

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

BRUNA DA CONCEIÇÃO COSTA SILVA

**FORMAÇÃO DE HIDROGÉIS À BASE DE CELULOSE PARA
ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} E Zn^{2+} EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2021

BRUNA DA CONCEIÇÃO COSTA SILVA

**FORMAÇÃO DE HIDROGÉIS À BASE DE CELULOSE PARA
ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} E Zn^{2+} EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Câmpus* Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Renato Márcio Ribeiro Viana

Orientadora: Profa. Dra. Joseane Débora Peruço Theodoro

**LONDRINA
2021**



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná
Campus Londrina
Departamento de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

FORMAÇÃO DE HIDROGÉIS À BASE DE CELULOSE PARA ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} E Zn^{2+} EM SOLUÇÕES AQUOSAS

por

Bruna da Conceição Costa Silva

Monografia apresentada às 14 horas e 30 minutos do dia 14 de maio de 2021 como requisito parcial, para conclusão do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação e conferidas, bem como achadas conforme, as alterações indicadas pela Banca Examinadora, o trabalho de conclusão de curso foi considerado APROVADO.

Banca examinadora:

Prof. Bruno de Oliveira Freitas	Membro
Prof. Janksyn Bertozzi	Membro
Prof. Renato Márcio Ribeiro Viana	Orientador
Prof. Orlando de Carvalho Junior	Professor(a) responsável TCC II

AGRADECIMENTOS

A Deus, por colocar pessoas maravilhosas em meu caminho, que me encorajaram a prosseguir. Obrigada por ser a minha força em todos os momentos.

Aos meus pais, Lélia e José Pereira, que sempre me incentivaram e me dedicaram todo amor e carinho. Jamais conseguirei descrever o quanto sou grata à vocês. Vocês são meus exemplos!

À minha irmã, Fernanda, por acreditar em mim, pelo apoio e por cuidar dos nossos pais enquanto eu estava longe.

À minha família, sinônimo de carinho e união. Obrigada pela confiança e por proporcionarem momentos maravilhosos quando eu voltava para casa.

Ao meu orientador, Renato Márcio Ribeiro Viana, por quem tenho uma imensa admiração. Obrigada pela amizade, pela paciência e por todos os ensinamentos compartilhados ao longo desses anos. Foi uma honra tê-lo como orientador. Muito obrigada por tudo!

À minha orientadora, Joseane Débora Peruço Theodoro, por toda ajuda durante a realização deste trabalho.

Aos professores Bruno de Oliveira Freitas e Janksyn Bertozzi pelas sugestões e colaborações que ajudaram a enriquecer este trabalho.

Aos técnicos de laboratório, Carlos, Érika, Fernanda, Rodolfo, Talita e Thiago, pelo auxílio nas análises. Obrigada pela gentileza de sempre.

Agradeço a todos os professores da UTFPR-LD que contribuíram nesta trajetória acadêmica. Em especial a Profa. Dra. Tatiane Cristina Dal Bosco, por ter me dado oportunidade de fazer parte da CGRS. Foi uma experiência enriquecedora e muito gratificante.

Aos meus amigos de laboratório, Ana Luísa, Katlyn e Pedro, pela amizade e por compartilharem momentos alegres (e também difíceis).

As minhas queridas amigas, Aline, Cindy, Ellen, Isabella, Johicy, Karine, Larissa e Maria Clara, por simplesmente estarem por perto em tantos momentos que vivemos ao longo dessa trajetória, trazendo sempre apoio, alegria e carinho. Levarei eternamente no meu coração cada momento compartilhado com vocês.

Aos meus queridos amigos, Eduardo e Gabrielle, que apesar da distância me deram apoio, carinho e força para concluir este projeto. O apoio de vocês foi essencial.

RESUMO

Silva, Bruna da Conceição Costa. **Formação de hidrogéis à base de celulose para adsorção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas**. 2021. 46p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021.

Os elementos potencialmente tóxicos, também conhecidos como metais pesados, são utilizados em muitos processos industriais. O lançamento de águas residuárias contendo esses elementos em corpos hídricos levam à degradação de ecossistemas aquáticos, devido à sua toxicidade e à possibilidade de bioacumulação em seres vivos ao longo da cadeia alimentar. Na literatura, existem diversos métodos de tratamento de águas residuárias contendo íons metálicos. Dentre eles, destaca-se a adsorção. Contudo, pouco se relata quanto ao uso de biopolímeros como adsorventes. Nesse sentido, objetivou-se preparar e avaliar o potencial de hidrogéis à base de celulose na adsorção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas. Os hidrogéis formulados mostram-se como uma alternativa ecologicamente correta, visto que a celulose é proveniente de fontes renováveis e os agentes reticulantes são atóxicos. Foram três etapas metodológicas: solubilização da celulose, reticulação do hidrogel e análise do potencial de adsorção do hidrogel em soluções aquosas. Na primeira etapa, o sistema Cloreto de Lítio/Dimetilcetamida (LiCl/DMAc) mostrou-se eficiente para dissolução da celulose. A segunda parte foi constituída pela introdução de funções quelantes (ácido carboxílico) por meio da reticulação do hidrogel com os ácidos cítrico e succínico. O ensaio de adsorção foi feito em um fluido simulado e a determinação da concentração de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} foi feita, respectivamente, por espectroscopia no ultravioleta visível e titulação de complexação. Fez-se uma comparação relativa entre os hidrogéis não reticulado e reticulados. Para adsorção de cobre, observou-se, visualmente, a retenção deste metal pelos hidrogéis. Em relação à remoção de zinco, observou-se um indicio de aumento de adsorção para os hidrogéis modificados. Futuramente, novas análises serão realizadas para avaliar a capacidade de retenção de metais pelos hidrogéis.

Palavras-chaves: Biopolímeros. Complexação. Elementos potencialmente tóxicos. Espectroscopia UV-vis. Reticulação.

ABSTRACT

SILVA, Bruna da Conceição Costa. **Formation of cellulose-based hydrogels for adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ ions in aqueous solutions**. 2021. 46p. Final paper (Bachelor of Environmental Engineering) – Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2021.

Potentially toxic elements, also known as heavy metals, are used in many industrial processes. The release of wastewater containing these elements in hydrous bodies leads to the degradation of aquatic ecosystems, due to their toxicity and the possibility of bioaccumulation in living beings along the food chain. In the literature, there are several methods of treating wastewater containing metal ions. Among them, adsorption stands out. However, the use of biopolymers as adsorbents is rarely reported. In this respect, the objective was to prepare and evaluate the potential of cellulose-based hydrogels in the adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ ions in aqueous solutions. The formulated hydrogels are presented as an ecologically correct alternative, since cellulose comes from renewable sources and crosslinking agents are non-toxic. There were three methodological steps: cellulose solubilization, hydrogel crosslinking and analysis of the hydrogel adsorption potential in aqueous solutions. In the first stage, the Lithium Chloride/Dimethylacetamide (LiCl/DMAc) system proved to be efficient for dissolving cellulose. The second part consisted of the introduction of chelating functions (carboxylic acid) through the crosslinking of the hydrogel with citric and succinic acids. The adsorption test was performed in a simulated fluid and the determination of the concentration of Cu²⁺ and Zn²⁺ ions was determined, respectively, by visible ultraviolet spectroscopy and complexation titration. A relative comparison was made between the non-crosslinked and crosslinked hydrogels. For copper adsorption, the retention of this metal by hydrogels was observed qualitatively. Regarding the removal of zinc, there was an indication of increased adsorption for the modified hydrogels. In the future, new analyzes will be carried out to evaluate the capacity of metal retention by hydrogels.

Keywords: Biopolymers. Complexation. Potentially toxic elements. UV-vis Espectroscopy. Crosslinking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema ilustrativo do processo de adsorção.....	16
Figura 2 - Esquema representativo das estruturas dos hidrogéis químico e físico....	20
Figura 3 - Aplicações de hidrogéis	21
Figura 4 - Esquema ilustrativo da reação de esterificação entre a celulose e o agente reticulante.....	27
Figura 5 - Reação de reticulação com ácido cítrico.....	28
Figura 6 - Reação de reticulação com ácido succínico	28
Figura 7 - Hidrogéis não reticulado (HG0) e reticulados com ácido cítrico (HG-AC) e ácido succínico (HG-AS)	28
Figura 8 - Espectros obtidos por FTIR	29
Figura 9 - Complexo formado entre o cobre o corante índigo carmim	30
Figura 10 - Curva de calibração	31
Figura 11 - Hidrogéis antes (A) e após (B) o contato com a solução de cobre	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de águas residuárias provenientes de indústrias do setor de galvanoplastia	13
Tabela 2 - Padrões de lançamento de elementos potencialmente tóxicos em corpos d'água.....	14
Tabela 3 - Tamanho dos poros e a pressão aplicada nos processos de filtração por membranas	18
Tabela 4 - Valores de absorvâncias obtidas para determinação de Cu^{2+}	31
Tabela 5 - Dados obtidos na padronização do EDTA	32
Tabela 6 - Dados obtidos na determinação de íons Zn^{2+} por titulação de complexação	33
Tabela 7 - Concentração em mg L^{-1} de íons Zn^{2+} nas soluções que ficaram em contato com os hidrogéis	33

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de águas residuárias contendo íons metálicos.....	16
Quadro 2 - Resumo de estudos sobre hidrogéis aplicados em tratamento de água e água residuária.....	22

Sumário

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS	12
3.1.1 Cobre	14
3.1.2 Zinco	15
3.2 MÉTODOS DE REMOÇÃO DOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS	15
3.2.1 Adsorção	16
3.2.2 Filtração com membranas	18
3.2.3 Precipitação química	18
3.2.4 Troca iônica	19
3.3 HIDROGÉIS	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 REAGENTES	23
4.2 SOLUBILIZAÇÃO DA CELULOSE	23
4.3 RETICULAÇÃO DO HIDROGEL	23
4.3.1 Reticulação com ácido cítrico	23
4.3.2 Reticulação com ácido succínico	24
4.4 ENSAIO DE ADSORÇÃO	24
4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS	24
4.5.1 Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)	24
4.5.2 Determinação da concentração de íons Cu^{2+} por espectroscopia UV-vis	25
4.5.3 Determinação de íons Zn^{2+} por titulação de complexação	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS	27
5.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)	29
5.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS	30
5.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Zn^{2+} POR TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO	32
5.4.1 Padronização da solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	32
5.4.2 Quantificação de íons Zn^{2+}	33
6 CONCLUSÕES	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1 INTRODUÇÃO

Algumas atividades industriais geram, em seus processos, expressivos volumes de águas residuárias contendo diversas substâncias prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre elas, destacam-se os elementos potencialmente tóxicos, que embora sejam essenciais para desempenhar funções vitais dos seres vivos, em excesso, tornam-se tóxicos e podem causar impactos (VAGHETTI, 2009).

