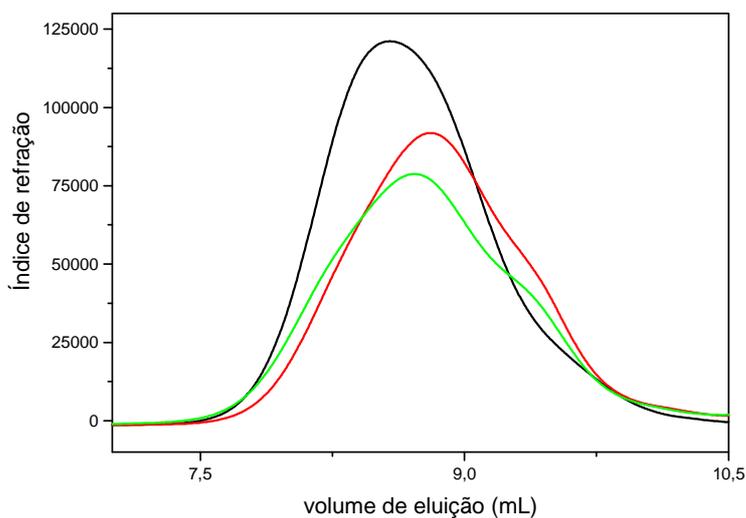


Figura 13 – Efeito do aumento da razão ácido/base em relação a goma na distribuição de massa molar dos produtos carboximetilados. (—) GACM-3; (—) GACM-8; (—) GACM-9.

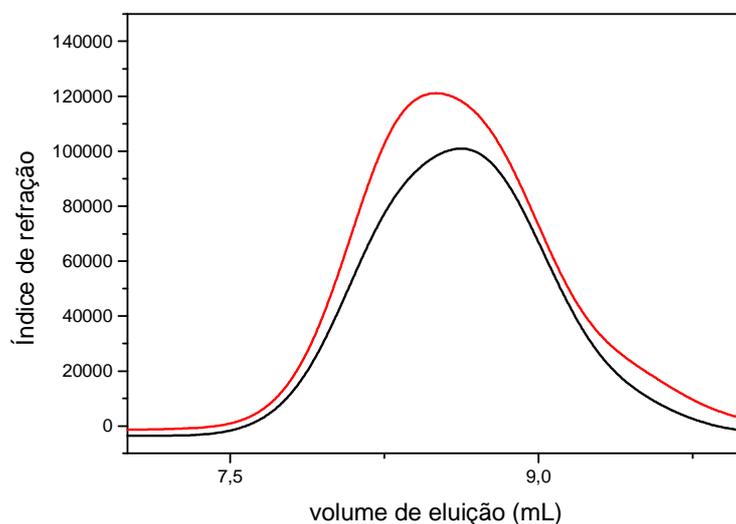


Figura 14– Efeito da temperatura de reação na distribuição de massa molar na goma do angico carboximetilado. (—)GACM-5 (Temperatura = 35 °C); (—) GACMA-3 (Temperatura = 70 °C).

4.2- Reticulação

4.2.1- Efeito das condições reacionais sobre o grau de reticulação e intumescimento

A Tabela 5 apresenta o rendimento e grau de intumescimento das matrizes de goma do angico reticulada com epiclorigrina. O rendimento foi calculado de acordo com o produto insolúvel e foi observado que, com o aumento da razão de epiclorigrina/goma, o rendimento aumenta. O grau de intumescimento diminui com o aumento da concentração do agente reticulante, pois isto provoca um aumento do entrelaçamento das cadeias o que torna a rede tridimensional mais rígida diminuindo assim sua capacidade de absorção de água. A amostra da goma do angico reticulada (GAGEL) apresentou rendimento similar ao da amostra do angico reticulada e depois carboximetilada (GAGELCM). A amostra onde a goma foi carboximetilada primeiro e depois reticulada (GACMGEL) possui um rendimento menor, provavelmente devido a maior solubilidade e/ou menor número de sítios OH livres no material de partida dificultando assim a reação de reticulação.

Tabela 5- Valores de rendimento e grau de intumescimento (W).

	E/goma (mol/mol)	Rendimento (%)	W_{eq}
GAGEL1	1,4	59,3	3,2
GAGEL2	2,1	68,1	2,3
GAGEL3	3,6	74,9	1,6
GAGELCM	3,6	73,3	25,9
GACMGEL	3,6	63,0	27,0

A cinética de intumescimento foi realizada para os géis GAGEL, GACMGEL e GAGELCM, como mostrado na Figura 15.

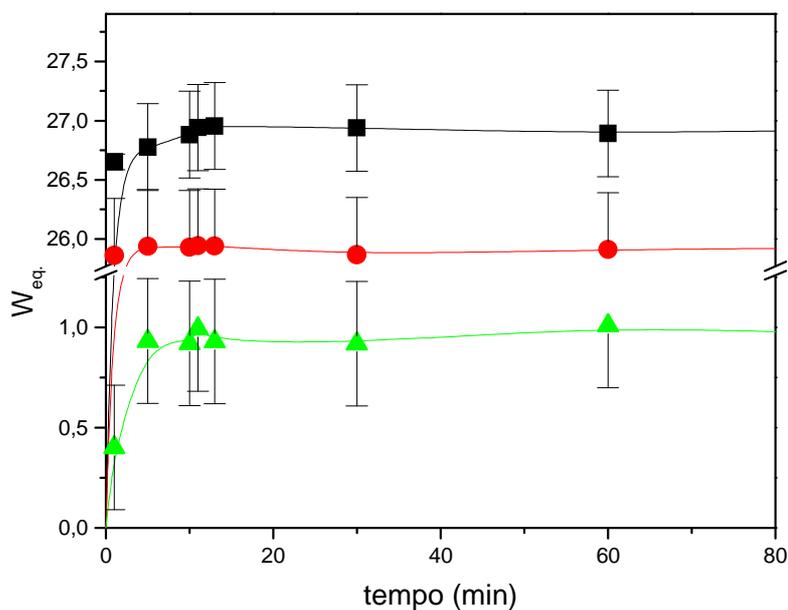


Figura 15 – Cinética de intumescimento para os géis de angico em H_2O : angico (■) GACMGEL (●) GAGELCM (▲) GAGEL.

O equilíbrio de intumescimento é atingido rapidamente para todas as amostras. Contudo, os dados sugerem que a substituição de grupos $-OH$ por $-CH_2COOH$ aumentam a capacidade de absorção de água devido a maior hidrofiliabilidade deste último. Os dados também sugerem que GACMGEL absorve mais água, pois apresenta uma estrutura mais expandida devido a entrada de um grupo mais volumoso ($-CH_2COOH$) na estrutura do polissacarídeo dificultando a reticulação em pontos muito próximos da cadeia.

Os géis carboximetilados apresentaram valores de W_{eq} muito superiores (em média 16,4 vezes) ao do seu precursor. Resultados semelhantes foram observados para a goma do cajueiro. Entretanto o gel do angico carboximetilado absorve em torno de três vezes mais que o gel da goma do cajueiro carboximetilada [Silva, 2002].

4.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho para amostras reticuladas

Os espectros de infravermelho para os três géis são mostrados na Figura 16. Os géis possuem as mesmas bandas de absorção da goma não reticulada.

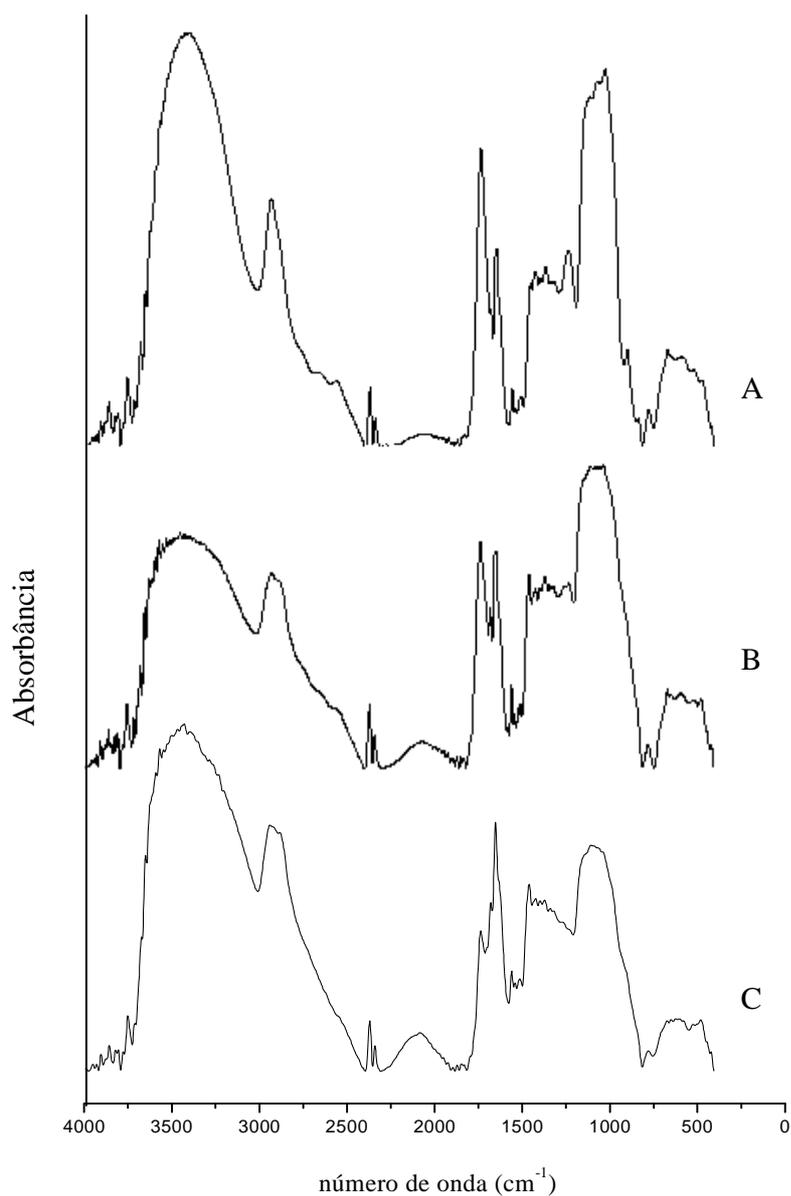


Figura 16 – Espectros de infravermelho para os géis na forma ácida para: (A) GACMGEL, (B) GAGELCM, (C) GAGEL

Observa-se também que a banda referente a carbonila de ácido (1730 cm^{-1}) no gel carboximetilado apresentou uma forte intensificação confirmando inserção de grupos CH_2COOH no gel reticulado (Fig. 16B). O grau de substituição dos géis carboximetilados foi estimado utilizando a relação obtida na Figura 9, onde $\text{GS}_{\text{rel}} = 6,1\text{GS}_{\text{abs}}$. Os valores obtidos foram similares para os dois géis ($\text{GS} = 0,24$ e $0,23$ para GACMGEL e GAGELCM respectivamente).

