

BIO-HIDROGEL: ALTERNATIVA PARA ADSORÇÃO DE Cu²⁺ EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS A PARTIR DA CARBOXIMETILCELULOSE SÓDICA.

Lara Pereira Leal
Mariana Altali Brocchine
Mirella Carvalho Silva
Pedro Santos Portugal
Pietra Gois Franceschelli
Yasmin Gonçalves Leal

Orientador: Prof. Fábio Rizzo Aguiar
Coorientadora: Prof. Aline Alves Ramos

RESUMO

O presente projeto teve como objetivo desenvolver um bio-hidrogel à base de carboximetilcelulose sódica (CMC) para a adsorção de íons Cu²⁺ em soluções contaminadas, visando uma alternativa sustentável e de baixo custo para o tratamento de efluentes industriais. O material foi sintetizado por reticulação com ácido cítrico e caracterizado quanto à sua eficiência adsorptiva por meio de ensaios com solução de sulfato de cobre pentahidratado, seguidos de análise espectrofotométrica UV-Vis. A curva analítica construída apresentou boa linearidade, assegurando confiabilidade aos dados experimentais. Os resultados revelaram remoção expressiva dos íons metálicos, com capacidade adsorptiva média de aproximadamente 119 mg·g⁻¹ e boa reproduzibilidade entre os dois lotes produzidos. Esses achados confirmam o potencial do bio-hidrogel de CMC como adsorvente ecológico, biodegradável e eficiente na retenção de metais pesados. Conclui-se que o material desenvolvido constitui uma solução promissora para processos de descontaminação de águas e para o avanço de tecnologias ambientais sustentáveis.

Palavras-chave: bio-hidrogel; CMC; adsorção; cobre; sustentabilidade.

ABSTRACT

This project aimed to develop a biohydrogel based on sodium carboxymethylcellulose (CMC) for the adsorption of Cu²⁺ ions in contaminated solutions, proposing a sustainable and low-cost alternative for industrial wastewater treatment. The material was synthesized through citric acid crosslinking and evaluated for its adsorption performance using copper(II) sulfate pentahydrate solution, followed by UV-Vis spectrophotometric analysis. The analytical curve showed excellent linearity, ensuring the reliability of the experimental data. The results indicated significant removal of copper ions, with an average adsorption capacity of approximately 119 mg·g⁻¹, as well as good reproducibility between the two synthesized batches. These findings confirm the potential of CMC-based biohydrogels as eco-friendly, biodegradable, and efficient adsorbents for heavy metal removal. Therefore, the developed material represents a promising solution for water decontamination processes and contributes to the advancement of clean and sustainable environmental technologies.

Keywords: biohydrogel; CMC; adsorption; copper; sustainability.

¹ Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina
Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite – CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil
secretaria@etecia.com.br

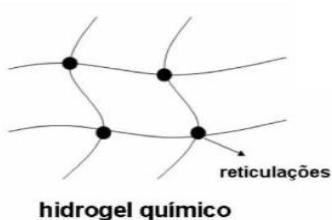
1 INTRODUÇÃO

Em face ao cenário atual, os altos níveis de industrialização da sociedade vêm agravando a degradação ambiental, bem como a poluição de recursos hídricos, devido à contaminação por metais pesados em corpos hídricos provenientes das águas residuais de diversos setores industriais (Radoor *et al.*, 2024). Entre esses poluentes, o cobre apresenta-se como um dos principais contaminantes, sendo introduzido nos ecossistemas aquáticos por meio de descartes industriais, uso de pesticidas e corrosão de tubulações. Em concentrações elevadas, este metal compromete a qualidade da água, afetando a biota aquática e causando riscos à saúde humana (Cetesb, 2022).

Nesse contexto, torna-se essencial o desenvolvimento de métodos sustentáveis e eficazes para a remoção de íons metálicos. A adsorção destaca-se como uma das técnicas mais promissoras, por apresentar alta eficiência, simplicidade operacional e a possibilidade de reutilização do material adsorvente (Santana *et al.*, 2020). Dessa forma, dentre os adsorventes alternativos, os hidrogéis têm ganhado notoriedade por sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e versatilidade (Melili *et al.*, 2021).