Para os seres humanos, a exposição a essas espécies metálicas, acima de determinadas concentrações, pode desencadear quadros clínicos mais simples, como de diarreia, a complexos como tumores no fígado e na tireoide (ABLP, 2014). Em relação ao meio ambiente, esses elementos caracterizam-se como uma importante fonte de contaminação dos corpos hídricos devido à sua ciclagem biogeoquímica e à bioacumulação na cadeia alimentar (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004; REINFELDER et al., 1998).

Diante dessa problemática, métodos convencionais como adsorção, filtração com membranas, precipitação química e troca iônica têm sido empregados no tratamento de águas residuárias contendo íons metálicos (GUO; ZHANG; SHAN, 2008). No entanto, Pereira Neto et al. (2008) e Xiao et al. (2019) ressaltam que essas técnicas, no seu atual nível de desenvolvimento tecnológico, podem apresentar algumas limitações como: elevado custo operacional, ineficiência em soluções diluídas e geração de subprodutos altamente tóxicos. Na precipitação química, por exemplo, é gerado uma quantidade significativa de precipitado (lodo) que é classificado como resíduo Classe I, perigoso e tóxico, segundo a norma ABNT-NBR 10.004 (ABNT, 2004).

Apesar das limitações dessas técnicas, a adsorção pode ser promissora quando executada com materiais poliméricos. Contudo, muitos polímeros são derivados de fontes não-renováveis, como petróleo e carvão, tornando-os prejudiciais ao meio ambiente. Nesse sentido, o uso de biopolímeros como adsorventes pode ser considerado uma alternativa mais sustentável, pois além de serem biodegradáveis, provêm de fontes renováveis (RENDÓN-VILLALOBOS et al., 2016). Alguns estudos mostram o emprego da quitosana (JUANG; SHAO, 2002) e da celulose (CHEN et al., 2016) para o tratamento de águas residuárias.

Dentre todos os biopolímeros utilizados e disponíveis para a fabricação de materiais adsorventes, destaca-se a celulose. Segundo Gil e Ferreira (2006), a celulose é o polímero natural mais abundante do planeta. Além disso, este biomaterial

apresenta baixo custo e é proveniente de fontes renováveis (TORRES; FARIA; PRADO, 2006). Karnitz-Júnior et al. (2007) destacam que os grupos hidroxila presentes na sua composição podem ser modificados para adicionar a este biomaterial novas propriedades. Desse modo, pode-se introduzir grupos ligantes capazes de complexar metais por meio de processos químicos de baixo custo. Gurgel (2007) destaca que a modificação química da celulose permite o aumento da capacidade de adsorção em comparação com sua forma original. Em estudos realizados por Hokkanen, Repo e Sillanpää (2013), a nanocelulose foi modificada usando anidrido succínico e mostrou-se eficiente na adsorção de íons Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} .

Outra forma polimérica interessante são os hidrogéis, que consistem em estruturas poliméricas tridimensionais capazes de absorver grande quantidade de água (FAN et al., 2012). O caráter hidrofílico dessas estruturas permite que solutos possam penetrar rapidamente na rede com água e formar complexos estáveis com grupos funcionais (JANG et al., 2008). Barakat e Sahiner (2008) destacam que os hidrogéis podem ser sintetizados com tamanhos variáveis, além de serem ecológicos, biocompatíveis e fáceis de manusear. Devido a essas características, nota-se um potencial dessa forma polimérica como adsorvente. Wang, Liu e Wei (2011) mostraram que a capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} por hidrogéis derivados de polímeros sintéticos variou de 0,28 a 1,24 $mg\ g^{-1}$ em diferentes valores de pH.

Em relação aos hidrogéis a base de celulose, nota-se que eles são poucos utilizados e relatados na literatura para o tratamento de águas residuárias industriais, possivelmente pela dificuldade na sua manipulação, exemplificado pela inexistente solubilização da celulose em solventes orgânicos convencionais (SENNA, 2015). Zamarripa-Céron et al. (2016) relatam a remoção de íons Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cu^{+2} usando um hidrogel feito de hidroxipropilcelulose (HPC) e poli(acrilamida) (PAAm).

A preocupação em atender aos padrões estabelecidos pelos órgãos regulamentadores, além da busca por materiais mais sustentáveis para o tratamento de águas residuárias, tem gerado maior interesse na comunidade científica para estudos com biopolímeros adsorventes. Portanto, objetivou-se preparar e avaliar o potencial de hidrogéis derivados de celulose na adsorção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e avaliar o potencial do hidrogel à base de celulose na adsorção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar hidrogel reticulado contendo ácidos carboxílicos livres;
- Caracterizar hidrogel quimicamente e estruturalmente;
- Comparar a eficiência entre os agentes reticulantes: ácido cítrico e ácido succínico;
- Avaliar a remoção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em sistemas monocomponentes.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Os elementos potencialmente tóxicos são definidos por Malavolta (1994), como elementos que possuem densidade maior do que 5 g/cm^3 ou que possuem número atômico superior a 20. Por outro lado, alguns autores ressaltam que deve-se levar em consideração as propriedades químicas desses metais e não sua densidade (LEWIS, 1993; HAWKES, 1997). Definições mais recentes referem-se a esses elementos como substâncias de alto potencial toxicológico e associados à poluição (ANZECC/ARMCANZ, 2000).

Esses elementos também são conhecidos como elementos-traço e metais-traço por causa de sua presença em várias matrizes ambientais em concentrações na faixa de partes por bilhão a menos de dez partes por milhão (KABATA-PENDIAS, 2010). Segundo Alloway (1995), o termo “metais pesados” é o mais reconhecido. No entanto, destaca-se que a expressão “elemento potencialmente tóxico” tem sido cada vez mais utilizada, visto que considera as propriedades nocivas que esses metais e metaloides podem apresentar, dependendo de suas concentrações no ambiente, no solo, na água ou em qualquer outro resíduo.

Alguns desses elementos como cobalto, cobre, manganês, molibdênio e zinco desempenham funções vitais no metabolismo dos seres vivos. No entanto, em elevadas concentrações podem ser extremamente tóxicos (MERIAN et al., 2004). No sistema biológico, esses metais provocam efeitos adversos à saúde humana, incluindo doenças cardiovasculares, anormalidades de desenvolvimento e distúrbios neurológicos (TCHOUNWOU et al., 2012). A exposição crônica a algumas espécies metálicas pode causar câncer (KOEDRITH; SEO, 2011). Nesse sentido, Tchounwou et al. (2012) destacam que a gravidade dos efeitos à saúde depende do tipo de metal pesado, sua forma química, tempo de exposição e dose.

Quando se trata de questões ambientais, a contaminação de ambientes aquáticos por íons metálicos é um dos problemas mais graves (MOREIRA, 2010). Essas substâncias podem ser introduzidas no ecossistema aquático por processos naturais, como erosão da matriz geológica ou por processos antropológicos, como despejo de águas residuárias industriais e resíduos de mineração (ALAM et al., 2002). Dornfeld (2002) destaca que dependendo da sua magnitude e frequência, os processos naturais são mais assimiláveis pelo ecossistema, pois ocorrem de forma gradual, enquanto os antropogênicos são cumulativos no sistema.

De modo geral, os elementos potencialmente tóxicos se destacam em relação ao demais poluentes devido à bioacumulação por organismos vivos ao longo da cadeia alimentar (PASSOS, 2007). Além disso, os metais permanecem no ambiente aquáticos sob várias formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos (FEEMA, 1992). De acordo com Trivunac, Sekulic e Stevanovic (2012), a toxicidade dos metais está diretamente relacionada a sua forma química, sendo que os íons livres apresentam maior toxicidade.

Alguns setores industriais como mineração e galvanoplastia mostram-se clientes potenciais para a remoção de metais de suas águas residuárias, principalmente devido às legislações vigentes (VOLESKY, 2001). As águas residuárias das indústrias do setor de galvanoplastia, por exemplo, são constituídas por zinco, cádmio, cobre, cromo, chumbo e níquel (BARBOSA, 2019). As concentrações, apresentadas na Tabela 1, referem-se a amostras de águas residuárias sem nenhum tratamento prévio.

Tabela 1 - Composição química de águas residuárias provenientes de indústrias do setor de galvanoplastia

Parâmetros	Concentração (mg L⁻¹)
Zinco	5576
Cádmio	49,8
Cobre	17300
Cromo	25,47
Chumbo	14,21
Níquel	3926

Fonte: BARBOSA (2019)

No âmbito nacional, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 430/11 estabelece as condições e padrões de lançamento de águas residuárias. Os valores máximos de concentração de elementos potencialmente tóxicos permitidos estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Padrões de lançamento de elementos potencialmente tóxicos em corpos d'água

Parâmetros	Valores máximos (mg L⁻¹)
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cobre dissolvido	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Estanho total	4,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Zinco total	5,0

Fonte: BRASIL (2011)

3.1.1 Cobre

O cobre é um elemento químico com símbolo Cu (do latim *cuprum*), número atômico 29 e de massa atômica 63,55 u (ELLINGSEN; HORN; AASETH, 2007). Na tabela periódica, encontra-se na mesma família que a prata e o ouro. Este elemento possui dois estados de oxidação mais comuns: monovalente e bivalente. No entanto, é encontrado em sistemas aquosos de maneira mais abundante em sua forma bivalente (PATNAIK, 2002). Segundo a CETESB (2012), a maior parte do cobre dissolvido está complexado e não como íon livre. Landner e Reuther (2004) destacam que o íon Cu²⁺ forma fortes complexos com hidróxidos e compostos orgânicos, como ácidos húmicos e fúlvicos.