4.3. Análise de Adsorção Atômica

4.3. Cinética de Adsorção

Com o objetivo de verificar o tempo necessário para o equilíbrio de remoção dos íons Pb^{+2} , Cu^{+2} e Cd^{+2} da solução em presença de géis de angico, foi realizado uma cinética de adsorção para o GAGEL em pH 5,0 (Fig. 17). O equilíbrio na remoção de metais foi mais rápido para o cádmio (26 min) que para o chumbo (3 h) e o cobre (6 h). A capacidade de adsorção (q) do GAGEL no equilíbrio foi de $0,74\text{ mmol/g}$; $0,26\text{ mmol/g}$ e $1,03\text{ mmol/g}$ respectivamente para Cd^{+2} ; Pb^{+2} e Cu^{+2} mostrando uma maior capacidade de adsorção do íon Cu^{+2} para o GAGEL.

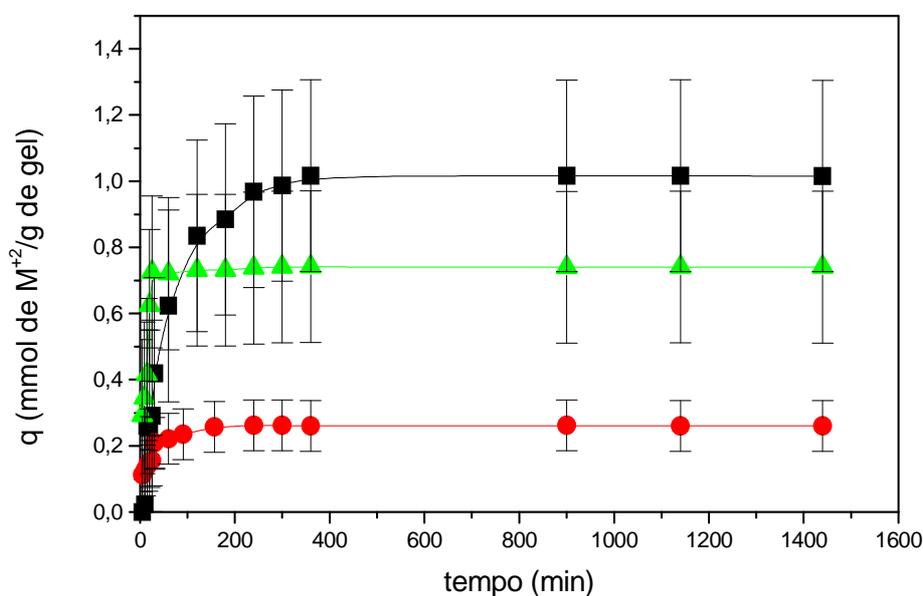


Figura 17 – Isotermas de adsorção para GAGEL em função do tempo (■) Cu^{+2} (●) Pb^{+2} (▲) Cd^{+2} .

É bem definido que a adsorção de íons metálicos em sistemas aquosos segue uma cinética reversível de primeira ordem, quando uma única espécie de íons estiver em contato com a superfície [Panchenkov e Lebedev, 1976]. Um importante aspecto físico-químico do processo de adsorção é a cinética de biosorção. A cinética de biosorção descreve a velocidade como também o mecanismo envolvido. Isto é uma importante característica para definir a eficiência da biosorção. Três mecanismos podem estar ocorrendo no sistema: adsorção nos sítios, difusão superficial e difusão intra-partícula [Namasivayam e Kavitha, 2003; Zheng *e col.*, 2004; Wu *e col.*, 2000]. Em muitos casos, alguns testes utilizando a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren prevê uma melhor descrição da cinética de adsorção [Benquella e Benaissa, 2004; Chen; Lewandowski; Roe e Surapaneni, 1993; Rengaraj; Yeon e Moon, 2001; Gücek *e col.*, 2005]. Tradicionalmente, a cinética de biosorção de metais, descrita por Lagergren, é um caso especial para a equação de velocidade geral de Langmuir [Lopes; dos Anjos, 2003; Cestari e Vieira, 2005]. A adsorção do íon metálico pelo material adsorvente pode ser expressa por: $A \rightleftharpoons B$ onde k_a é a constante de velocidade da reação direta (adsorção) e k_b é a constante de velocidade da reação inversa (desorção) [Rengaraj; Yeon e Moon, 2001]. Se C_0 é a concentração inicial do íon metálico e C_t é a quantidade adsorvida em um tempo t , então a velocidade será:

$$\frac{dC_t}{dt} = -\frac{d(C_0 - C_t)}{dt} \text{ ou } k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_t} \quad (8)$$

onde k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. Se C_e representa a concentração no equilíbrio, então:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_e}{C_e - C_t} \quad (9)$$

$$\ln \frac{1}{1 - \left(\frac{C_t}{C_e}\right)} = (k_1)t \therefore -\ln \left(1 - \frac{C_t}{C_e}\right) = (k_1)t \quad (10)$$

mas também pode ser escrita de uma maneira mais simplificada:

$$\ln(1 - q_t) = -k_1 t \quad (11)$$

onde $q_t = \frac{C_t}{C_e}$

$$\text{ou também } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

onde q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio e q_t é a capacidade de adsorção em um certo tempo t . A constante de pseudo primeira ordem considera que a velocidade com que o metal ocupa os sítios livres do adsorvente é proporcional ao número de sítios desocupados [Saeed, Akhter e Iqbal; 2005]. A Figura 18 mostra o gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t que fornece o valor da constante da constante de pseudo-primeira ordem (Tabela 6)

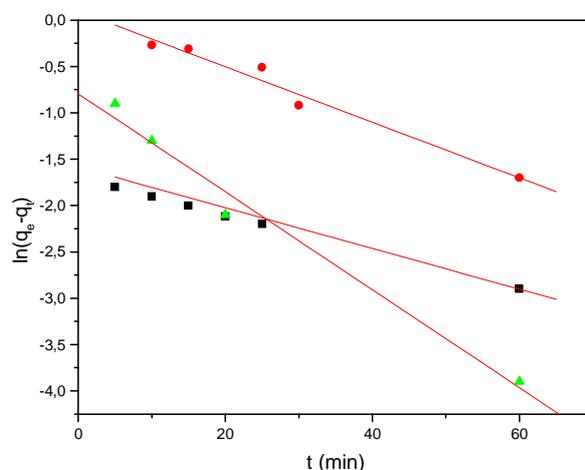


Figura 18 – Gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t para GAGEL (■)Pb⁺² (●)Cu⁺² (▲)Cd⁺².

A constante de pseudo-segunda ordem, k_2 , baseada no equilíbrio da capacidade de adsorção, pode ser expressa na forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

Integrando temos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \text{ ou melhor, } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

Deve ser notado que a equação 14 tem a vantagem de k_2 e q_e poderem ser obtidos através da interceptação e da inclinação da reta do gráfico t/q_t versus t , como está representado na Figura 19, não tendo a necessidade de conhecer q_e previamente [Wu; Tseng e Juang, 2001; Ho e Mckay, 2000; Cestari; Vieira; Matos e dos Anjos, 2005].

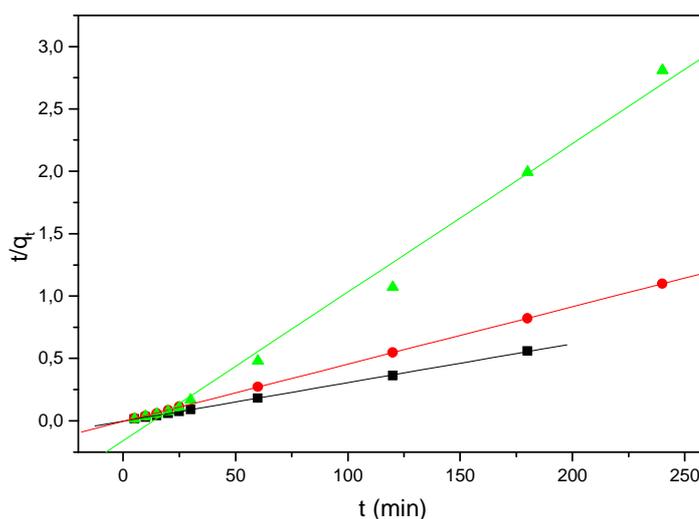


Figura 19 – Gráfico de t/q_t em função do tempo para GAGEL (▲) Cu^{+2} (●) Cd^{+2} (■) Pb^{+2} .

Os coeficientes de correlação para os modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordem no geral são maiores que 0,990, como mostra a Tabela 6. Isto indica que o sistema de adsorção ocorre por difusão superficial e difusão em sítios específicos. Foram observados fenômenos semelhantes na biosorção de tintas [Namasivayam e Kavitha, 2002; Aksu e Tezer, 2000; Aksu, 2001].

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem (k_1) e pseudo-segunda ordem (k_2) para a adsorção de metais divalentes em GAGEL

Metais	q_e	Pseudo-primeira ordem			Pseudo – segunda ordem		
		k_1	q_{cal}	R	k_2	q_{cal}	R
Cu	1,02	1,70	0,18	0,999	0,0033	332,2	0,999
Cd	0,74	0,79	0,45	0,991	0,0014	215,1	0,999
Pb	0,26	0,24	0,78	0,983	0,0037	82,16	0,997

O mecanismo de difusão intra-partícula é descrito por Weber e Morris [1963]. Se somente a difusão intrapartícula acontece, o gráfico q_t contra $t^{1/2}$ será uma reta e passará pela origem. Caso contrário algum outro mecanismo junto com a difusão intra-partícula também está envolvido. Observa-se na Figura 20 que para todos os metais em estudo, as curvas não são completamente lineares, apresentando um ponto de inflexão, e nem atravessaram a origem, mostrando que difusão intra-partícula não é a única envolvida no mecanismo.

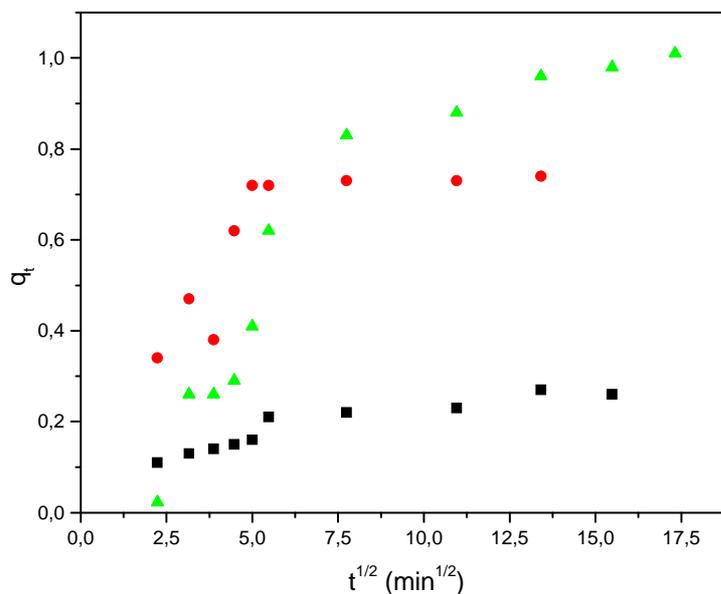


Figura 20 – Teste do modelo de difusão intra-partícula para GAGEL (■) Pb^{+2} (●) Cd^{+2} (▲) Cu^{+2} .