Os hidrogéis são redes tridimensionais porosas, constituídas por cadeias poliméricas reticuladas que podem absorver grandes quantidades de água ou soluções aquosas sem se dissolver. Essa estrutura reticulada pode ser formada por ligações físicas ou químicas, permitindo a incorporação de grupos funcionais que atuam como sítios ativos para a remoção seletiva de íons metálicos (Soleimani *et al.*, 2023).

Figura 1 – representação do hidrogel químico

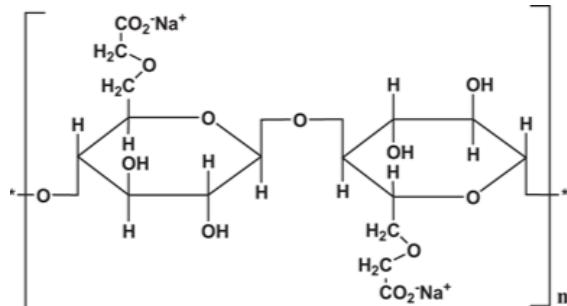


Fonte: Auoada (2009)

Ademais, entre os diferentes tipos de hidrogéis, sendo que, a Figura 1 coloca em evidência a representação genérica do hidrogel químico, destacam-se aqueles produzidos a partir de polímeros naturais, como a carboximetilcelulose sódica (CMC), um derivado hidrossolúvel da celulose, o polímero mais abundante do planeta

(Prabhu *et al.*, 2015). A CMC apresenta características ideais para processos adsortivos, devido à presença de grupos carboximetil aniónicos que interagem fortemente com cátions metálicos, como o Cu^{2+} , favorecendo processos de troca iônica e complexação (Rahman, 2021; Islam *et al.*, 2020).

Figura 2 - Representação da estrutura da CMC sódica



Fonte: Adaptado de ARUNA (2018)

Além disso, os hidrogéis à base de CMC, com estrutura representada na Figura 2, podem ser reticulados com agentes naturais, como o ácido cítrico, resultando em materiais estáveis quimicamente, resistentes e biodegradáveis (Jiang *et al.*, 2022). Logo, essa combinação entre eficiência adsorptiva e sustentabilidade, reforça o potencial do uso da CMC como plataforma versátil no tratamento de águas contaminadas por metais pesados.

Portanto, a produção de um hidrogel derivado da CMC apresenta-se como uma solução promissora para a adsorção de Cu^{2+} em efluentes, podendo ser visto como um bio-hidrogel, contribuindo para o avanço de tecnologias ambientais limpas e economicamente viáveis (Du *et al.*, 2020; Akter *et al.*, 2021).

2 METODOLOGIA

A metodologia empregada neste estudo envolveu a síntese do bio-hidrogel à base de carboximetilcelulose sódica (CMC), seguida dos ensaios de adsorção e das análises espectrofotométricas para quantificação da remoção de íons Cu^{2+} .

2.1. MATERIAIS E REAGENTES

Para isso, foram utilizados como reagentes ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), água destilada (H_2O), carboximetilcelulose sódica — um polissacarídeo derivado da celulose —, sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de amônio (NH_4OH). O conjunto de equipamentos

necessários incluiu um agitador magnético da marca Ika Color White, uma balança analítica Gehaka, um espectrofotômetro UV-Vis Nova Instruments e uma estufa da fabricante Nova Técnica, essenciais para o preparo, condução dos ensaios e obtenção dos dados analíticos.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Preparo do hidrogel

Inicialmente, foi adicionado gradualmente 1 g de carboximetilcelulose sódica em 50 mL de água destilada sob agitação magnética durante 2 horas até a obtenção de uma solução viscosa, translúcida e homogênea, indicativa da completa solubilização do polímero, visualizada melhor na Figura 3.