A presença deste elemento em águas naturais ocorre em pequenas concentrações. No entanto, Seiler, Sigel e Sigel (1988) destacam que a utilização de algicidas para o controle de algas, o lançamento de águas residuárias industriais e o desgaste de canalizações de cobre contribuem para o aumento dos teores desse metal nas águas.

Em pequenas quantidades, o cobre é um elemento essencial aos organismos vivos (CETESB, 2012). No sistema biológico, este metal age como cofator de diversas enzimas celulares, como por exemplo ferroxidase, tirosinase e dopamina β-hidroxilase

(GARBIN; BOGUSZ-JUNIOR; MONTANO, 2005). Em altas concentrações, este íon torna-se tóxico, pois possui afinidade com o grupo tiol (SH) presente em algumas enzimas e proteínas. Sendo assim, pode trazer prejuízos à saúde humana, como epilepsia, artrite reumatoide e doenças psiquiátricas (OLIVEIRA et al., 2008).

3.1.2 Zinco

O zinco é um elemento químico com símbolo Zn, número atômico 30 e massa atômica 65,38. Este metal é empregado como agente redutor em diversas reações e tende a reagir com oxigênio, cloro e enxofre (SANDSTEAD; AU, 2007). Seu estado de oxidação mais comum é o bivalente.

A ocorrência de zinco na natureza se dá, principalmente, por fontes antropogênicas, como mineração e produção de aço (BHATTACHARYA; MANDAL; DAS, 2006). Em sistemas aquosos, os íons Zn^{2+} geralmente depositam-se no fundo. Segundo CETESB (2012), uma pequena parte pode permanecer dissolvida em água ou como finas partículas suspensas.

Gelain et al. (2014) destacam que o zinco é encontrado comumente em altas concentrações nas águas residuárias das indústrias farmacêutica, galvânica e de inseticidas e o despejo inadequado desses rejeitos podem causar sérios danos ao meio ambiente.

O zinco é considerado um elemento essencial para realização de diversas funções bioquímicas no organismo e atua como micronutriente quando presente em pequenas quantidades. No entanto, altas concentrações de zinco podem ser prejudiciais à saúde. Os sintomas de toxicidade deste elemento incluem irritabilidade, rigidez muscular, perda de apetite e náuseas (NRC, 1977).

3.2 MÉTODOS DE REMOÇÃO DOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Devido aos efeitos tóxicos e a poluição dos ecossistemas aquáticos, as indústrias devem tratar suas águas residuárias para adequar as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos aos limites estabelecidos pelos órgãos regulamentadores, a fim de minimizar os impactos causados pelo lançamento dessas águas residuárias nos corpos receptores.

De acordo com Guo, Zhang e Shan (2008), as principais técnicas empregadas no tratamento de águas residuárias contendo íons metálicos são: adsorção, filtração com membranas, precipitação química e troca iônica. Cada um desses métodos apresenta vantagens e desvantagens, conforme descrito no Quadro 1.

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de águas residuárias contendo íons metálicos

Método	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	Diversos tipos de adsorventes	Desempenho depende dos adsorventes
Filtração com membranas	Menor consumo químico Alta eficiência (>95% na presença de um metal)	Alto custo inicial e operacional Baixas taxas de fluxo Remoção (%) diminui na presença de outros metais
Precipitação química	Processo simples Baixo custo	Geração de grande quantidade de lodo Alta dosagem do agente precipitante pode levar à formação de hidroxocomplexos solúveis
Troca iônica	Possível recuperação do metal e da resina	Sensível a presença de partículas Resinas com custo elevado

Fonte: Adaptado de Farooq et al. (2010), Pereira Neto et al. (2008) e Volesky (2001)

3.2.1 Adsorção

A adsorção é um processo no qual um constituinte de um fluido (líquido ou gasoso) é transferido para a superfície de uma fase sólida (FOUST et al., 1982 apud BORTOLUZ, 2017). Segundo Moura (2001), a fase sólida é denominada adsorvente; adsortivo é o fluido em contato com adsorvente e a espécie química retida no adsorvente é denominada adsorvato. Na Figura 1 observa-se um esquema ilustrativo do processo de adsorção.

Figura 1 - Esquema ilustrativo do processo de adsorção



Fonte: Autoria própria (2020)

De acordo com Ruthven (1984), a adsorção pode ser classificada como física (fissisorção) ou química (quimissorção). A adsorção física ocorre entre a fase sólida e as moléculas do adsorvato, por meio de forças de van der Waals (forças relativamente

fracas). Na adsorção química, o adsorvato é fixado mais fortemente à superfície da fase sólida, já que as ligações são de natureza iônica ou covalente (CIOLA, 1981).

Vasques (2008) afirma que vários fatores afetam a adsorção, como: estrutura molecular, solubilidade do soluto, pH do meio e temperatura. O ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e a localização dos grupos funcionais estão relacionados com a estrutura molecular e afetam sua adsorvabilidade. Para Almeida Neto (2007), a velocidade de agitação também é um fator a ser considerado, visto que os melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão das partículas.

Dentre os processos de remoção de elementos potencialmente tóxicos em águas residuárias industriais, a adsorção é uma das técnicas mais efetivas. No entanto, a eficiência deste processo está relacionada com a escolha de um adsorvente adequado (GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2001). Hokkanen, Repo e Sillanpää (2013) relatam adsorção efetiva de íons Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} por nanocelulose modificada com anidrido succínico e a capacidade de adsorção variou de 0,14 a 0,40 $mmol\ g^{-1}$.

3.2.1.1 Adsorventes

Os adsorventes são substâncias porosas com uma elevada área superficial para uma determinada massa (MOREIRA, 2010). Existem vários tipos de adsorventes, porém o carvão ativado, em forma de granulado ou pó, é o adsorvente mais empregado na remoção de contaminantes no tratamento de água e águas residuárias (COONEY, 1999). Apesar de ser eficiente, alguns fatores inviabilizam seu uso como: alto custo e a não seletividade. Desse modo, os adsorventes obtidos de fontes naturais, que possuem biodegradabilidade e não toxicidade são de maior interesse tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

Novos adsorventes baseados em biopolímeros têm sido utilizados em estudos de adsorção de íons metálicos. Catão e Signini (2012) avaliaram a adsorção de íons de Cu^{2+} por esferas de quitosana sem modificação e reticuladas com glutaraldeído, os resultados para a capacidade máxima de adsorção foram, respectivamente, 18,50 e 14,02 $mg\ g^{-1}$. Em um estudo realizado por Karim et al. (2016), os autores avaliaram a remoção de elementos potencialmente tóxicos em águas residuárias industriais por membranas baseadas em nanocompósitos de celulose. Já Iryani et al. (2017) analisaram a capacidade de adsorção do xantato de celulose do bagaço de cana-de-

açúcar para remoção de Cu^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas. Os resultados deste estudo revelaram que a capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} no xantato de celulose foi de 54,23 e 51,78 mg g^{-1} , respectivamente.

3.2.2 Filtração com membranas

O processo de filtração de membranas baseia-se em uma barreira seletiva que separa duas fases e restringe parcial ou totalmente o transporte de uma ou várias espécies químicas (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). Segundo esses autores, existem diversos processos disponíveis de separação por membranas, dentre eles destacam-se microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR). Kunz et al. (2002) destacam que esses processos têm atraído bastante atenção, pois possibilitam o reuso da água no processo industrial.

Madaeni (1999) define microfiltração como um processo de separação de partículas, enquanto ultrafiltração é a separação de macromoléculas e osmose reversa é a separação de compostos iônicos. Já a nanofiltração é definida por Ricci (2015) como um processo versátil que combina as características da UF e da OR.

De modo geral, não existem muitas diferenças entre os processos. No entanto, na prática a morfologia das membranas, os materiais retidos e as condições de operação são diferentes (COUTO, 2017). Na Tabela 3 observa-se o tamanho dos poros e a pressão aplicada para cada um dos processos descritos.

Tabela 3 - Tamanho dos poros e a pressão aplicada nos processos de filtração por membranas

Processo	Tamanho do poro	Pressão
Osmose reversa (OR)	Não detectável	30-150 atm
Nanofiltração (NF)	2-5 nm	5-20 atm
Ultrafiltração (UF)	5-20 nm	2-7 atm
Microfiltração (MF)	20 nm – 1 μm	1-3 atm

Fonte: Adaptado de Madaeni (1999)

3.2.3 Precipitação química

Os hidróxidos são amplamente empregados no processo de precipitação química, como agentes precipitantes. Este método consiste na elevação do pH, promovendo condições de baixa solubilidade. Os sólidos formados são coloidais e

necessitam de etapas de coagulação/floculação para separar a fase líquida residual, devido às condições de supersaturação do sistema (PEREIRA NETO et al., 2008).

Segundo Pereira Neto et al. (2008), as principais vantagens da precipitação química estão relacionadas à fácil disponibilidade e ao baixo custo dos agentes precipitantes. Contudo, Marder (2007) destaca que esse processo apresenta desvantagens, tais como: necessidade de elevada quantidade de reagentes químicos e geração de lodo contendo hidróxidos metálicos que é classificado segundo a NBR 10.004 como resíduo Classe I, perigoso e tóxico (ABNT, 2004).

Queissada, Silva e Paiva (2011) realizaram o ensaio de precipitação química em águas residuárias provenientes de uma indústria metal-mecânica. Os autores utilizaram o hidróxido de sódio (NaOH) como agente precipitante. Os resultados obtidos mostraram que quando o pH foi ajustado para 7,5, os metais apresentaram concentrações permitidas pela legislação. Por outro lado, em pHs superiores à 7,5, a concentração dos metais aumentou. Possivelmente pelo excesso de agente precipitante que levou à formação de hidroxocomplexos solúveis, aumentando a concentração de metais no meio.