4.4. Efeito do pH na adsorção de metais

O efeito do pH na remoção dos cátions foi investigado para os três géis (GAGEL, GACMGEL e GAGELCM) em uma faixa de pH de 2 a 6 (Figura 21). O efeito do pH da solução é extremamente importante, pois dependendo deste parâmetro o adsorvente é capaz de se dissociar ou não. Substâncias adsorventes em baixo pH sofrem uma protonação nos seus grupos funcionais. Sabe-se que substâncias adsorvem pouco quando estão protonadas, e quando isto ocorre nas moléculas adjacentes da espécie adsorvente irão repelir os íons metálicos, devido a estes estarem com a mesma carga.

Em contraste, quando uma espécie adsorvente não está protonada, a intensidade da repulsão entre os grupos funcionais será diminuída e então a capacidade de retenção será bem maior [Cooney, 1998].

Um aumento na adsorção foi verificado para os três cátions quando o pH é elevado de 2 a 6. Entretanto a pH 6,0 observa-se o aparecimento de precipitado durante os ensaios e por isto todos os outros experimentos de adsorção foram realizados em pH 5,0 onde um máximo de adsorção foi constatado. O baixo teor de remoção verificado a pH 2,0 deve-se ao excesso de íons H^+ presentes que blindam os sítios de interação da matriz com os metais diminuindo assim a interação destes. Resultados semelhantes foram observados para a quitosana carboximetilada [Nghah; Endud e Mayanar, 2002], para o amido de arroz modificado com ácido tartárico [Harel e col., 1998], para hidrogéis de poliacrilamida [Kasgöz; Özgümüs e Orbay, 2003] e para o amido de milho carboximetilado reticulado [Apak; Guclu e Turgut, 1998].

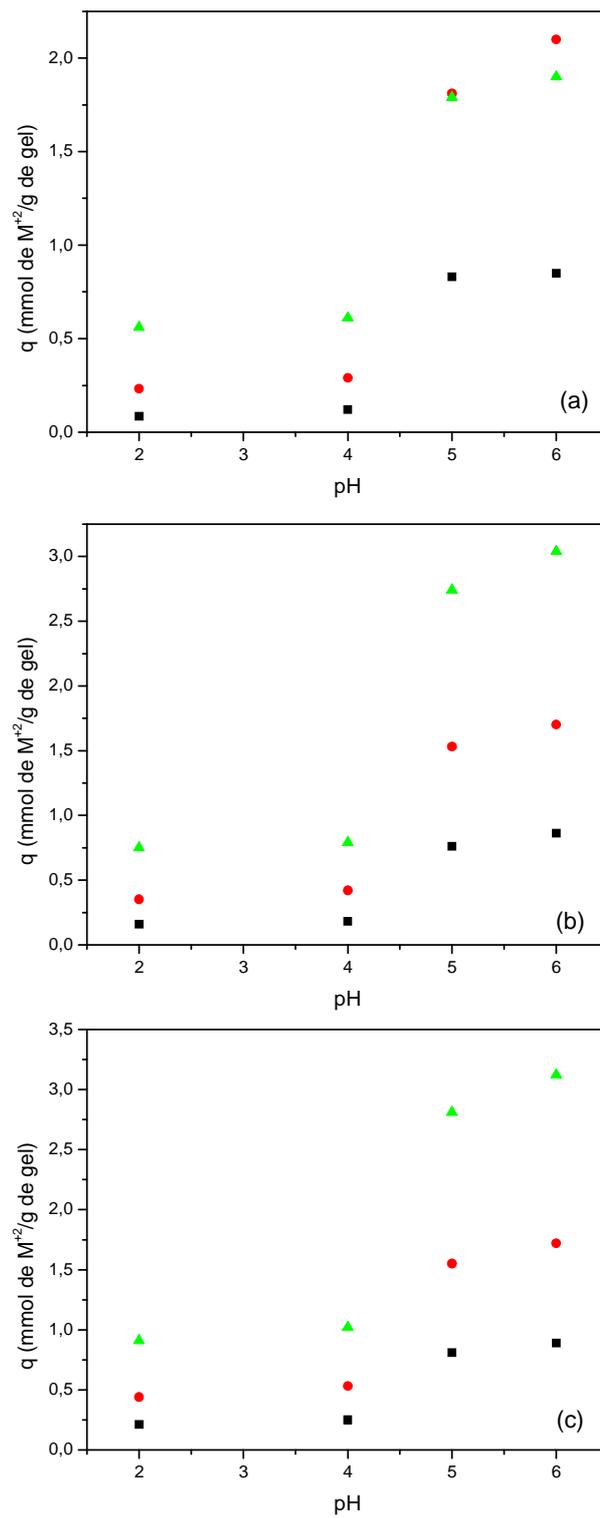


Figura 21 – Efeito do pH na adsorção de íons metálicos (a) GEL (b) GELCM (c) CMGEL para os géis de angico (■) Pb^{+2} (●) Cd^{+2} (▲) Cu^{+2} .

4.3.3. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio. A equação 15 mostra a forma linearizada da equação de Langmuir

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} k} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (15)$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio da solução do metal (mmol.L^{-1}), q é a quantidade do metal adsorvido por grama de polissacarídeo (mmol.g^{-1}), q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mmol.g^{-1}) e k é a constante de equilíbrio de formação do complexo entre o polímero e o metal.

O outro modelo utilizado para descrever a adsorção é o de Freundlich. A linearização da equação de Freundlich é dada por:

$$\ln q = \ln k_p + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (16)$$

onde $1/n$ é a constante de Freundlich (mmol/g) relacionada com a intensidade de adsorção na superfície do metal adsorvente e k_p é a constante de Freundlich (mmol L^{-1}) que mede a afinidade do adsorvente pelo metal [Sameer; Bnat e Al-Rousan, 2003]. Os termos da equação de Langmuir e Freundlich foram obtidos pelas curvas de isotermas (Figuras 22 e 23) e estão sumarizados na Tabela 7.

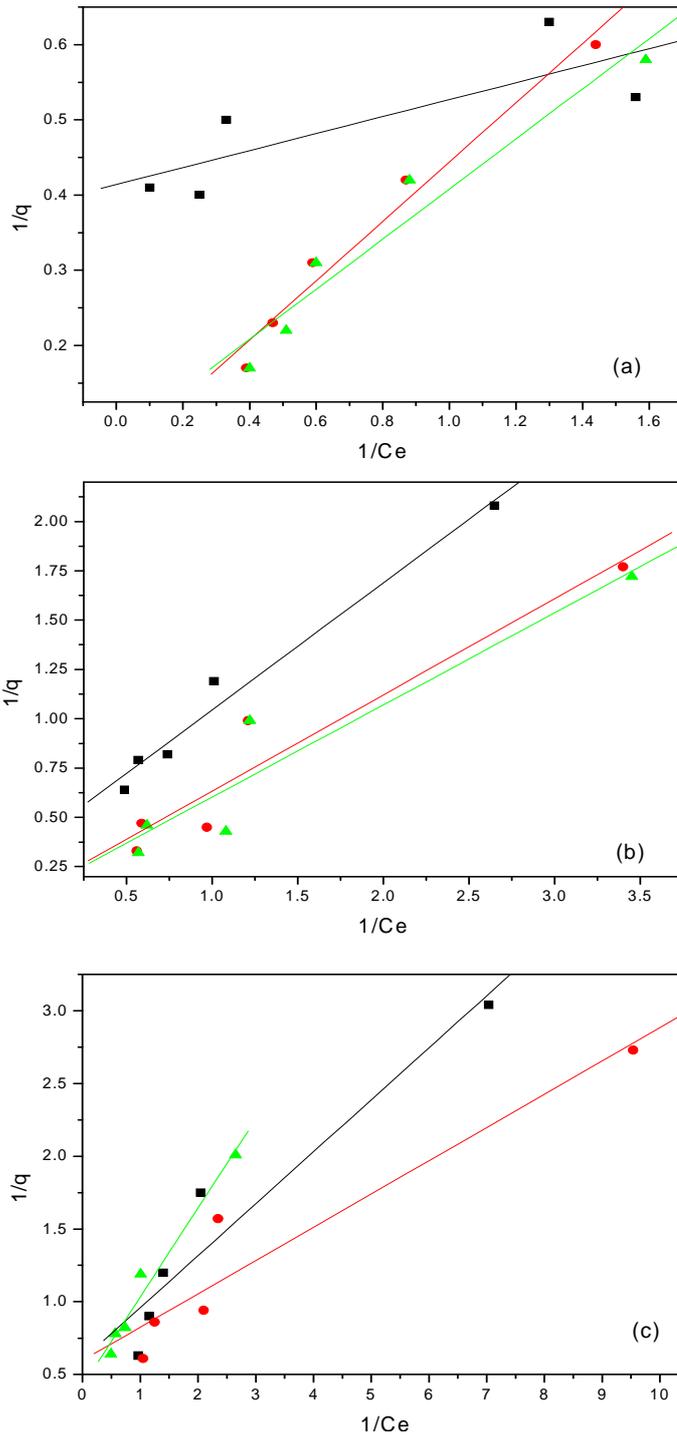


Figura 22 – Isotermas de linearização de Langmuir (a) cobre (b) cádmio (c) chumbo. Para os materiais (■) GAGEL (●) GACMGEL (▲) GAGELCM.