Figura 3- Solubilização da carboximetilcelulose



Em seguida, incorporou-se 300 mg de ácido cítrico anidro sob agitação mecânica durante 10 minutos. Posteriormente, o hidrogel foi vertido em uma placa de Petri e levado à estufa a 70°C durante 8 horas, a fim de induzir a reticulação de sua cadeia (Silva, 2021).

Para futuras discussões, foram preparados três hidrogéis nas condições descritas, originando o Lote 1 e replicado o mesmo procedimento em outro dia, originando o Lote 2 para posteriores comparações de resultados.

2.2.2. Ensaio de adsorção

O ensaio de adsorção tem início com o preparo de uma solução de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de concentração 0,08 mol·L⁻¹ (equivalente à 5080 mg·L⁻¹ Cu^{2+}).

Em seguida, foram realizadas triplicatas dos hidrogéis 1, 2 e 3 do Lote 1 e do Lote 2, retirando-se três porções de 400 mg de cada hidrogel, as quais foram adicionadas em diferentes bêqueres contendo 50 mL da solução preparada anteriormente, totalizando 9 soluções em cada Lote, onde estes permaneceram por 24 horas.

Após este período, o hidrogel foi retirado da solução e descartado - após a lavagem com HNO_3 e ajuste do pH - enquanto as soluções remanescentes foram submetidas a análise por espectrofotometria UV-Vis, como é possível observar na Figura 4 (Chen *et al.*, 2022).

Figura 4 - Hidrogéis após o contato com a solução de cobre.



2.2.3. Quantificação

- Espectro de absorção

Para determinar o comprimento de onda de máxima absorção, foram utilizados 2 mL da solução padrão intermediária de CuSO_4 , após diluída, de concentração 0,2 mol·L⁻¹ e adicionados a 2 mL da solução de NH_4OH 0,4 mol·L⁻¹ em um tubo de ensaio. Em seguida, realizou-se a análise do espectro dos comprimentos de onda de absorção do complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ utilizando cubetas de plástico, visto que o comprimento de máxima absorção do cobre está na faixa dos 400 a 650 nm (podendo ser observado na Figura 6).

- Curva Analítica

Para construção da curva analítica, foram utilizados 6 padrões nas respectivas concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,06; 0,08 mol·L⁻¹. Devido à uma instabilidade nas análises acima de 1 unidade de absorbância (u.a), fez-se necessário a diluição dos padrões e amostras em 10x, a fim de garantir uma maior confiabilidade nas leituras.

Posteriormente, foram adicionados 2 mL da solução de NH_4OH 0,4 mol·L⁻¹ para formação do complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e por fim, transferido 1 mL de cada padrão em cubetas de plástico, além de um branco (somente com água destilada).

As soluções padrões foram lidas no espectrofotômetro e o valor da absorbância medido no comprimento de onda de máxima absorção observado na Figura 5 (602 nm). Desse modo, foi construído a curva analítica (absorbância x concentração) e com os dados, obtido a equação da reta.

- Análise da amostra

Para maior confiabilidade durante a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, as 9 soluções remanescentes de CuSO_4 que entraram em contato com o hidrogel no ensaio de adsorção foram previamente diluídas, pipetando 1 mL de cada em balões volumétricos de 10 mL e completando o menisco com água destilada. Após isso, em tubos de ensaio foram utilizados 2 mL dessas amostras e adicionados 2 mL da solução de NH_4OH 0,4 mol·L⁻¹. O complexo formado foi transferido para cubetas de plástico e sua absorbância foi lida no comprimento de onda de 602 nm.