3.2.4 Troca iônica

O processo de troca iônica baseia-se na substituição de íons indesejáveis por uma quantidade correspondente de espécies iônicas que apresentam menor potencial de perigo (HABASHI, 1993 apud RIANI, 2008). De acordo com Tenório e Espinosa (2001), uma reação de troca iônica pode ser definida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução aquosa). Considerando um trocador iônico M^-A^+ , onde cátions A^+ são trocados em solução aquosa pelos íons B^+ , a troca iônica pode ser representada pela Equação 1:



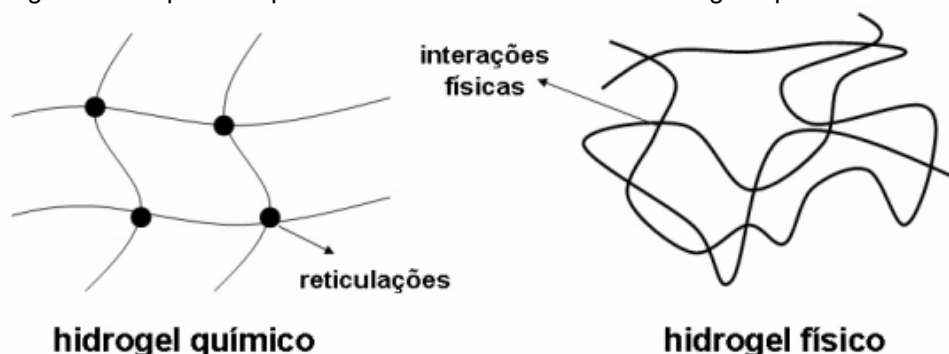
A troca iônica pode ser considerada como um método vantajoso, já que a resina utilizada pode ser regenerada (YAGUB et al., 2014). Por outro lado, Pereira Neto et al. (2008) destaca que apesar da eficiência e do poder regenerativo das resinas de troca iônica, elas apresentam elevado custo.

3.3 HIDROGÉIS

Hidrogéis consistem em estruturas poliméricas tridimensionais que são capazes de absorver grande quantidade de água (FAN et al., 2012). De acordo com Peppas et al. (2000), os hidrogéis podem ser classificados como neutros ou iônicos, dependendo da natureza química dos grupamentos ligados às cadeias poliméricas. Em relação a sua origem, pode ser natural, sintético ou híbrido.

Aouada e Mattoso (2009) salientam que hidrogéis obtidos a partir de reticulações químicas são definidos como do tipo químico ou permanente, pois as redes não podem ser dissolvidas. Enquanto hidrogéis físicos ou temporários são formados por interações físicas e suas redes podem ser dissolvidas por meio de um estímulo externo, como mudança de pH, temperatura e solução salina. As estruturas do tipo químico e físico são ilustradas pela Figura 2.

Figura 2 - Esquema representativo das estruturas dos hidrogéis químico e físico

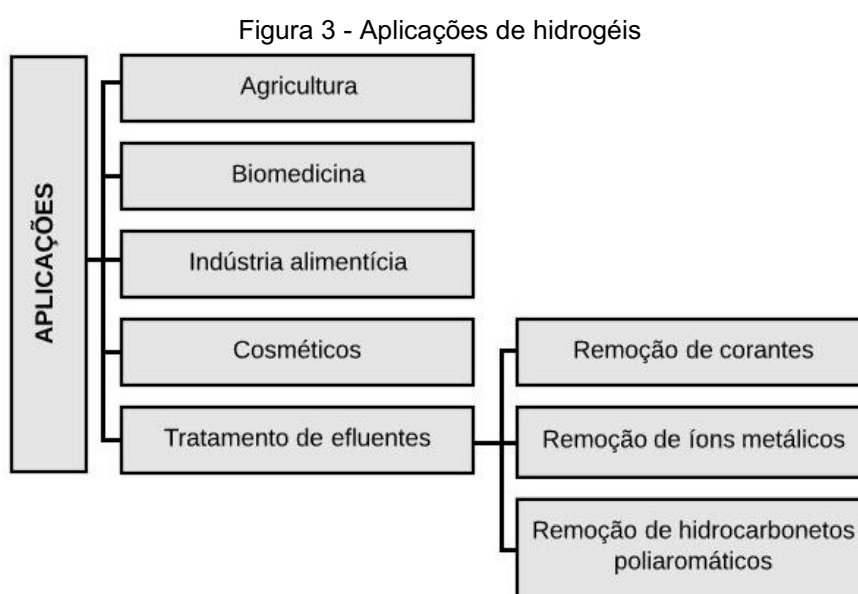


Fonte: Aouada e Mattoso (2009)

Segundo Peppas e Khare (1993), os hidrogéis podem ser sintetizados por meio das mesmas técnicas de preparação de materiais poliméricos em geral. Os polímeros podem ser formados por reações radiculares e iônicas. No caso das reações radiculares, a reação de polimerização pode ser iniciada na presença de radicais livres gerados por aquecimento, ionização, radiação e/ou por agentes redutores ou oxidantes. No processo de reticulação, introduz-se um ou mais monômeros multifuncionais (agente reticulante) durante o crescimento das cadeias poliméricas ou entre duas ou mais cadeias já sintetizadas previamente. Alternativamente, pode-se reticular o polímero após sua síntese usando agentes reticulantes bi ou multifuncionais, desde que os grupos químicos presentes sejam

compatíveis para reações com os presentes na cadeia polimérica. Ambas as estratégias são possíveis para polímeros de origem radicalar e iônica.

Nos últimos anos, a classe dos hidrogéis tem atraído considerável atenção como material adsorvente na remoção efetiva de íons metálicos e corantes devido às suas propriedades como alta capacidade de adsorção, facilidade de incorporar agentes quelantes na cadeia polimérica, grande área superficial e pela estabilidade química (PENG et al., 2012). Além do seu potencial no tratamento de águas residuárias, esses materiais também são amplamente aplicados na agricultura, biomedicina e indústrias de alimentos e cosméticos (SHALLA et al., 2018) (Figura 3).



Fonte: Adaptado de Shalla et al. (2018)

Alguns estudos sobre hidrogéis com aplicação no tratamento de água e água residuária podem ser observados no Quadro 2.

Quadro 2 - Resumo de estudos sobre hidrogéis aplicados em tratamento de água e água residuária

Hidrogel	Metal	Capacidade de adsorção	Referência
Hidrogel à base de ter-copolímero de AA, AM e IA e amido de batata	Cu ²⁺	214,5 mg g ⁻¹	MAITY, J.; RAY, S. K. (2017)
Hidrogel à base de quitosana e CMC	Cu ²⁺	170 mg g ⁻¹	ESSAWY, H. A.; IBRAHIM, H.S. (2004)
Hidrogel à base quitosana e CMC	Cu ²⁺	169,4 mg g ⁻¹	ZHAO; MIMOTO (2008)
Hidrogel à base de quitosana e PVA	Pb ²⁺	2 mg g ⁻¹	JIN; BAI (2002)
Hidrogel à base de proteína de soja e EDTAD	Zn ²⁺	0,65 mmol g ⁻¹	HWANG; DAMADARAN (1997)

Nota: AA: Ácido acrílico; AM: Acrilamida; IA: Ácido bi-carboxílico itacônico; CMC: Carboximetilcelulose; PVA: Acetato de polivinila; EDTAD: Dianidrido de ácido etilenodiaminotetracético

Fonte: Autoria própria (2021)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

A microcelulose cristalina (MCC), o ácido clorídrico (HCl), o ácido sulfúrico (H₂SO₄), o bicarbonato de sódio (NaHCO₃), a dimetilacetamida (DMAc) e o tampão amônia/cloreto de amônio pH 10 foram adquiridos pela Synth[®]. Os reagentes cloreto de lítio (LiCl), carbonato de cálcio (CaCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃), índigo carmim, nitrato de cobre (II) (Cu(NO₃)₂·3H₂O) e sulfato de zinco (ZnSO₄·7H₂O) foram adquiridos pela Dinâmica[®]. O ácido succínico (AS) foi adquirido pela Fischer[®]. O ácido cítrico (AC) e o ácido etilenodiaminotetraacetato sal dissódico (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂·2H₂O) foram adquiridos pela Alphatec[®]. O negro de eriocromo T foi adquirido pela Neon[®].

O ácido succínico, o ácido cítrico e o cloreto de lítio foram utilizados sem purificação prévia. A dimetilacetamida foi seca com peneira molecular com diâmetro interno de 3 Å e usada após 48 horas de repouso.

4.2 SOLUBILIZAÇÃO DA CELULOSE

A solubilização da celulose foi feita conforme descrito por Li (2010). Em um balão de fundo redondo adicionou-se 1 g de MCC e em seguida, com o auxílio de uma seringa adicionou-se 50 mL de DMAc anidra. Essa mistura foi aquecida a 120°C e permaneceu sob agitação magnética por 2 horas. Após esse período, estabilizou-se a temperatura do meio reacional a 100°C e em seguida, adicionaram-se 4 g de LiCl, divididos em quatro porções de 1 g. A reação permaneceu sob agitação por 15 minutos.

4.3 RETICULAÇÃO DO HIDROGEL

Para a reticulação do hidrogel, empregou-se dois agentes reticulantes: ácido cítrico e ácido succínico. A escolha dos agentes reticulantes baseou-se no fato dessas substâncias serem produtos metabólicos do corpo, sendo assim não apresentam toxicidade (DEMITRI et al., 2008; ZEIKUS; JAIN; ELANKOVAN, 1999).

4.3.1 Reticulação com ácido cítrico

O processo de reticulação do hidrogel com o AC foi adaptado de uma metodologia descrita por Rasia (2014). Para a reticulação com o AC, adicionaram-se 10 mL da solução de celulose (20 mg mL⁻¹), 400 mg de AC e 200 µL de HCl concentrado. A reação permaneceu sob agitação magnética por 10 minutos a 40°C.

Em seguida, verteu-se a solução em um béquer e adicionaram-se cerca 5 mL de água destilada. Após a adição da água, formou-se o gel. O hidrogel foi lavado várias vezes com água destilada num período de 24 horas. Posteriormente, o hidrogel foi seco à 30°C na estufa por 48 horas e permaneceu no dessecador.