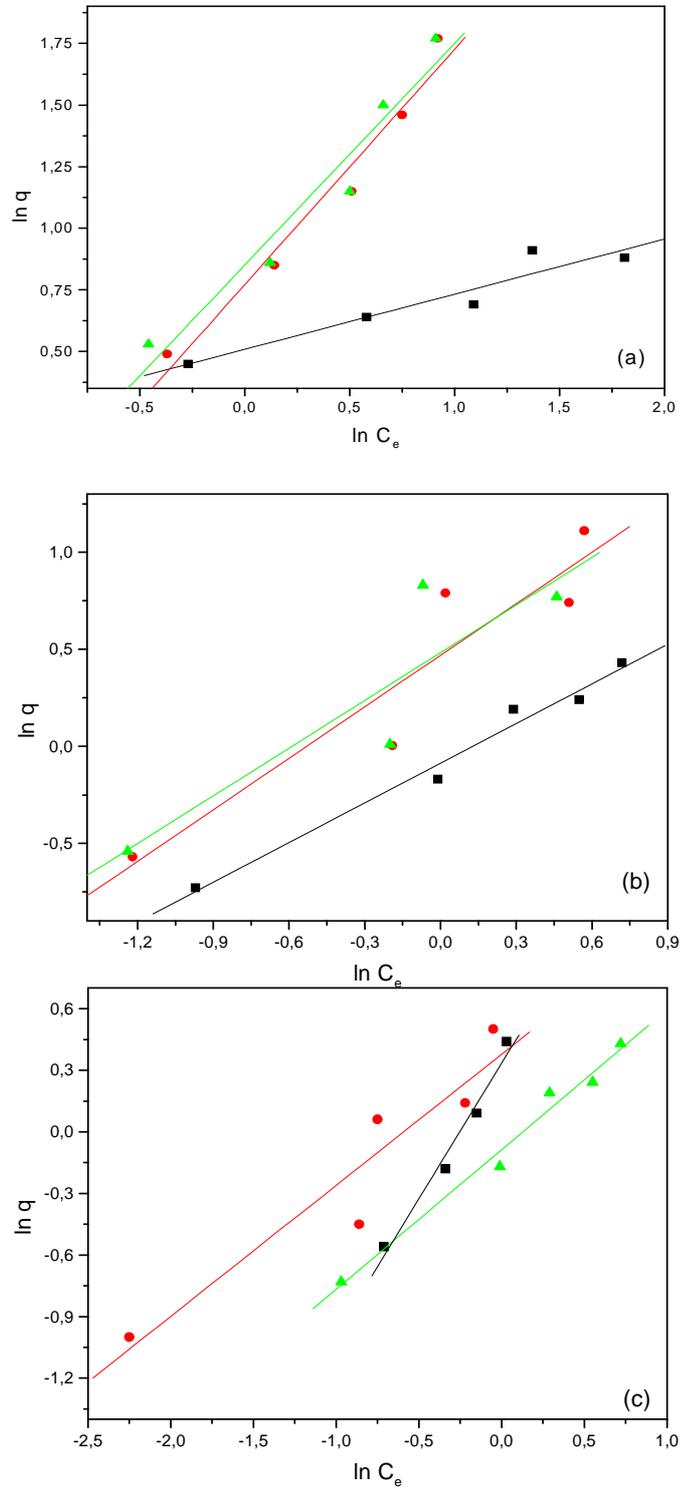


Figura 23– Isotermas de linearizacao de Freundlich (a) cobre (b) cádmio (c) chumbo. Para os materiais (■) GAGEL (●) GACMGEL (▲) GAGELCM.

Tabela 7 – Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de metais em géis de angico em sistema simples (pH = 5,0).

Modelo de Langmuir									
	GAGEL			GAGELCM			GACMGEL		
	$q_{\text{máx}}$ (mmol/g)	k (L/mmol)	R	$q_{\text{máx}}$ (mmol/g)	k (L/mmol)	R	$q_{\text{máx}}$ (mmol/g)	k (L/mmol)	R
Pb	1,66	0,59	0,96	2,40	1,46	0,96	1,68	0,38	0,95
Cd	2,49	1,60	0,99	7,40	3,45	0,95	6,89	3,36	0,96
Cu	2,40	0,27	0,80	13,38	4,46	0,97	20,32	8,02	0,99

Modelo de Freundlich									
	GAGEL			GAGELCM			GACMGEL		
	k_p (mmol/L)	1/n	R	k_p (mmol/L)	1/n	R	k_p (mmol/L)	1/n	R
Pb	1,21	0,72	0,95	1,47	0,58	0,93	1,46	0,64	0,94
Cd	0,91	0,68	0,99	1,68	0,87	0,92	1,59	0,88	0,94
Cu	1,66	0,22	0,95	2,35	0,89	0,97	2,17	0,94	0,98

* valores experimentais estimados

Observa-se que a ordem crescente de adsorção após 24 horas foi de $\text{Pb}^{+2} < \text{Cd}^{+2} < \text{Cu}^{+2}$, sendo que a matriz com maior potencial adsorvente foi GACMGEL. Os dados obtidos pela isoterma de Langmuir indicam que os géis de angico são mais efetivos na remoção de íons Cu^{+2} e Cd^{+2} que para o Pb^{+2} . Tanto o GACMGEL como o GAGELCM tem uma capacidade de remoção de cobre aproximadamente 5 vezes mais eficiente do que para o chumbo, enquanto para o GAGEL esta relação é de apenas 1,5 vezes.

Uma maneira de verificar qual modelo de adsorção mais favorável é fazer a comparação entre os valores obtidos experimentalmente com os valores teóricos obtidos pela equação de Langmuir e Freundlich. As Figuras 24 a 26 e a Tabela 8 mostram esta comparação. Nos materiais em estudo observa-se que o cobre, chumbo e cádmio são bem descritos pelos sistemas de Langmuir e Freundlich. Para o chumbo na Figura 24c, é

observado que o comportamento da curva indica que até uma concentração de 0,5 mmol/L a capacidade de adsorção é melhor descrita por Freundlich, porém dessa concentração em diante o comportamento se apresenta desfavorável a ambos os sistemas. O comportamento da isoterma para o cobre na Figura 25a mostra-se similar ao do chumbo na Figura 26c, porém a partir de 2,2 mmol/L o comportamento da adsorção não é mais favorável ao modelo de Freundlich. Os modelos de Langmuir e Freundlich nas Figuras 25b e 25c conseguem explicar bem até as concentrações de 0,63 e 0,43 mmol/L, respectivamente. Já na Figura 26a o modelo de Freundlich explica bem até a concentração de 2,0 mmol/L. Em alguns trabalhos, o comportamento da isoterma de adsorção sugere que a área superficial da partícula e o tamanho do poro do gel têm um profundo efeito na capacidade de adsorção [Rorrer; Hsein e Way, 1993; Juang e Shao, 2002]. O mecanismo que melhor explica o comportamento das isotermas das Figuras 25b, 25c e 26b é o mecanismo de bloqueamento do poro [Rorrer; Hsein e Way, 1993]. O íon metálico penetra no poro do gel e logo é adsorvido pelos grupos COO^- que estão expostos próximos à superfície. A formação de aglomerados do metal adsorvido pode bloquear o poro completamente. Este efeito deve ser mais pronunciado próximo à superfície externa onde a concentração do metal é mais alta. Na maioria dos casos, as isotermas possuem uma forma de degraus à medida que a concentração vai aumentando. Este comportamento também foi observado para adsorção de corantes por quitosana reticulada [Yoshida; Okamoto e Kataoka, 1993].

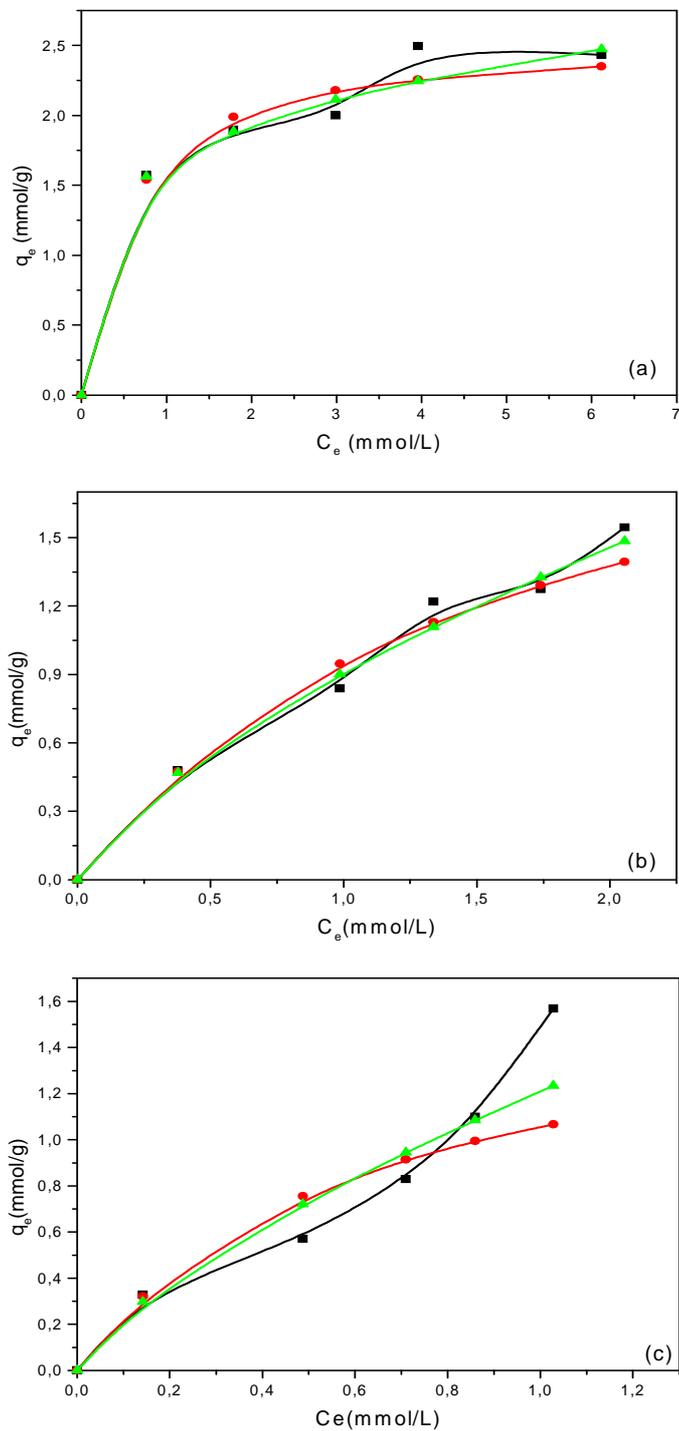


Figura 24 - Isothermas de adsorção para solução simples: (a) cobre (b) cádmio e (c) chumbo em GAGEL. (■) Experimental (●) Langmuir (▲) Freundlich.