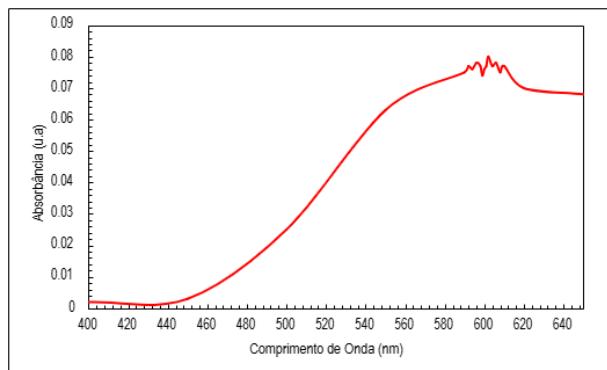
2.2.4. Tratamento de resíduos

Os resíduos líquidos foram colocados juntos em um frasco e foi adicionado gota a gota de NaOH 1 mol·L⁻¹, obtendo-se um precipitado gelatinoso de Hidróxido de Cobre II. Após isso, foi realizada uma filtração simples, separando a mistura em duas fases (líquida e gelatinosa). A fase gelatinosa foi seca em estufa a 120°C por 8 horas e então o resíduo sólido foi armazenado. Já a fase líquida (contendo Hidróxido de Amônio) foi neutralizada com gota a gota de HCl 0,1 mol·L⁻¹ e descartada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A identificação do comprimento de onda máximo é essencial para orientar as análises subsequentes, especialmente a construção da curva analítica e a avaliação da eficiência adsorptiva dos hidrogéis. Para o início da análise dos resultados, apresenta-se o espectro de absorção do complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ presente na Figura 5.

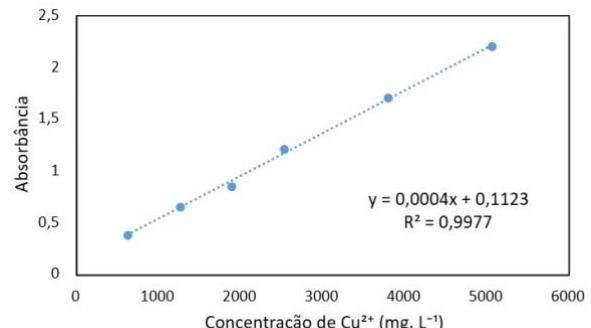
Figura 5 – Espectro de absorção



De primeiro modo, a construção da curva analítica foi realizada a partir das soluções padrões de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 635; 1270; 1905; 2540; 3810 e 5080 mg·L⁻¹ de Cu^{2+} (sendo que, a solução estoque possui concentração aproximada de 5080 mg·L⁻¹), com as respectivas absorbâncias de 0,38; 0,65; 0,84; 1,2; 1,8 e 2,2. Esses valores correspondem ao obtido na análise

do primeiro lote após a aplicação do fator de diluição (10).

Figura 6 – Curva analítica do Lote 1.



Equação (1) - Equação da reta obtida na análise.

$$y = 0,0004x + 0,1123$$

Dessa perspectiva, a partir da Equação 1 obtida do gráfico da Figura 7, foram determinadas as concentrações remanescentes de cobre nas amostras advindas do Lote 1 após o processo de adsorção. Considerando a absorbância média de 1,8 e descartando os extremos, obteve-se o valor médio de 4219,25 mg·L⁻¹ das 9 análises realizadas, com um desvio-padrão (DP) de 0,015.

Em virtude a isso, é possível comparar essas concentrações com a concentração inicial de \approx 5080 mg·L⁻¹, observando que houve uma redução significativa da concentração de íons Cu^{2+} na solução, evidenciando a eficiência adsorptiva do hidrogel produzido. O desempenho do hidrogel pode ser medido a partir da sua capacidade adsorptiva (q), que pode ser estimada pela Equação 2:

Equação (2) - Equação para calcular a capacidade adsorptiva.

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$

Em que:

C_i = concentração inicial (mg·L⁻¹).

C_f = a concentração final após adsorção (mg·L⁻¹).

V = volume da solução (L).

m = massa do adsorvente (g).

Tendo em vista disso, o cálculo apresentou valores médios em torno de 125 mg·g⁻¹ para os dados do Lote 1, o que demonstra a eficiência do bio-hidrogel de CMC reticulado com ácido cítrico para retenção de íons metálicos. Para uma maior compreensão dos dados e comparação com o Lote 2, fez-se fundamental a elaboração da Tabela 1.

Tabela 1– Dados do experimento.