4.3.2 Reticulação com ácido succínico

O processo de reticulação com o AS também foi adaptado de uma metodologia descrita por Rasia (2014). Para promover a reticulação com o AS, o procedimento foi semelhante ao descrito anteriormente. Manteve-se a mesma quantidade da solução de celulose e adicionaram-se 400 mg de AS e 5 µL de H₂SO₄ concentrado. A lavagem e a secagem foram feitas da mesma forma que a descrita para o hidrogel reticulado com AC.

4.4 ENSAIO DE ADSORÇÃO

Para o ensaio de adsorção, preparou duas soluções contendo íons Cu²⁺ e Zn²⁺ com concentração de 0,08 mol L⁻¹. Entre 80 a 300 mg de hidrogel seco foram imersos em 50 mL da solução contendo o metal de interesse, onde permaneceu por 6 horas sob agitação mecânica de 80 rpm. O experimento foi conduzido em pH 5 a 5,5, conforme indicam Santona, Castaldi e Melis (2006). Após isso, retirou-se o hidrogel da solução. A solução, que ficou em contato com o hidrogel, foi transferida para um recipiente plástico para posterior determinação da concentração de íons Cu²⁺ e Zn²⁺ por espectroscopia no ultravioleta visível e titulação de complexação, respectivamente. Realizou-se também um experimento controle, onde somente o hidrogel não reticulado foi utilizado.

4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.5.1 Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR do hidrogel foi realizada em um espectrofotômetro PerkinElmer[®] acoplado ao módulo ATR, nos intervalos entre 4000 a 450 cm⁻¹. Essa análise foi realizada no hidrogel seco antes do ensaio de adsorção.

4.5.2 Determinação da concentração de íons Cu^{2+} por espectroscopia UV-vis

4.5.2.1 Curva de calibração

Para construção da curva de calibração foram utilizadas soluções de concentração 1, 2, 3, 4 e 5 mg L^{-1} de Cu^{2+} , preparadas a partir de uma solução estoque de 30 mg L^{-1} . As soluções foram diluídas em balões volumétricos de 5 mL, onde adicionaram-se 2 mL de solução de índigo carmim 0,0001 mol L^{-1} e as respectivas alíquotas da solução estoque de Cu^{2+} (30 mg L^{-1}): 167, 333, 500, 667 e 833 μL . Para completar o volume, adicionou-se solução tampão carbonato/bicarbonato pH 10. Como branco, utilizou solução de índigo carmim 4,11.10⁻⁵ mol L^{-1} .

A fim de identificar o comprimento de máxima absorção do complexo formado entre o corante índigo e o cobre, realizou-se uma varredura entre as faixas 300 e 900 nm. As medidas foram realizadas em um Espectrofotômetro UV-visível S60 Libra da Biochrom®, localizado no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina.

Após a confirmação do comprimento de onda de máxima absorção do complexo corante-metal (723 nm), construiu-se a curva de calibração e deduziu-se a equação da reta para quantificação de íons Cu^{2+} . O ajuste da curva foi feito por regressão linear.

4.5.2.2 Quantificação de íons Cu^{2+}

A quantificação de íons Cu^{2+} baseou-se em uma metodologia descrita por Casagrande e Santos (2019). A solução que ficou em contato com o hidrogel foi diluída para leitura no espectrofotômetro. Em um balão volumétrico de 100 mL, adicionaram-se 400 μL de corante índigo carmim 0,01 mol L^{-1} , 98,35 μL da solução de cobre, que ficou em contato com o hidrogel, e completou-se o volume com tampão carbonato/bicarbonato pH 10 0,1 mol L^{-1} . As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 723 nm, em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

4.5.3 Determinação de íons Zn^{2+} por titulação de complexação

4.5.3.1 Preparo das soluções

Pesou-se cerca de 0,05 g de carbonato de cálcio, padrão primário, para preparar 50 mL de uma solução 0,01 mol L^{-1} . Solubilizou-se este sal com 1 mL de ácido clorídrico diluído. Em seguida, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume até o menisco.

Para o preparo de 500 mL de EDTA 0,01 mol L⁻¹, pesou-se cerca de 1,86 g deste sal. Em seguida, transferiu-se quantitativamente a amostra pesada para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume até o menisco.

4.5.3.2 Padronização da solução de EDTA

Para padronizar o EDTA empregou-se o carbonato de cálcio como padrão primário. Pipetou-se, com o auxílio de uma micropipeta, 5 mL da solução de CaCO₃ 0,01 mol L⁻¹ e transferiu-se este volume para um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, adicionou-se 2 mL da solução tampão pH 10 e cinco gotas da solução hidroalcoólica de negro de eriocromo T 0,5%. Titulou-se com a solução de EDTA até a mudança da cor lilás para azul puro.

4.5.3.3 Quantificação de íons Zn²⁺

A concentração de íons Zn²⁺ foi determinada por titulação de complexação. Este ensaio foi adaptado de uma metodologia descrita por Baccan et al. (1979). Em um erlenmeyer de 250 mL, adicionaram-se 1 mL da solução de ZnSO₄.7H₂O, que ficou em contato com o hidrogel, 50 mL de água destilada, 2 mL da solução tampão amônia/cloreto de amônio pH 10 e três gotas da solução hidroalcoólica do indicador negro de eriocromo T 0,5%. Em seguida, titulou-se a amostra com uma solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹. Esta etapa foi feita em triplicata.

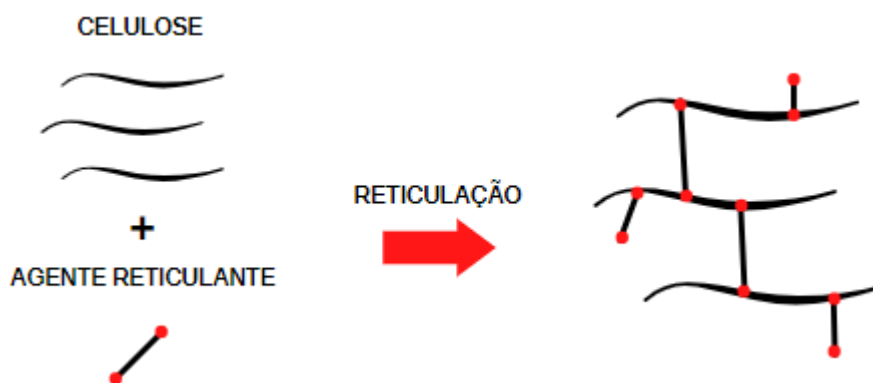
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS

A síntese dos hidrogéis ocorreu em duas etapas: i) solubilização da celulose e ii) reticulação do hidrogel. Na literatura, a celulose é descrita como um biomaterial insolúvel em água e em solventes orgânicos convencionais (DUARTE, 2014). Desse modo, empregou-se o sistema Cloreto de Lítio/Dimetilcetamida (LiCl/DMAc) na primeira etapa. Esse sistema mostrou-se capaz de dissolver a celulose, possivelmente pela interação do complexo LiCl/DMAc com grupos de hidroxila das ligações de hidrogênio intermoleculares desse biopolímero. Essa interação pode ter levado ao aumento da separação das cadeias de celulose (OLSSON; WESTMAN, 2012).

Estudos feitos por Rasia (2014) mostram que a reticulação química ocorre por meio da reação de esterificação. O esquema da reação de esterificação entre a celulose e o agente reticulante é ilustrada pela Figura 4. Essa estratégia permite a adição de grupos de ácido carboxílico livres na superfície da celulose que atuam como agentes quelantes. Além disso, as “pontas” soltas do ácido carboxílico livre também podem adsorver metais.

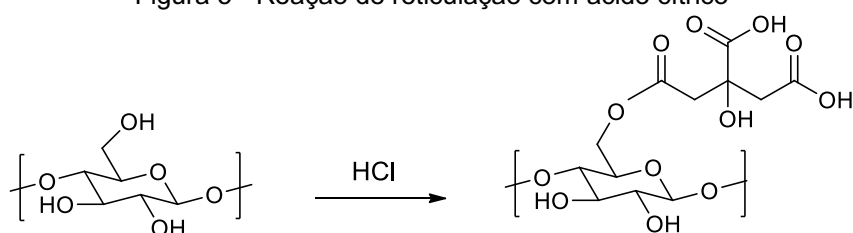
Figura 4 - Esquema ilustrativo da reação de esterificação entre a celulose e o agente reticulante



Fonte: Autoria própria (2021)

O ácido cítrico é descrito na literatura como um ótimo agente reticulante (DEMITRI et al., 2008). Em um estudo feito por Seidel et al. (2001), os autores avaliaram a influência de diferentes agentes reticulantes na estrutura de géis derivados de amido. Dentre os agentes reticulantes estudados, o ácido cítrico mostrou melhor eficiência em relação a estrutura das redes poliméricas. A reação de reticulação com ácido cítrico pode ser observada na Figura 5.

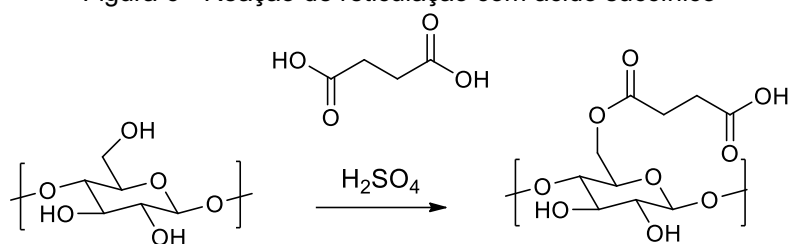
Figura 5 - Reação de reticulação com ácido cítrico



Fonte: Autoria própria (2021)

Poucos exemplos de utilização do ácido succínico como agente reticulante são relatados na literatura. Dacrory et al. (2018) sintetizaram hidrogéis de carboximetilcelulose utilizando ácidos maleico, succínico e cítrico como agentes reticulantes. Observa-se na Figura 6 a reação de reticulação com ácido succínico.