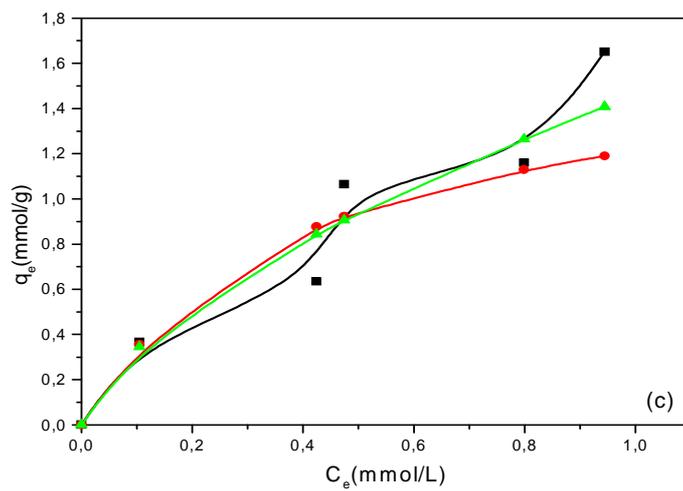
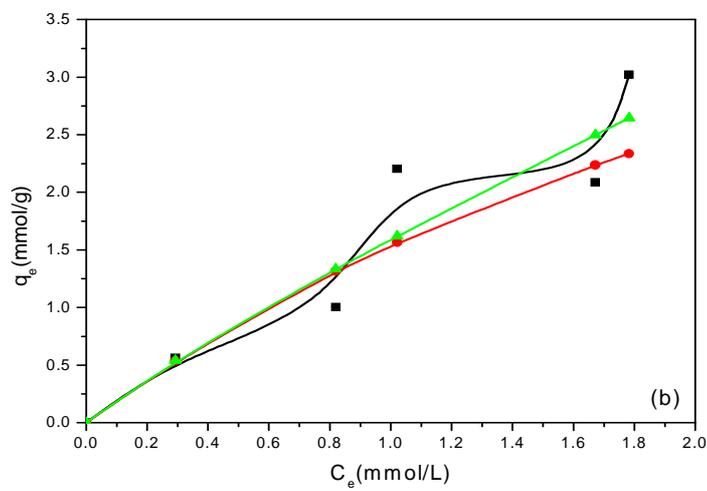
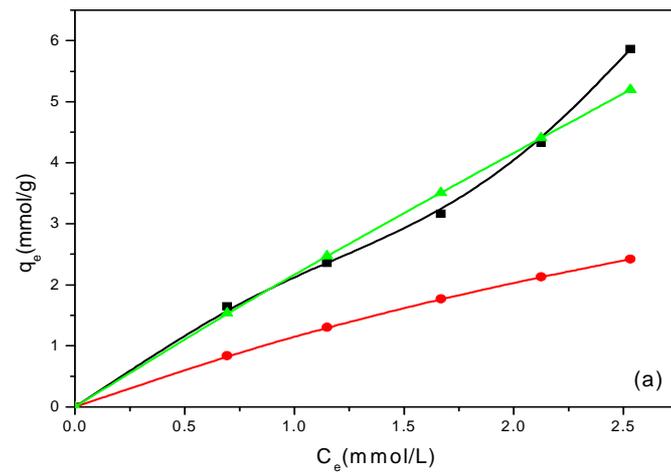


Figura 25 - Isothermas de adsorção para solução simples: (a) cobre (b) cádmio e (c) chumbo em GACMGEL. (■) Experimental (●) Langmuir (▲) Freundlich.

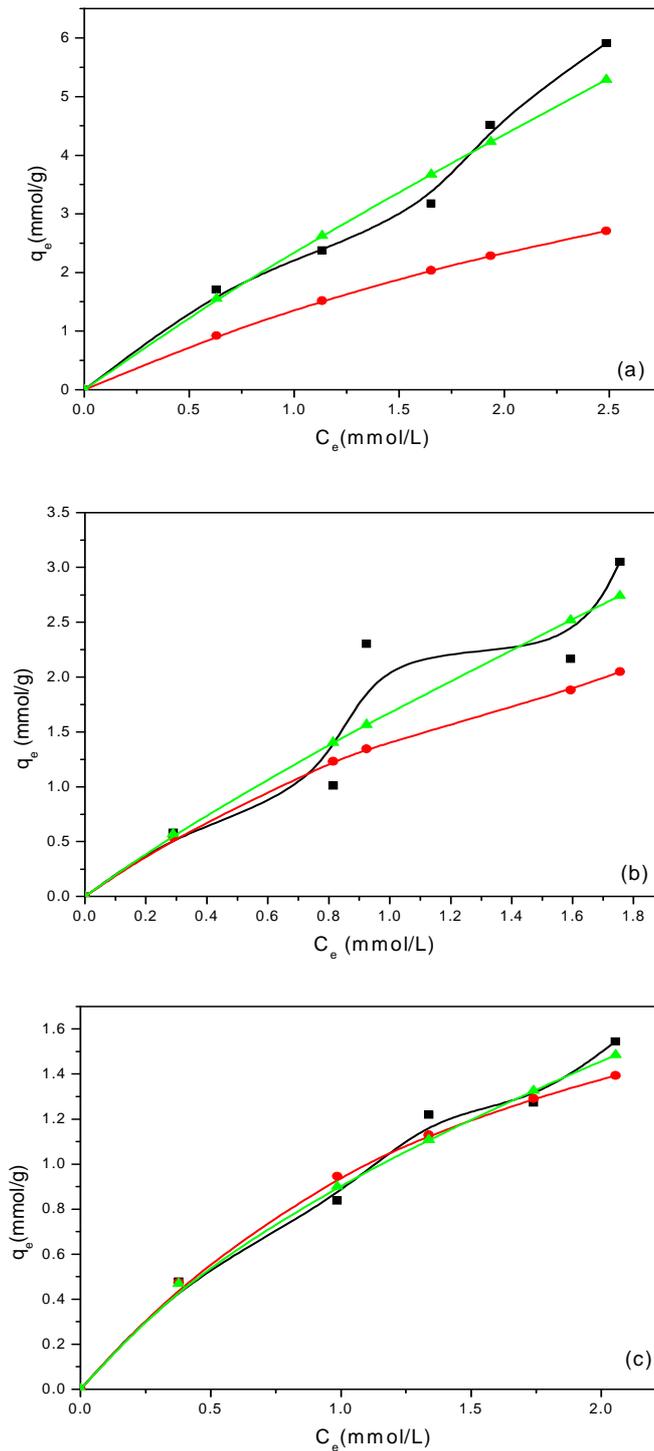


Figura 26 - Isothermas de adsorção para solução simples: (a) cobre (b) cádmio e (c) chumbo em GAGELCM. (■) Experimental (●) Langmuir (▲) Freundlich.

Tabela 8 - Capacidade de adsorção de M^{+2} experimental, por Langmuir e por Freundlich em mmol/g e concentração no equilíbrio (C_e) em mmol/L para GAGEL, GAGELCM, GACMGEL em sistema simples.

Chumbo											
GAGEL				GAGELCM				GACMGEL			
Ce	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$q_{Freundlich}$	Ce	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$q_{Freundlich}$	Ce	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$q_{Freundlich}$
0,14	0,33	0,32	0,29	0,38	0,48	0,47	0,47	0,10	0,36	0,36	0,34
0,49	0,57	0,76	0,72	0,98	0,94	0,94	0,90	0,42	0,63	0,88	0,84
0,71	0,83	0,91	0,95	1,37	1,13	1,12	1,10	0,47	1,06	0,92	0,90
0,85	1,09	0,99	1,08	1,74	1,29	1,29	1,32	0,80	1,16	1,13	1,26
1,03	1,56	1,06	1,23	2,05	1,39	1,39	1,48	0,94	1,65	1,19	1,41
Cádmio											
Ce	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$q_{Freundlich}$	Ce	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$q_{Freundlich}$	Ce	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$q_{Freundlich}$
0,38	0,47	0,47	0,47	0,29	0,58	0,54	0,57	0,29	0,56	0,54	0,54
0,98	0,84	0,94	0,90	0,81	1,00	1,23	1,40	0,82	1,00	1,32	1,33
1,34	1,22	1,12	1,10	0,92	2,30	1,34	1,57	1,02	2,20	1,56	1,62
1,74	1,27	1,29	1,32	1,59	2,16	1,88	2,52	1,67	2,08	2,23	2,49
2,05	1,54	1,39	1,48	1,80	3,04	3,75	2,74	1,78	3,02	2,33	2,64
Cobre											
Ce	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$q_{Freundlich}$	Ce	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$q_{Freundlich}$	Ce	q_{exp}	$q_{Langmuir}$	$q_{Freundlich}$
0,76	1,57	1,54	1,56	0,63	1,70	0,92	1,56	0,69	1,64	0,84	1,54
1,79	1,89	1,98	1,88	1,13	2,40	1,52	2,62	1,15	2,36	1,30	2,47
2,98	2,00	2,17	2,11	1,65	3,18	2,04	3,67	1,67	3,16	1,77	3,51
3,95	2,49	2,25	2,24	1,93	4,52	2,28	4,22	2,12	4,32	2,13	4,40
6,11	2,43	2,34	2,47	2,50	5,90	2,71	5,29	2,53	5,86	2,42	5,19

A Tabela 9 mostra os valores de capacidade de adsorção de íons Cu^{+2} , Pb^{+2} e Cd^{+2} para diversas matrizes.

Tabela 9 – Valores de $q_{\text{máx}}$ em mmol/L a pH 5, obtidos pela equação de Langmuir para alguns adsorventes.

Metais	Materiais adsorventes	$q_{\text{máx}}$	Referências
Cu^{+2}	Zeolitas	0,08	Ouki e Kavannagh,1997
	Argila	0,15	Abollino e col., 2003
	Serragem	0,22	Malik, 2003
	Carbano ativado	0,33	Utrilla e col., 2003
	Polpa da beterraba	0,36	Gerente e col., 2000
	Quitosana reticulada com EPI	0,98	Ngah, Endud e Mayanar, 2002
	Resinas sintéticas	1,24	Atia e col., 2003
	Amido reticulado	2,12	Zheng e Chen, 2004
	GAGEL	2,40	Este trabalho
	Quitosana reticulada com GLU	2,55	Amorim, 2002
	Compósito de alumina/quitosana	3,15	Steenkamp e col., 2002
	Hidrogéis de poliacrilamida	4,07	Kasgöz; Özgümüş e Orbay, 2003
	Casca do mamoeiro	12,81	Saeed; Akhter e Iqbal, 2005
	GAGELCM	13,38	Este trabalho
GACMGEL	20,32	Este trabalho	
Cd^{+2}	Carbano ativado	0,04	Abollino e col., 2003
	Argilas	0,04	McLelland e Rock, 1988
	Biomassa morta	0,25	Matis e Zouboulis, 1994
	Musgo	0,41	Low e Lee, 1991
	Zeolitas	0,74	Lepert, 1990
	Quitosana reticulada com GLU	1,33	Erosa e col., 2001
	GAGEL	2,49	Este trabalho
	GACMGEL	6,89	Este trabalho
	GAGELCM	7,40	Este trabalho
Pb^{+2}	Resinas sintéticas	0,32	Atia e col., 2003
	GAGEL	1,61	Este trabalho
	GACMGEL	1,68	Este trabalho
	Amido reticulado	2,09	Zheng e Chen, 2004
	GAGELCM	2,40	Este trabalho

Os resultados obtidos para os géis a base de goma do angico mostram que estes são muito mais eficientes na remoção destes metais que as matrizes reportadas na literatura.

4.3.4. Sistema Multielementar

Para verificar a seletividade quando os três íons estão presentes na solução, realizaram-se ensaios de adsorção com soluções de mesma concentração dos três metais. Os valores de capacidade máxima de adsorção e as constantes de Langmuir e Freundlich para as soluções multielementar obtidos por regressão linear estão apresentados na Tabela 10. Comparando com os dados obtidos pela adsorção de solução simples (Tabela 7) e multielementar (Tabela 10), observa-se que na solução multielementar houve uma diminuição da capacidade de adsorção para os metais cádmio e cobre nos géis GACMGEL e GAGELCM. Esse efeito é mais significativo para o íon cobre nos géis mencionados. A capacidade de adsorção do cobre na solução multielementar foi de 3 vezes menor do que no sistema simples.