Lote	Absorbância Média (u.a)	DP (absorbância)	q (mg·g ⁻¹)
1	1,8	0,015	125
2	1,7	0,019	112,5

Os valores encontrados apresentam uma boa reprodutividade entre si, e estão em concordância com estudos recentes (Jiang *et al.*, 2022; Akter *et al.*, 2021; Soleimani *et al.*, 2023), que também observaram altas taxas de remoção de metais pesados utilizando hidrogéis de CMC modificados, confirmando que os grupos carboxílicos presentes na estrutura do polímero atuam como principais sítios de ligação com cátions metálicos por meio de interações iônicas e complexação.

Além disso, o processo de síntese proposto (com uso de ácido cítrico como agente reticulante e sem solventes tóxicos) reforça o caráter sustentável do material, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias verdes para o tratamento de efluentes industriais.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dessa forma, o bio-hidrogel derivado da CMC apresentou desempenho satisfatório na adsorção de íons Cu²⁺ em solução aquosa. Outrossim, a curva analítica demonstrou boa linearidade, assegurando a confiabilidade das análises espectrofotométricas, e os resultados experimentais indicaram uma capacidade adsorptiva condizente com a literatura.

Logo, esses dados comprovam que o hidrogel obtido é eficiente e possui potencial de aplicação como material adsorvente sustentável no tratamento de águas contaminadas por metais pesados. Dado que, sua composição é baseada em polímeros naturais e o uso de ácido cítrico como agente de reticulação destaca a proposta como uma alternativa de baixo custo, biodegradável e ambientalmente segura.

Todavia, recomenda-se, para futuros trabalhos: a otimização das condições experimentais (tempo de contato, pH e massa de hidrogel) e a realização de testes de regeneração do adsorvente, visando avaliar sua reutilização e estabilidade em ciclos sucessivos de adsorção.

REFERÊNCIAS

- AKTER, M. *et al.* Preparation of carboxymethyl cellulose-based hydrogels for the removal of heavy metal ions from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, p. 105–118, 2021.
- ARUNA, K. *et al.* Comprehension on the Synthesis of Carboxymethylcellulose (CMC) Utilizing Various Cellulose Rich Waste Biomass Resources. *Waste and Biomass Valorization*, 2018
- AUOADA, F. A. *et al.* Hidrogéis biodegradáveis: Uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas. EMBRAPA: São Carlos, 2009.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade da água: padrões de potabilidade e saúde. São Paulo: CETESB, 2022.
- CHEN, J. *et al.* Modified kaolin hydrogel for Cu²⁺ adsorption. De Gruyter Brill, 2022.
- DU, Y. *et al* Carboxymethyl cellulose-based hydrogels for heavy metal removal from wastewater: a review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 319, p. 114–356, 2020.
- ISLAM, M. S. *et al* Adsorption of heavy metals by carboxymethyl cellulose and its composites: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 161, p. 1–17, 2020.
- JIANG, S. *et al* Citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogels for adsorption of heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, v. 291, p. 119–593, 2022.
- MELILI, D. *et al* Sustainable hydrogels as efficient adsorbents for water treatment. *Environmental Technology & Innovation*, v. 23, p. 101–245, 2021.
- PRABHU, A. *et al* Cellulose and its derivatives for water purification applications: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 134, p. 263–278, 2015.
- RADOOR, S. *et al.* Heavy metals in industrial effluents: impacts and remediation strategies. *Journal of Environmental Management*, v. 345, p. 118–297, 2024.
- RAHMAN, M. A. Functional properties and applications of carboxymethyl cellulose. *International Journal of Polymer Science*, v. 2021, p. 1–12, 2021.

SANTANA, C. S. et al. **Adsorção: fundamentos e aplicações no tratamento de águas contaminadas.** Revista Virtual de Química, v. 12, n. 2, p. 583–603, 2020.

SILVA, B. **Formação de hidrogéis à base de celulose para adsorção de íons cu²⁺ e zn²⁺ em soluções aquosas.** Repositório Institucional da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

SOLEIMANI, H. et al **Functional hydrogels for selective adsorption of metal ions from aqueous solutions.** Chemical Engineering Journal, v. 451, p. 138–210, 2023.