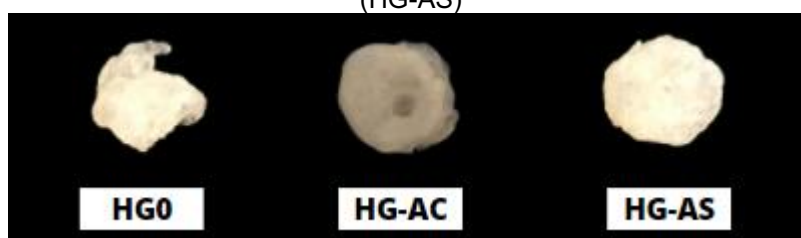
Figura 6 - Reação de reticulação com ácido succínico



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 7 observa-se os hidrogéis não reticulado (HG0) e reticulados com ácido cítrico (HG-AC) e ácido succínico (HG-AS). Visualmente, percebe-se que o HG0 apresenta forma irregular, enquanto o HG-AC e o HG-AS apresentam um formato definido. Seidel et al. (2001) relatam que os agentes reticulantes conferem ao hidrogel robustez. Desse modo, a maior robustez do HG-AC e HG-AS pode indicar que ocorreu o processo de reticulação.

Figura 7 - Hidrogéis não reticulado (HG0) e reticulados com ácido cítrico (HG-AC) e ácido succínico (HG-AS)



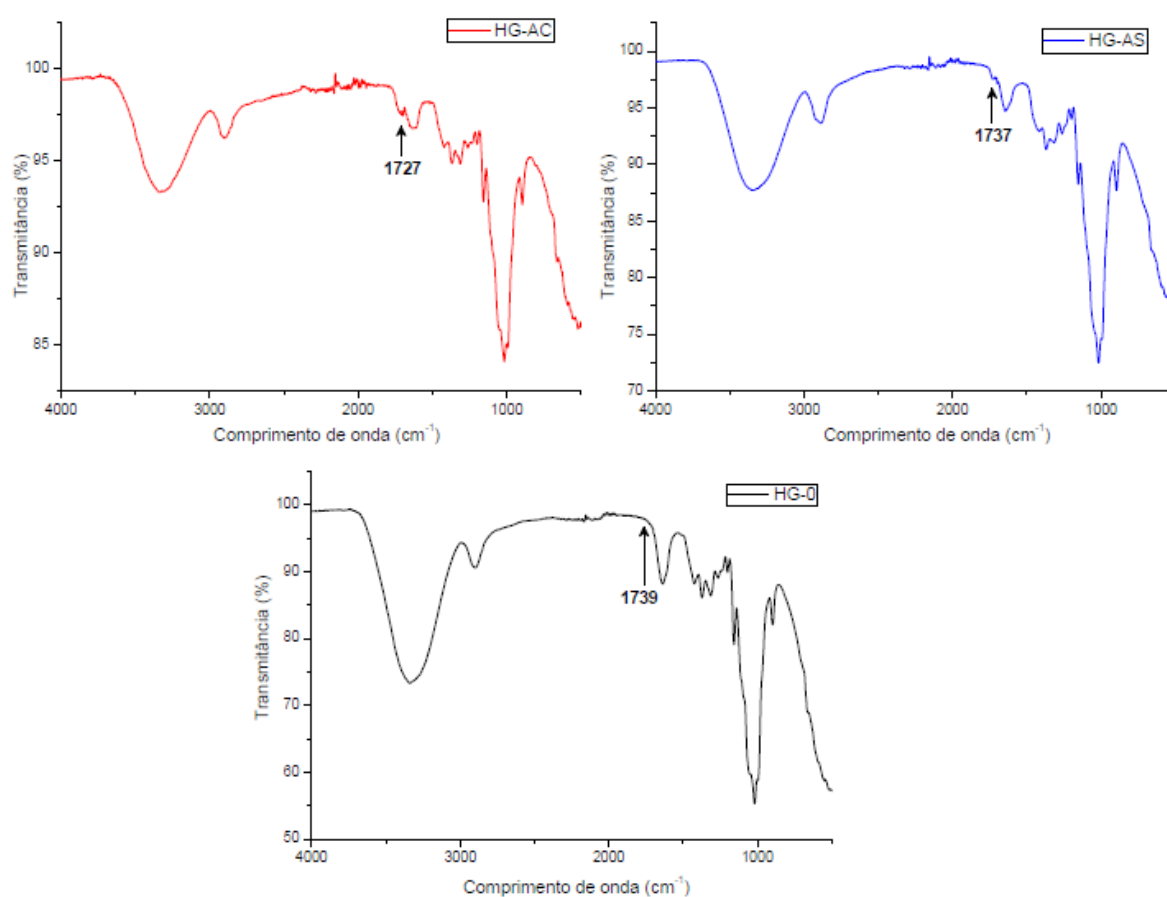
Fonte: Autoria própria (2021)

Após a síntese, os hidrogéis foram caracterizados por espectroscopia na região de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR).

5.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) foi utilizada para caracterizar os hidrogéis não reticulado (HG0) e reticulados com ácido cítrico (HG-AC) e com ácido succínico (HG-AS). Para confirmar a inserção dos grupos succínico/cítrico na celulose analisou-se os espectros obtidos por FTIR (Figura 8).

Figura 8 - Espectros obtidos por FTIR



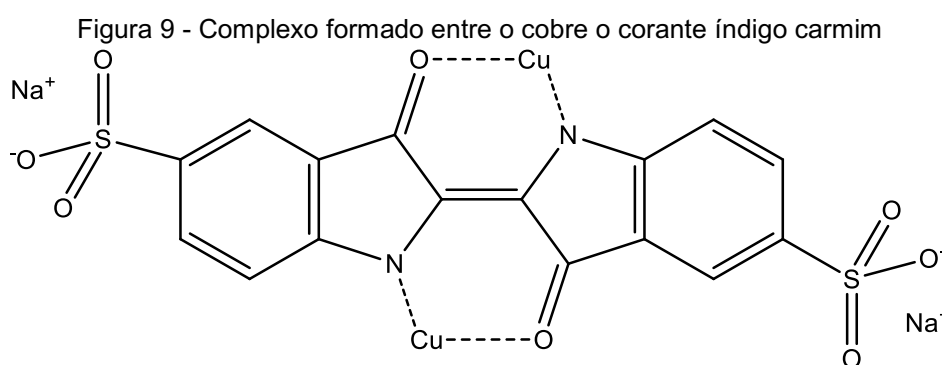
Fonte: Autoria própria (2021)

Comparando-se os três espectros, é possível analisar a ocorrência de bandas típicas de celulose em ambos casos. Em 3340 cm^{-1} , nota-se uma banda que indica a presença de grupos hidroxilas. A banda em 2900 cm^{-1} apresenta-se com baixa intensidade, indicando a presença de deformação axial de C-H típicas dos carbonos SP^3 do anel das unidades anidra de glicose da celulose. A presença de C-O é atribuída a

banda em 1031 cm^{-1} . No entanto, os espectros HG-AC (cor vermelha) e HG-AS (cor azul) apresentam bandas em 1727 e 1737 cm^{-1} , típicas do grupo carbonila de éster (C=O). Isto evidencia o sucesso da reação de esterificação.

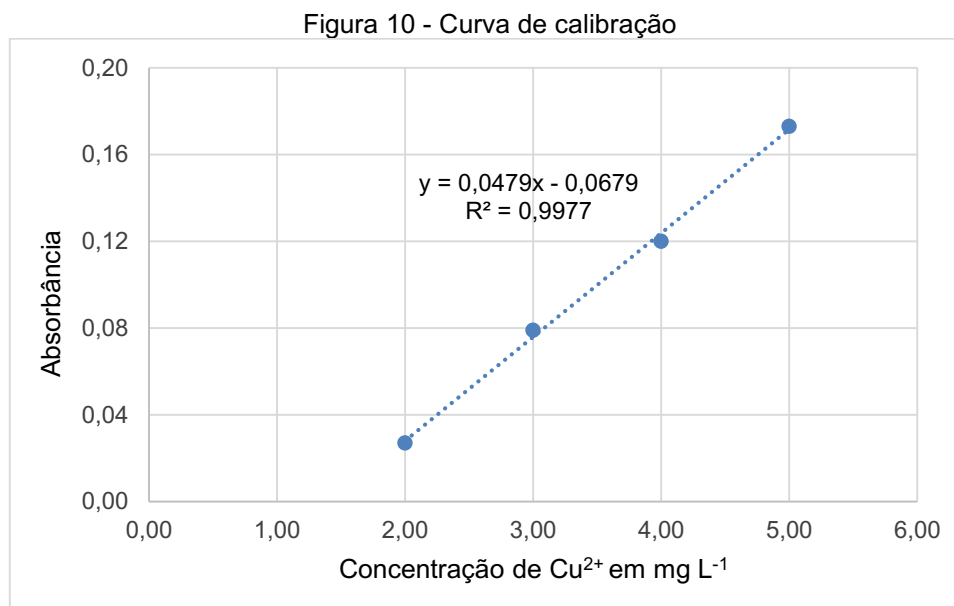
5.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Para quantificar os íons Cu^{2+} , empregou-se o corante índigo carmim para complexar este metal. Zaroni et al. (2010) relatam que a reação entre o cobre e o corante em meio alcalino resulta na formação de um complexo (Figura 9) de coloração azul que pode ser detectado por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis).



Fonte: Autoria própria (2021)

A fim de determinar a concentração de íons Cu^{2+} , construiu-se a curva de calibração e deduziu-se a equação da reta, conforme Figura 10. O ponto referente à concentração de 1 mg L^{-1} foi excluído, pois perdeu a linearidade em relação aos demais.



Fonte: Autoria própria (2021)

Após a obtenção da curva de calibração, fez-se as leituras da solução que ficou em contato com o hidrogel. As médias dos valores de absorvância lidas em 723 nm podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de absorvâncias obtidas para determinação de Cu²⁺

Solução	Absorvância	Desvio padrão
0	0,2230	0,0006
AC	0,2250	0,0006
AS	0,2020	0,0006

Nota: 0: Solução que ficou em contato com o hidrogel não reticulado; AC: Solução que ficou em contato com o hidrogel reticulado com ácido cítrico; AS: Solução que ficou em contato com o hidrogel reticulado com ácido succínico

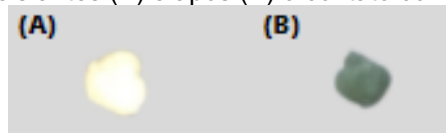
Fonte: Autoria própria (2021)

A partir dos valores de absorvância, calculou-se a concentração de íons Cu²⁺ após o tempo de contato com o hidrogel por meio da equação da reta obtida pela curva de calibração. Nos cálculos, considerou-se a diluição feita nas amostras antes da leitura.