Tabela 10 - Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de metais em géis de angico em soluções multisistema.

Modelo de Langmuir									
	GAGEL			GAGELCM			GACMGEL		
	$q_{\text{máx}}$ (mmol/g)	k (L/mmol)	R	$q_{\text{máx}}$ (mmol/g)	k (L/mmol)	R	$q_{\text{máx}}$ (mmol/g)	k (L/mmol)	R
Pb	2,42	1,64	0,48	2,11	0,08	0,98	5,46	0,73	0,16
Cd	2,61	2,91	0,70	3,49	3,14	0,83	4,96	1,72	0,99
Cu	2,61	2,75	0,97	9,79	11,13	0,99	6,73	1,65	0,91
Modelo de Freundlich									
	GAGEL			GAGELCM			GACMGEL		
	k_p (mmol/L)	1/n	R	k_p (mmol/L)	1/n	R	k_p (mmol/L)	1/n	R
Pb	0,15	0,22	0,49	0,48	0,02	0,86	0,76	0,19	0,46
Cd	0,32	1,13	0,99	1,14	0,58	0,56	1,42	0,56	0,85
Cu	2,39	0,40	0,67	1,13	0,89	0,98	1,48	0,46	0,85

Trabalhos anteriores descrevem que a capacidade máxima de adsorção é proporcional ao raio iônico do metal [Tobin; White e Gadd, 1994]. Entretanto isto não é suficiente para explicar a seletividade dos metais. Fatores tais como grupo funcional do polissacarídeo, como por exemplo, carboxílicos e amidas; o número de coordenação, o raio e eletronegatividade do metal devem ser considerados [Jeon; Park e Yoo, 2002].

O fator de seletividade (β) pode ser utilizado para analisar a adsorção em sistemas multielementares e é dada pela seguinte equação [Lv; Hor; Su; e Zhao, 2005]:

$$\beta = \frac{q_{M_1}}{q_{M_2}} \quad (17)$$

onde q é a capacidade máxima de adsorção dos metais em mmol/g. Os dados de seletividade são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11- Fator de seletividade para as matrizes de goma do angico

Matrizes	Fator de seletividade		
	$\beta_{Cu/Pb}$	$\beta_{Cu/Cd}$	$\beta_{Cd/Pb}$
GAGEL	1,08	1,00	1,08
GAGELCM	4,64	2,83	1,65
GACMGEL	1,23	1,37	0,91

Podemos observar que o fator de seletividade $\beta_{Cu/Pb}$ e $\beta_{Cu/Cd}$ mostra que o íon cobre é favorável à adsorção em relação aos íons Pb e Cd para as matrizes carboximetiladas, entretanto para o GAGEL em sistemas multielementar não existe diferença na seletividade para os três íons em estudo.

Diferentemente do observado em sistemas simples (Tabela 7), a capacidade de adsorção e seletividade do íon Cu^{+2} é superior para a matriz GAGELCM do que para GACMGEL.

4.3.5. Estudo de desorção por HNO_3 0,1M

Quando considera-se a escolha do ácido para investigar a eficiência da desorção é necessário avaliar a eficiência do mesmo em preservar a capacidade de adsorção do material, ou seja, que a biomassa possa ser reutilizada em vários ciclos [Saeed, Akhter e Igbal, 2005]. Alguns trabalhos mostram que o ácido nítrico a 0,1M remove quase todo metal ligado ao adsorvente sem causar a perda da capacidade de realizar novos ciclos de adsorção, como é o caso da alga azul-verde *Spirulina sp* que consegue recuperar 95% de Cu^{+2} e 90% de Cd^{+2} [Chojnacka; Chojnacki e Górecka, 2005], a alga *Spirulina máxima* que consegue recuperar 92% de Pb^{+2} [Gong e col., 2005].

A desorção de Cu^{+2} das matrizes de angico foi baixa (18,0; 26,3 e 29,0 %, respectivamente para CAGEL, GAGELCM e GACMGEL), isto pode ser devido à baixa concentração do ácido nítrico (0,1 M) utilizado. Alguns experimentos, como é o caso do gel da goma gelana, mostram que a incapacidade do ácido em remover um percentual alto do metal se dá pela possível complexação irreversível do metal-polissacarídeo [Lázaro; Sevilla; Morales e Marqués, 2003].

4.3.6. Efeito de competição do chumbo em relação aos metais alcalinos terrosos Ca^{+2} e Mg^{+2}

Para comparar a seletividade do íon Pb^{+2} em relação aos metais alcalinos terrosos foi realizado experimento comparando os géis da goma do angico com a resina Amberlite IR-120. Os resultados estão apresentados na Tabela 12. Esta resina é amplamente utilizada em cromatografia de troca iônica [Guigen; Kim e Wei, 2000].

Tabela 12 – Capacidade de adsorção do Pb^{+2} 301 ppm pelos géis

	qmáx. (mmol/g)			
	GAGEL	GAGELCM	GACMGEL	IR-120
Somente Pb^{+2}	1,19 ± 0,09	1,63 ± 0,07	2,76 ± 0,14	3,00 ± 0,03
Pb^{+2} na presença de Ca^{+2} e Mg^{+2}	1,18 ± 0,15	1,60 ± 0,21	2,69 ± 0,19	1,05 ± 0,11

No experimento no qual o metal alcalino terroso não está presente, a resina Amberlite IR-120 possui uma maior capacidade de adsorção de Pb^{+2} que GAGEL e GAGELCM. Entretanto, a amostra GACMGEL possui valor próximo ao obtido pela resina. Holan e Volesky [1994] reportaram que a seletividade de Amberlite IR-120 por Pb^{+2} é maior do que para a biomassa de algas marinhas. Em presença de Ca^{+2} e Mg^{+2} a adsorção por chumbo é reduzida em 65% utilizando a Amberlite IR-120. Nas amostras de géis de angico, a presença de Ca^{+2} e Mg^{+2} não afeta a adsorção de Pb^{+2} . Portanto, os dados experimentais indicam que os géis de angico têm uma vantagem sobre a IR-120, a não seletividade em relação aos metais alcalinos terrosos. Resultados semelhantes foram encontrados para o ácido algínico carboxilado [Jeon; Park e Yoo, 2002]. Na remoção de Cr e Se por quitosana reticulada também não houve interferência de metais alcalinos [Qian e col.,2000].

5 - CONCLUSÕES

Goma do angico (*Anadenanthera macrocarpa*) foi carboximetilada com ácido monocloroacético (AMC) em meio básico resultando em uma série de produtos. A variação do grau de substituição de 0,11 a 1,10 depende da concentração de NaOH, da razão AMC/GA e da temperatura. O grau de substituição aumenta com o aumento da concentração de base até 4,6 M e então decresce drasticamente. O GS aumenta com o aumento da temperatura e da razão NaOH/AMC. Levando em conta a eficiência da reação de carboximetilação o melhor resultado foi alcançado para a amostra GACM3 (DS = 0,63), obtida com razão molar NaOH/MCA/AG de 3:1:1 e temperatura de 70 °C.

As condições reacionais empregadas, como curto tempo reacional, pequena quantidade de AMC, baixo custo do solvente (água) e elevado rendimento indicam que o processo é um candidato potencial a aplicação industrial.

A goma do angico (GA) e uma amostra carboximetilada (GACM) foram reticuladas com epícloridrina (E) para formar um gel químico (GAGEL e GACMGEL respectivamente). O gel da goma do angico foi também carboximetilado após o processo de reticulação (GAGELCM). Os géis reticulados foram caracterizados quanto ao grau de intumescimento. O intumescimento para o gel GAGEL diminui com o aumento da razão E/GA devido a formação de uma rede mais compacta. A presença de grupos carboximetilados nos géis GAGELCM e GACMGEL aumenta o grau de intumescimento em cerca de 16 vezes se comparado ao GAGEL.

Os géis de goma do angico foram testados como adsorvente de metais pesados (Pb^{+2} , Cd^{+2} e Cu^{+2}). Isotermas de adsorção foram realizadas e os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados aos sistemas. A capacidade máxima de adsorção para os três íons testados individualmente foi na seguinte ordem $Cu^{+2} > Cd^{+2} > Pb^{+2}$. A maior capacidade de absorção de Cu^{+2} foi obtida para o gel GACMGEL (20,32 mmol/g). Em solução onde quantidades equimolares dos três íons estavam presentes a maior adsorção de Cu^{+2} foi observada para a amostra GAGELCM (9,79 mmol/g). Testes de seletividade de Pb^{+2} em presença de metais divalentes (Ca^{+2} e Mg^{+2}) mostraram que a adsorção de chumbo por géis de angico não sofre interferência dos metais alcalinos terrosos em contraste ao observado para a resina IR-120H⁺, onde a capacidade de adsorção de chumbo diminui em presença de metais alcalinos terrosos.

5 – REFERÊNCIAS

- Abollino, O.; Aceto, M.; Malandrino, M.; Sarzanini, C.; Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37, 1619–1627.
- Ahuja, M.; Rai, A. K. (1997). Adsorption studies with some chelating ion exchange resins derived from guaran. *Carbohydrate Polymers*, 33, 57-62.
- Aksu, Z. (2001). Biosorption of reactive dyes by dried activated sludges: equilibrium and kinetic modeling. *Biochemistry Engenieer Journal*, 7, 79–84.
- Aksu, Z.; Tezer, S. (2000). Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochem.* 36, 431–439.
- Al-Rub, A. F. A.; El-Naas, M. H.; Benyahia, F.; Ashour, I. (2004). Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochemistry*, 39, 1767-1773.
- Amorim, G. N. A. (2002). Determinação da capacidade de adsorção de íons Cu (II), Pb(II), Ni(II) e Cd(II) pelas microesferas de quitosana reticulada com glutaraldeido e epiclorigrina em sistema de batelada. Monografia submetida ao curso de química industrial da UFC.
- Apak, R.; Guclu, K.; Turgut, M. H. (1998). Modeling of copper (II), Cadmium (II), and lead (II) adsorption on red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, 203,122-130.
- Appukuttan, P. S.; Surolia, A.; Bachhawat, B. K. (1977). Isolation of 2-galactose-biding proteins from *ricinus-communis* by affinity chromatography. *Indian Journal Biochemistry Biophysics*, 14, 382-384.
- Arica, M. Y.; Bayramoğlu, G.; Yilmaz, M.; Bektaş, S.; Genç, Ö. (2004). Biosorption of Hg^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2} by ca-alginate and immobilized Word-rotting fungus *funalia trogii*. *Journal of Hazardous Materials*, 109, 191-199.
- Aspinall, G. O. (1970). *Polysaccharide*. Pergamon, Oxford.
- Aspinall, G. O. (1982). *The Polissaccharide*, Academic Press, Chapter 1.
- Atia, A., Donia, A. M.; Abou-El-Enein, S. A.; Yousif, A. M. (2003). Studies on uptake behavior of Copper(II) and lead(II) by amine chelating resins with different textural properties. *Separation and Purification Technology*, 33, 295–301.

- Bajpai, J.; Shrivastava, R.; Bajpai, A. K. (2004). Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric of cross linked alginate and gelation. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 236, 81-90.
- Barbosa, A. C. (1998). Concentration of mercury in hair of indigenous mothers and infants from the Amazon basin. *Archieve Environmental Contaminat Toxicology*; 34, 100-105.
- Barbosa, D. C. D. (1991). Growth of *Anadenanthera macrocarpa* (Benth) Brenan (leguminosae, minosoideae). *Phyton-International Journal of Experimental Botany*, 52, 51-62.
- Bemiller, J.N. (1989) in *Biomedical and Biotechnological Advances in Industrial Polysaccharides*, Gordon Beach, 517p.
- Benquella, H.; Benaissa, B. (2004). Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetics from aqueous solutions by chitin: experimental studies and modeling. *Environmental Pollution*, 130, 157-163.
- Bhattacharyya, D.; Singhal, R. S.; Kulkarni, P. R. (1995). A comparative account of conditions for synthesis of sodium carboxymethyl starch from corn and amaranth starch. *Carbohydrate Polymers*, 27, 247-253.
- Boldrini, C. V.; Eysink, G. G. J.; Martins, M. C. (1989). Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimentos e organismos aquáticos do Rio Cubatão (SP). São Paulo: CETESB.
- Boldrini, C. V.; Pereira, D. N. (1987). Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente: bioacumulação. *Ambiente: Rev. Cetesb. Tecnol.*, 1, 118-27.
- Caplan, A. L. (1984). Cartilage. *Scientific American*, 251, 84-94.
- Cardoso, L. M. N.; Chasin, A. A. M. (2001). *Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos*. Salvador: CRA - Centro de Recursos Ambientais. (Série Cadernos de Referência Ambiental do CRA, v.6).
- Carvalho, P. E. R. (1994). *Espécies Florestais brasileiras – recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira*. Brasília: EMBRAPA CNPF, 640p.
- Céspedes, M. E. M.; Hernandez, L.I.; Llopiz J.N. (1996). Enzimas que participan como barreras fisiológicas para eliminar los radicales libres: Catalasa. *Rev. Cuba Invest. Biomed.* 15, 75-81.

- Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; Matos, J. D. S.; dos Anjos, D. S. C. (2005). Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 288-295.
- Chen, D.; Lewandowski, Z.; Roe, F.; Surapaneni, P. (1993). Difusivity of Cu⁺² in calcium alginate gel beads. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 755-760.
- Chen, J. P.; Wang, L. (2001). Characterization of Ca-alginate based ion-exchange resin and its applications in lead, copper and zinc removal. *Separation Science and Technology*, 36, 3617-3637.
- Chojnacka, K.; Chojnacki, A.; Górecka, H. (2005). Biosorption of Cr⁺³, Cd⁺² and Cu⁺² ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 59, 75-84.
- Churms, S. C.; Stephen, A. M.; Steyn, C. B. (1986). Analytical comparison of gums from *Acacia hebeclada* and other gummiferae species. *Phytochemistry*, 25, 2807-2809.
- Coimbra, R. (1942). *Notas de fitoterapia*. 1ª edição. Carlos da Silva Araujo. Rio de Janeiro, Brasil.
- Cooney, D. O. (1998). *Adsorption design for wastewater treatment*, Lewis Publishers, 32, 190p.
- Corridan, J. P. (1974). Head hair samples as indicators of environmental pollution. *Environmental Research*, 8, 12-16.
- Corti, G. S.; Botaro, V. R.; Gil, L. F.; Gil, R. P. F. (2004). Estudo da Capacidade de complexação de íons Cu⁺² em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succinico e com poliamidas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 4, 313-317.
- Cottrel, I.W.; Kovacs, P. (1980). 'Handbook of Water Soluble Gums and Resins', 21p, Mc GrawHill.
- Crescenzi, V. (1994). *Trends In Polymer Science*, 2, 104.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents un wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*. 30, 38-70.
- Da Silva, A. G.; Rodrigues, J. F.; de Paula, R. C. M. (1998). Composição e propriedades reológicas da goma do angico (*Anadenanthera macrocarpa* Benth). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 34-40.

- De Nooy, A. E. J.; Rori, V.; Masci, G.; Dentini, M.; Crescenzi, V. (2000). Synthesis and preliminary characterization of charged derivatives and hydrogels from scleroglucan. *Carbohydrate Research*, 324, 116-126.
- Debbaudt, A. L.; Ferreira, M. L.; Gschaidler, M. E. (2004). Theoretical and experimental study of M^{+2} adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd. *Carbohydrate Polymers*, 56, 321-332.
- Debbaudt, A.; Zalba, M.; Ferreira, M. L.; Gschaidler, M. E. (2001). Theoretical and experimental study of Pb^{+2} and Hg^{+2} adsorption on biopolymers, 2 Experimental part. *Macromolecular Bioscience*, 1, 249-257.
- Defaye, J.; Wong, E. (1986). Structural studies of gum-arabic, the exudate polysaccharide from acacia-senegal. *Carbohydrate research*, 150, 221-231.
- Delgobo, C. L.; Gorin, P. A. J.; Jones, C.; Iacomani, M. (1998). Gum heteropolysaccharide and free reducing mono- and oligosaccharides of *Anadenanthera columbrina*. *Phytochemistry*, 47, 1207 – 1214.
- Denizli, A.; Garipcan, B.; Karabakan, A.; Senoz. (2005). Synthesis and characterization of poly(hydroxyethyl methacrylate-N-methacryloyl-(L)-glutamic acid) copolymer beads for removal of lead ions. *Materials Science and Engineering C*. In press
- Dhakal, R. P.; Ghimire, K. N.; Inoue, K.; Yano, M.; Makino, K. (2005). Acidic polysaccharide gels for selective adsorption of lead (II) ion. *Separation and Purification Technology*, 42, 219-225.
- Dong, X. J. (2004). A Comparative study of Cu(II) biosorption on ca-alginate and immobilized live and inactivated *Cladosporium* sp.. *Journal of Environmental Biology*, 25, 337-341.
- Donne, M. D.(1979). *Teorias sobre a cidade*. Tradução de J. M. Vasconcelos. São Paulo: Arte e Comunicação, Martins Fontes.
- Dutton, G.S. (1988). *“Encyclopedia of Polymer Science”*, John Wiley, 168p.
- Erosa, D. M. S.; Medina, S. T. I.; Mendoza, N. R.; Rodriguez, A. M.; Guibal, E. (2001). Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy*, 61, 157–167.
- Felippe, J. J.; Canova, C. K. (1995). Metais como causadores de doenças. *Rev. MBRL*, 1, 15.
- Fernandes A. (1990). Temas fitogeográficos, *Stylos comunicoes*, 116.

- Fiol, W.; Poch, J.; Villaescusa, I. (2004). Chromium(VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: equilibrium and kinetics studies. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 16, 25-33.
- Forattini, O. P. (1992). *Ecologia, epidemiologia e sociedade*. São Paulo: Artes
- Fourest, E.; Volesky, B. (1996). Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science Technology*, 30, 277-282.
- Freire-Nordi, C. S.; Vieira, A. A. H.; Nascimento, O. R. (2005). The metal binding capacity of *Anabaena spiroides* extracellular polysaccharide: an EPR study. *Process Biochemistry*, 40, 2215-2224.
- Freise, F. (1933). *Plantas Mediciniais Brasileiras*, 109p.
- Fujita, Y; Oishi, K; Suzuki, K and Imahori, K. (1975). *Biochemistry*, 14, 4465.
- Ge, H. -C; Luo, D. -K. (2005). Preparation of carboxymethyl chitosan in aqueous solution under microwave irradiation. *Carbohydrate Research*, 340, 1351-1356.
- Gerente C.; du Mesnil P. C.; Andrés Y.; Thibault, J. F.; le Cloirec. (2000) Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides sorption mechanism approach. *Reactive & Functional Polymers*, 46, 135-144.
- Glinel, K.; Sauvage, J.P.; Oulyadi, H.; Huguet, J.(2000). Determination of substituents distribution in carboxymethylpullulans by NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 328, 343-354.
- Gong, R.; Ding, Y.; Liu, H.; Chen, Q.; Liu, Z. (2005). Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass. *Chemosphere*, 58, 125–130.
- Gonzaga, M. L. C. (2002). Isolamento e caracterização de polissacarídeos e constituintes presentes no *Agaricus blazei murill* (cogumelo do sol). Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – UFC, Fortaleza.
- Gotoh, T.; Matsushima, K.; Kikuchi, K. T. (2004). Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. *Chemosphere*, 55, 57-64.
- Gücek, A.; Savas, S.; Bilgen, B.; Mazmancı, M. A. (2005). Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 53–60.
- Guigen, L.; Kim, S. H; Wei, H. -X. (2000). Highly efficient deprotection of N-p-toluenesulfinyl group of B-branched baylshillman adducts by using Amberlite IR-120 (plus) ion-exchange resin. *Tetrahedron*, 56, 719-723.

- Gupta, S.; Sharma, P.; Soni, P. L. (2004). Carboxymethylation of *Cassia occidentalis* seed gum. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1606-1611.
- Harel, P.; Mignot, L.; Sauvage, J.-P.; Junter G. A. (1998). Cadmium removal from dilute aqueous solution by gel beads of sugar beet pectin. *Industrial Crops and Products*, 7, 239-247.
- Ho, Y. S.; McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735.
- Hoffer, A. (1987). *Common questions on schizophrenia and their answers*. New Canaan: Keats Publishing.
- Holan, Z. R.; Volesky, B. (1994). Biosorption of lead and nickel by biomass of marine alga. *Biotechnology and Bioengineer*, 43, 1001-1009.
- Ibanez, J. P.; Umetsu, Y. (2004). Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonate dry alginate beads. *Hidrometallurgy*, 72, 327-334.
- Jeon, C.; Park, J. Y.; Yoo, Y. J. (2002). Characteristics of metal removal using carboxylated alginic acid. *Water Research*, 36, 1814-1824.
- Juang, R. S.; Shao, H. J. (2002). A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. *Water Research*, 36, 2999-3008.
- Kartha, K. P. R.; Srivastava, H. A. (1985). Reaction of epichlorhydrin with carbohydrate polymers 2: starch reaction-mechanism and physico chemical properties of modified starch. *Die Stärke*, 37, 297-306.
- Kasgöz, H.; Özgümüş, S.; Orbay, M. (2003). Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions. *Polymer*, 44, 1785-1793.
- Kennedy, J.F.; White, C.A., *Carbohydrate chemistry*, Ed. Kennedy, Chapter 1, 1988.
- Khalil, M. I.; Farag, S.; Hebeish, A. (1991). Preparation and characterization of cation-exchange starches contains carboxyl groups. *Starch-Starke*, 43, 254-261.
- Kim, B. S.; Lim, S. T. (1999). Removal of heavy metal ion from water by cross-linked carboxymethyl corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 39, 217-223.
- Kobayashi, S.; Tsujihata, S.; Hibi, N.; Tsukamoto, Y. (2002). Preparation and rheological characterization of carboxymethyl Konjac glucomannan. *Food Hydrocolloids*, 16, 289-294.
- Kooijman, L. M.; Ganzeveld, K. J.; Manurung, R. M.; Heeres, H. J. (2003). Experimental studies on the carboxymethylation of arrowroot starch in isopropanol-water media. *Starch-Starke*, 55, 495-503.