Pelos valores de absorvância observados, acima de 0,202, percebe-se que existe um algum erro experimental, visto que os valores observados estão acima do esperado para solução inicial de cobre antes do contato com o hidrogel. Análise futura será refeita para se obter os valores de adsorção de cobre pelos hidrogéis.

Por outro lado, observa-se na Figura 11 que o hidrogel que ficou em contato com a solução de cobre ficou com coloração azul. Qualitativamente, isso indica que o material foi capaz de adsorver íons Cu^{2+} .

Figura 11 - Hidrogéis antes (A) e após (B) o contato com a solução de cobre



Fonte: A autoria própria (2021)

5.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Zn^{2+} POR TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

5.4.1 Padronização da solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Para padronização da solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ empregou-se o carbonato de cálcio como padrão primário. Inicialmente, a solução de carbonato de cálcio foi tamponada, devido à liberação de íons H^+ . Baccan et al. (1979) destacam que durante o processo de titulação são liberados íons H^+ , conforme Equação 2. Portanto, fez-se necessário o uso do tampão pH 10 para evitar uma variação no pH.



Nesta reação, o EDTA reagiu com o íon Ca^{2+} e formou-se um íon complexado. Sabe-se que qualquer complexo formado com EDTA e um íon metálico tem proporção de 1:1 independente da carga, conforme Equação 3.

$$n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{EDTA}} \quad (3)$$

Os dados obtidos na padronização do EDTA encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados obtidos na padronização do EDTA

Volume de CaCO_3 (L)	Volume gasto de EDTA (L)
0,005	0,0042
0,005	0,0049
0,005	0,0045

Fonte: A autoria própria (2021)

Realizadas as três titulações, a média encontrada para a molaridade da solução de EDTA foi $(0,0111 \pm 0,0008) \text{ mol L}^{-1}$. Para esta determinação, utilizou-se a Equação 4.

$$\mathcal{M}_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = \mathcal{M}_{\text{CaCO}_3} \times V_{\text{CaCO}_3} \quad (4)$$

5.4.2 Quantificação de íons Zn^{2+}

A quantificação de íons Zn^{2+} foi feita por titulação de complexação. Os resultados obtidos durante o ensaio encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados obtidos na determinação de íons Zn^{2+} por titulação de complexação

Solução	Volume gasto de EDTA (L)		
	V ₁	V ₂	V ₃
0	0,0163	0,0155	0,0146
AC	0,0126	0,0137	0,0141
AS	0,0124	0,0139	0,0145

Nota: 0: Solução que ficou em contato com o hidrogel não reticulado; AC: Solução que ficou em contato com o hidrogel reticulado com ácido cítrico; AS: Solução que ficou em contato com o hidrogel reticulado com ácido succínico

Fonte: Autoria própria (2021)

A partir da média desses dados, calculou-se o número de mols de Zn^{2+} na solução após o tempo de contato com o hidrogel. Em seguida, calculou-se a concentração em $mg L^{-1}$. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração em $mg L^{-1}$ de íons Zn^{2+} nas soluções que ficaram em contato com os hidrogéis

Solução	Concentração ($mg L^{-1}$)
0	0,56
AC	0,48
AS	0,49

Fonte: Autoria própria (2021)

Nesta análise, observou-se que os valores de concentração de íons Zn^{2+} em solução também estavam acima do esperado para solução inicialmente utilizada, indicando algum erro experimental. Por outro lado, nota-se, em valores relativos, uma diminuição da concentração de Zn^{2+} em solução quando em contato com os hidrogéis modificados, indicando sucesso dos grupos ácido carboxílico na remoção destes metais em solução. Futuramente, esta análise será realizada novamente para se obter os valores absolutos e poder se fazer afirmações sobre a qualidade destes materiais quanto sua capacidade de adsorção de metais.

6 CONCLUSÕES

Observou-se em relação ao objetivo principal do trabalho que os hidrogéis mostraram-se capazes de adsorver íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , de modo qualitativo. No entanto, fez-se uma comparação relativa entre os hidrogéis não reticulado e reticulados, visto que houve um erro experimental nas análises. Para adsorção de cobre, observou-se, visualmente, a retenção de cobre pelos hidrogéis. Em relação à remoção de zinco, observou-se um indicio de aumento de adsorção para os hidrogéis modificados.

A metodologia mais relatada na literatura para análise de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} é a espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS). Dificuldades relacionadas ao acesso a equipamentos de laboratórios devido as restrições da pandemia de COVID-19 impossibilitaram a repetição exaustiva de todas metodologias descritas neste trabalho. Além disso, o equipamento de FAAS se avariou no início das análises deste trabalho. Portanto, buscou-se metodologias alternativas para a determinação desses íons metálicos, que no momento não se mostraram eficientes ou necessitam ser reavaliadas.

Como sugestões futuras, recomenda-se:

1. Determinar os metais por espectroscopia de absorção atômica com chama;
2. Avaliar a remoção dos metais em diferentes concentrações;
3. Avaliar a remoção de metais em água residuária industrial real;
4. Avaliar a influência do tempo na remoção de metais; e
5. Avaliar a influência do pH na remoção de metais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAM, M.; TANAKA, A.; ALLINSON, G.; LAURENSEN, L.; STAGNITTI, F.; SNOW, E. A comparison of trace element concentrations in cultured and wild carp (*Cyprinus carpio*) of Lake Kasumigaura, Japan. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 53, n. 3, p. 348-354, nov. 2002.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1995.

ALMEIDA NETO, A. F. de. **Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo**. 2007. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.004: Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LIMPEZA PÚBLICA (ABPL). Chorume: impactos e tratamentos. **Revista Limpeza Pública**, v. n.89, p. 1-64, 2014.

AUOADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. **Hidrogéis biodegradáveis: Uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas**. EMBRAPA: São Carlos, 2009.

AUSTRALIAN AND NEW ZEALAND ENVIRONMENT AND CONSERVATION COUNCIL (ANZECC) AND AGRICULTURE AND RESOURCE MANAGEMENT COUNCIL OF AUSTRALIA AND NEW ZEALAND (ARMCANZ). **Australian and New Zealand Guidelines for fresh and marine water quality**. 2010. Disponível em: <https://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/resources/previous-guidelines/anzecc-armcanz-2000>. Acesso em: 01 mai. 2021.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, feb. 2003.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. de; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blücher e Universidade Estadual de Campinas, 1979.

BARAKAT, M. A.; SAHINER, N. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueous environment. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 955-961, sep. 2008.

BARBOSA, T. H. **Remoção de metais pesados de efluente de galvanoplastia por meio de precipitação e membranas líquidas emulsionadas**. 2019. 56p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

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

BORTOLUZ, J. **Extração, caracterização e utilização da lignina de *Pinus elliotii* na remoção de íons Zn^{+2}** . 2017. 66f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União: Brasília, 2011.

CASAGRANDA, A.; SANTOS, J. V. dos. **Determinação dos níveis de cobre (II) e análises físico-químicas em amostras de cachaça comercializadas na região oeste de Santa Catarina**. 2019. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Alimentos), Instituto Federal de Santa Catarina, São Miguel do Oeste, 2019.

CATÃO, A. J. L.; SIGNINI, R. Avaliação da adsorção de cobre (II) em esferas de quitosana e quitosana reticulada. **Revista Processos Químicos**, v. 7, n. 14, p. 47-55, jul. 2013.

CHEN, X.; ZHOU, S.; ZHANG, L.; YOU, T.; XU, F. Adsorption of heavy metals of grapheme oxide/cellulose hydrogel prepared from NaOH/Urea aqueous solution. **Materials**, v. 9, n. 7, p. 582, jul. 2016.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Ficha de informação toxicológica – Cobre**. São Paulo: CETESB, 2012. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Ficha de informação toxicológica – Zinco**. São Paulo: CETESB, 2012. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2019/06/Zinco.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2021.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. USA: Lewis Publishers, 1999.

COUTO, V. **Aplicação de membranas para recuperação de água residual industrial produzida em máquina de hidrocorte**. 2017. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Nucleares) – Instituto de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro, 2017.

DACRORY, S.; ABOU-YOUSEF, H.; ABOU-ZEID, R. E.; KAMEL, S.; ABDEL-AZIZ, M. S.; ELBADRY, M. et al Preparation and characterization of eco-friendly carboxymethyl cellulose antimicrobial nanocomposite hydrogels. **Journal of Renewable Materials**, v. 6. n. 5, p. 536–547, 2018.

DEMITRI, C.; DEL SOLE, R.; SCALERA, F.; SANNINO, A.; VASAPOLLO, G.; MAFFEZZOLI, A.; AMBROSIO, L.; NICOLAIS, L. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. **J. Appl. Pol. Sci.**, v. 110, p. 2453-2460, 2008.

DORNFELD, C. B. **Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP)**. 2002. 211f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

DUARTE, H. M. M. **Desenvolvimento e caracterização de solventes aquosos para a dissolução de celulose: reologia e comportamento de fase**. 2014. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) - Universidade de Algarve, Faro, 2014.

ELLINGSEN, D. G.; HORN, N.; AASETH, J. Copper. In: NORDBERG, G.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FIRBERG, L. T. **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. London: Elsevier, 2007.

ESSAWY, H.A.; IBRAHIM, H.S. Synthesis and characterisation of (pilyvinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery heavy metal ions from wastewater. **Reactive & Functional Polymers**, v. 61, n. 421, 2004.

FAN, L.; TAN, C.; WANG, L.; PAN, X.; CAO, M.; WEN, F.; XIE, W.; NIE, M. Preparation, characterization and the effect of carboxymethylated chitosan–cellulose derivatives hydrogels on wound healing. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 128, n. 5, p. 2789-2796, aug. 2012.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbentes – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5043-5053, mar. 2010.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE (FEEMA). **Poluição hídrica da Baía de Guanabara por metais pesados cromo e zinco**. Rio de Janeiro, 1992.