- Kurita, K. (2001). Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Progress in Polymer Science*, 26, 1921-1971.
- Lázaro, N.; Sevilla, A. L.; Morales, S.; Marqués, A. M. (2003). Heavy metal biosorption by gellan gum gel beads. *Water Research*, 37, 2118–2126.
- Leal, M.C. (1992). Saúde, ambiente e desenvolvimento: uma análise interdisciplinar. São Paulo/Rio de Janeiro: Hucitec, v.1/2 (saúde em debate, 48).
- Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M. (1995). *Princípios de Bioquímica*, 2ª edição, Editora Sarvier, São Paulo.
- Leppert, D. (1990). Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water. *Mining Engineering*, 42, 604–608.
- Lopes, E. C. N.; dos Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S; Cestari, A. R. (2003). An alternative avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, 542-547.
- Lorenzi, H. (1998). *Árvores brasileiras. Manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*. Nova Odessa. Ed. Plantarum, V.1, 367p.
- Low, K. S.; Lee, C. K. (1991). Cadmium uptake by the moss, *Calymperes delessertii*. *Bioresource Technology*, 38, 1–6.
- Lv, L.; Hor, M. P.; Su, F.; Zhao, X. S. (2005). Competitive adsorption of Pb^{+2} , Cu^{+2} and Cd^{+2} ion microporous titanosilicate ETS-10. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 178-184.
- Malik, P. K. (2003). Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*, 56, 239–249.
- Matis, K. A.; Zouboulis, A. I. (1994). Flotation of cadmium-loaded biomass. *Biotechnology Bioengineering*, 44, 354–360.
- McLelland, J. K.; Rock, C. A. (1988). Pretreating land-fill leachate with peat to remove metals. *Water Air Soil Pollution*, 37, 203–215.
- Min, J. H.; Hering, J. G. (1998). Arsanate sorption by Fe(III) doped alginate gels. *Water Research*, 32, 1544-1552.
- Miyamoto, K.; Tsuji, K.; Nakamura, T.; Tokita, M.; Komai, T. (1996). Preparation of carboxymethyl-gellan. *Carbohydrate Polymers*, 30, 161-164.
- Montoro, A. F.; Nogueira, D. P. *Meio ambiente e câncer*. São Paulo: T.A. Queiroz, 1983.

- Moscovici, S. (1977). *A sociedade contranatura*. Tradução de F. Siqueira, J. D. G. Nave. Lisboa: Teorema/Bertrand.
- Namasivayam, C.; Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigments*, 54, 47–48.
- Namasivayam, C.; Kavitha, D. (2003). Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon. *Journal of Hazardous Materials*, B98, 257–274.
- Ngah, W. S. W.; Endud, C. S.; Mayanar, R. (2002). Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive & Functional Polymers*, 50, 181-190.
- Ouki, S. K.; Kavannagh, M. (1997). Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management & Research*, 15, 383–394.
- Ozdemir, G.; Ceyhan, N.; Manav, E. (2005). Utilization in alginate beads for Cu (II) and Ni(II) adsorption of an exopolysaccharide produced by *Chryseomonas luteola* TEM05. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 21, 163-167.
- Pan, X. L.; Wang, J. L.; Zhang, D. Y. (2005). Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. *Process Biochemistry*, 40, 2799-2803.
- Panchenkov, G. M.; Lebedev, G. M. (1976). *Chemical kinetics and catalysis*, Mir Publishers, Moscow, 431p.
- Paoliello, M. M. B.; Chasin, A. .A. M. (2001). Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos ortomolecular. *Annablume editora*, 34, 35.
- Park, H. G.; Chae, M. Y. (2004). Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1080-1083.
- Pascalichio, A.E. (2002). Contaminação por metais pesados: saúde pública e medicina Ambiental do CRA, v. 3, 2001. Salvador: CRA – Centro de Recursos Ambientais. (Série Cadernos de Referência).
- Paula, R. C. M.; Budd, P. M.; Rodrigues, J. F. (1997). Characterization of *Anadenanthera macrocarpa* exudate polysaccharide. *Polymer International*, 44, 55-60.

- Paula, R. C. M.; Rodrigues, J. F. (1995). Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. *Carbohydrate Polymers*, 26, 177-181.
- Paula, R. C. M.; Santana, S. A.; Rodrigues, J. F. (2001). Composition and rheological properties of *Albizia lebbek* gum exudate. *Carbohydrate Polymers*, 44, 133-139.
- Picton, L.; Mocanu, G.; Mihai, D.; Carpov, A.; Mullera, G. (1995). Chemically modified exopolysaccharide pullulans: physico-chemical characteristics of ionic derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 28, 131-136.
- Pinto, G. L.; Martinez, M.; Corredor, A. L.; Rivas, C.; Ocando, E. (1994). Chemical and ^{13}C NMR studies of *Enterolobium cyclocarpum* gum and its degradation products. *Phytochemistry*, 37, 1311-1315.
- Qian, S.; Huang, G.; Jiang, J.; He, F.; Wang, Y. (2000). Studies of adsorption behavior of crosslinked chitosan for Cr (VI), Se (VI). *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 3216-3219.
- Rengaraj, S.; Yeon, K.-H.; Moon, S.-H. (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 87, 273-287.
- Rochas, C.; Lahaye, M.; Yaphe, W. (1986). ^{13}C – N.M.R – spectroscopic investigation of agarose oligomers. *Carbohydrate Research*, 148, 199-207.
- Rojas, G.; Silva, J.; Flores, J. A.; Rodrigues, A.; Ly, M., Maldonado, H. (2005) Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan separation and purification. *Technology*, 44, 31-36.
- Rorrer, G. L.; Hsien, T. -Y.; Way, J. D. (1993). Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. *Ind. Engineering Chemistry*, 32, 2170- 2178.
- Saeed, A.; Akhter, M. W.; Iqbal, M. (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, In Press.
- Sameer, A. A.; Bnat, F.; Al-Rousan, D. (2003). Beneficial reuse of chicken feathers in removal of heavy metals from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 11, 321-326.
- Sharma, B. R.; Kumer, V.; Soni, P. L.; Sharma, P.J. (2003). Carboxymethylation of *Cassia tora* gum. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3216-3219.
- Silva, D. A. (2002). Modificação Química da Goma do Cajueiro (*Anacardium Occidentale*): Reticulação e Carboximetilação. Dissertação de mestrado

apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – UFC, Fortaleza.

- Silva, D. A.; de Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Brito, A. C. F.; Maciel, J. S.; Paula, H. C. B. (2004). Carboxymethylation of cashew tree exudate polysaccharide. *Carbohydrate Polymers*, 58, 163-171.
- Šimkovic, I.; Laszlo, J. A.; Thompson, A. R. (1996). Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorohydrin in the presence of NH_4OH . *Carbohydrate Polymer*, 30, 25-30.
- Solomons, T. W. G. (1996). *Química Orgânica I*, 6ª edição, LTC, 460, 777p.
- Steenkamp, G. C.; Keizer, K.; Neomagus, H. W. J. P.; Krieg, H. M. (2002). Copper II removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes. *Journal Membrane Science*, 197, 147–156.
- Tijssen, C. J.; Kolk, H. J.; Stamhuis, E. J.; Beenackers, A. A. C. M. (2001). An experimental study on the carboxymethylation of granular potato starch in non-aqueous media. *Carbohydrate Polymers*, 45, 219-226.
- Tijssen, C. J.; Scherpenkate, H. J.; Stamhuis, E. J.; Beenackers, A. A. C. M. (1999). Optimisation of the process conditions for the modification of starch. *Chemical Engineering Science*, 54, 2765-2772.
- Tobin, J. M.; White, C.; Gadd, G. M. (1994). Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology. *Journal of Industrial Microbiology*, 13, 126-130.
- Toğrul, H.; Arslan, N. (2003). Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behavior of carboxymethyl cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 54, 73-82.
- Travieso, L.; Pellon, A.; Benitez, F.; Sanchez, E.; Borja, R.; O’Farrill, N.; Weiland, P. (2002). BIOALGA reactor: preliminary studies for heavy metals removal. *Biochemical Engineering Journal*, 12, 87-91.
- Utrilla, R. J.; Toledo, B. I.; Garcia, M. A. F.; Castilla, C. M. (2003). Bioadsorption of Pb(II) Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, 41, 23–30.
- Veglio, F.; Esposito, A.; Reverberi, A. P. (2002). Copper adsorption on calcium alginate beads: Equilibrium pH-related models. *Hidrometallurgy*, 65, 43-57.
- Verraest, D. L.; Peters, J. A.; Kuzee, H. C.; Batelaan, J. G.; Van Bekkum, H. (1995). Carboxymethylation of inulin. *Carbohydrate Research*, 271, 101-112.

- Wasikiewicz, J. M.; Nagasawa, N.; Tamada, M.; Mitomo, H.; Yoshii, F. (2005). Adsorption of metal ions by carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan hydrogels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, In Press.
- Weber, W. J.; Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. San. Eng. Div. ASCE (SAZ)* 89,31–39.
- Whistler, R.L. (1993). in '*Industrial Gums: Polysaccharides and their Derivatives*', chapter 1, Academic Press.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 134 - Cadmium. Geneva, 1992.
- Wong, K. K.; Lee, C. K.; Low, K. S.; Haron, M. J. (2003). Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 50, 23-28.
- Wu, F. C.; Tseng, R. -L.; Juang, R. -S. (2001). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, 35, 613-618.
- Xu, S. M.; Feng, S.; Peng, G.; Wang, J. D.; Yushan, A. (2005). Removal of Pb (II) by cross-linked amphoteric starch containing the carboxymethyl group. *Carbohydrate Polymers*, 60, 301, 305.
- Yoshida, H.; Okamoto, A.; Kataoka, T. (1993). Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: Equilibria. *Chemical Engineers Science*, 48, 2267-2272.
- Zheng, L. M.; Chen, D. Q. (2004). An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers. *Colloids Surface A Physics Engineering Aspects*, 205, 231–236.
- Zhou, J. L.; Huang, P. L.; Lin, R. G. (1998). Sorption and desorption of Cu and Cd by macroalgae and microalgae. *Environmental Pollution*, 101, 67-75.