GARBIN, R.; BOGUSZ-JUNIOR, S.; MONTANO, M. A. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Cienc. Rural**, v. 35, n. 6, p. 1436-1440, dez. 2005.

GELAIN, L.; ANTUNES, M.; CRESPO, J.S.; GIOVANELA, M. Removal of zinc (II) from aqueous solutions using an eco-friendly biosorbent originating from the winery industry. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 14, p. 2212-2220, 2014.

GIL, M. H.; FERREIRA, P. Polissacarídeos como biomateriais. **Boletim Sociedade Portuguesa de Química**, v. 100, p. 72-74, 2006.

GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B. Analytical applications of living organisms for preconcentration of trace metals and their speciation. **Crit. Ver. Anal. Chem.**, v. 31, n. 3, p. 175-189, jul. 2001.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Q. Adsorption of metal ions on lignin. **J. Hazard. Mater.**, v. 151, n. 1, p. 134-142, feb. 2008.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAWKES, S. J. What is a heavy metal? **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 1374, 1997.

HOKKANEN, S.; REPO, E.; SILLANPÄÄ, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 40-47, may. 2013.

HWANG, D.C.; DAMODARAN, S. Metal-chelating properties and biodegradability of an ethylenediaminetetraacetic acid dianhydride modified soy protein hydrogel. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 64, p. 891-901, 1997.

IRYANI, D. A.; RISTHY, N. M.; RESAGIAN, D. A.; YUWONO, S. D.; HASANUDIN, U. Preparation and evaluation adsorption capacity of cellulose xanthate of sugarcane bagasse for removal heavy metal ion from aqueous solutions. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 65, n. 1, 2017.

JANG, S. H.; JEONG, Y. G.; MIN, B. G.; LYOO, W. S.; LEE, S. C. Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2-3, p. 294-299, nov. 2008.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JIN, L.; BAI, R. Mechanisms of lead adsorption on chitosan/pva hydrogel beads. **Langmuir**, v. 18, p. 9765-9770, 2002.

JUANG, R.; SHAO, H. Effect of pH on competitive adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) from water onto chitosan beads. **Adsorption**, v. 8, n. 1, p. 71-78, jan. 2002.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Florida: CRC Press, 2010.

KARIM, Z.; MATHEW, A. P.; KOKOL, V.; WEI, J.; GRAHN, M. High-flux affinity membranes based on cellulose nanocomposites for removal of heavy metal ions from industrial effluents. **RSC Advances**, v. 6, n. 25, p. 20644-20653, feb. 2016.

KARNITZ-JÚNIOR, O.; GURGEL, L. V. A.; DE MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; GIL, R. P. de F.; GIL, L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1291–1297, 2007.

KOEDRITH, P.; SEO, Y. R. Advances in carcinogenic metal toxicity and potential molecular markers. **Internacional Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 12, p. 9576-9595, 2011.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. de; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LANDNER, L.; REUTHER, R. **Metals in society and in the environment: A critical review of current knowledge on fluxes, speciation, bioavailability and risk for adverse effects of copper, chromium, nickel and zinc**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004.

LEWIS, R. J. **Hawley's Condensed Chemical Dictionary**. 12. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993.

LI, D. Evaluation of ionic liquids as direct solvents for the manufacturing of novel products from cellulose. **Master of Science Thesis**, p. 50, 2010.

MADAENI, S. S. The application of membrane technology for water disinfection. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 301–308, 1999.

MAITY, J.; RAY, S. K. Competitive removal of Cu(II) and Cd(II) from water using a bio-composite hydrogel. **J. Phys. Chem. B.**, v. 121, n. 48, 2017.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**. São Paulo: Prodquímica, 1994.

MARDER, L. **Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria**. 2007. 159 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Membranas, Eletroquímica e Meio Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MERIAN, E.; ANKE, M.; IHNAT, M.; STOEPLER, M. **Metals and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance**. 2. ed. New York: Wiley VCH, 2004.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MOURA, M. C. P. de A. **Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos**. 2001. 203 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). **Drinking Water and Health**. Washington, DC: The National Academies Press, 1977.

OLIVEIRA, S. C. de; WAGNER, C.; HERMAN, E. da C.; ROSA, R. B. da; PERTILLE, D. C.; VIVIAN, F. T. Avaliação toxicológica dos efeitos do cobre na espécie *Carassius auratus*. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 7, n. 2, p.260, 2018.

OLSSON, C.; WESTMAN, G. Direct dissolution of cellulose: Background, means and applications. In: GODBOUT, L.; VAN DE VEM, T. G. M. **Cellulose – Fundamental Aspects**. Croatia: Intech, 2012.

PASSOS, C. J.; MERGLER, D.; LEMIRE, M.; FILLION, M.; GUIMARÃES, J. R. Fish consumption and bioindicators of inorganic mercury exposure. **Science of the Total Environment**, v. 373, n. 1, p. 68-76, feb. 2007.

PATNAIK, P. **Handbook of inorganic chemicals**. New York: McGraw-Hill, 2012.
PENG, X. W.; ZHONG, L. X.; REN, J. L.; SUN, R. C. Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich hemicelluloses-based hydrogel. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 15, p. 3909–3916, 2012.

PEPPAS, N. A.; BURES, P., LEOBANDUNG, W.; ICHIKAWA, H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 50, n. 1, p. 27-46, jul. 2000.

PEPPAS, N. A.; KHARE, A. R. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 11, n.1-2 p.1-35, jul-aug. 1993.

PEREIRA NETO, A.; BRETZ, J. de S.; MAGALHÃES, F. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 3, p. 263-270, set. 2008.

QUEISSADA, D. D.; SILVA, F. T. da; PAIVA, T. C. B. de. Tratamentos integrados em efluente metal-mecânico: precipitação química e biotratamento em reator do tipo *air-lift*. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 16, n. 12, p. 181-188, abr./jun. 2011.

RASIA, G. M. **Síntese e funcionalização de hidrogéis de poli (álcool vinílico)**. 2014. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

REINFELDER, J. R.; FISHER, N. S.; LUOMA, S. N.; NICHOLS, J. W.; WANG, W. X. Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach. **Sci. Total Environ.**, v. 219, n. 2–3, p. 117–135, 1998.

RENDÓN-VILLALOBOS, R.; ORTÍZ-SÁNCHEZ, A.; TOVAR-SÁNCHEZ, E.; FLORES-HUICOCHEA, E. The role of biopolymers in obtaining environmentally friendly materials. In: POLETTO, M. **Composites from renewable and sustainable materials**. Croatia: InTech, 2016.

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**. 2008. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RICCI, B. C. **Avaliação do uso de processos de separação por membranas na remoção de metais, recuperação de ácido sulfúrico e na geração de água de reuso a partir de efluente de indústria de mineração de ouro**. 2015. 121f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANDSTEAD, H. H.; AU, W. Zinc. In: NORDBERG, G.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FIRBERG, L. T. **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. London: Elsevier, 2007.

SANTONA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 324-329, 2006.

SEIDEL, C.; KULICKE, W. M.; HEB, C.; HARTMANN, B.; LECHNER, M. D.; LAZIK, W. Influence of the cross-linking agent on the gel structure of starch derivatives. **Starch**, v. 53, p. 305-310, 2001.

SEILER, H. G.; SIGEL, H.; SIGEL, A. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988.

SENNA, A. M. **Síntese, caracterização e aplicação de hidrogel derivado de acetato de celulose e etilenodiaminotetracético (EDTA) como substrato de liberação controlada de fertilizantes NPK e retenção de água em solo**. 2015. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

SHALLA, A. G.; YASEEN, Z.; BHAT, M. A.; RANGREEZ, T. A.; MASWAL, M. Recent review for removal of metal ions by hydrogels. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 1, p. 89-100, aug. 2018.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C.; PATLOLLA, A.; SUTTON, D. Heavy metals toxicity and the environment. **Experientia supplementum**, v. 101, p. 133-164, 2012.

TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. **Waste Management**, v. 21, n. 7, p. 637-642, feb. 2001.

TORRES, J.; FARIA, E. A.; PRADO, A. Thermodynamic studies of the interaction at solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 239-243, feb. 2006.

TRIVUNAC, K.; SEKULIC, Z.; STEVANOVIC, S. Zinc removal from wastewater by complexation-microfiltration process. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 77, n. 11, jan. 2012.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009. 84 f. Tese (Doutorado de Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

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

WANG, J.; LIU, F.; WEI, J. Enhanced adsorption properties of interpenetrating polymer network hydrogels for heavy metal ion removal. **Polymer Bulletin**, v. 67, n. 1709, jul. 2011.

XIAO, R.; LIU, K.; BAI, L.; MINAKATA, D.; SEO, Y.; GOKTAS, R. K.; DIONYSIOU, D. D.; TANG, C. J.; WEI, Z.; SIPINNEY, R. Inactivation of pathogenic microorganisms by sulfate radical: Present and future. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p. 222-232, 2019.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, jul. 2014.

ZAMARRIPA-CERÓN, J. L.; GARCÍA-CRUZ, J. C.; MARTÍNEZ-ARELLANO, A. C.; CASTRO-GUERRERO, C. F.; ÁNGELES-SAN MARTÍN, M. E.; MORALES-CEPEDA, A. B. Heavy metal removal using hydroxypropyl cellulose and polyacrylamide gels, kinetical study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 15, p. 43285, 2016.

ZANONI, T. B.; CARDOSO, A. A.; ZANONI, M. V. B.; FERREIRA, A. A. P. Exploratory study on sequestration of some essential metals by indigo carmine food dye. **Braz. J. Pharm. Sci.**, v. 46, n. 4, p. 723-730, dec. 2010.

ZEIKUS, J.G.; JAIN, M.K.; ELANKOVAN, P. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 51, n. 5, p. 545-552, 1999.

ZHAO, L., MITOMO, H. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto chitosan entrapped CM-cellulosehydrogels synthesized by irradiation. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 110, p.1388–1395, 2008.