



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

PAULA PAULINO SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS PARA
ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES**

Londrina
2024

PAULA PAULINO SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS PARA
ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho.

Londrina
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

S586s Silva, Paula .
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES / Paula Silva. - Londrina, 2024.
131 f. : il.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.
Inclui bibliografia.

1. Polissacarídeos - Tese. 2. Processos de Sorção - Tese. 3. Materiais Poluentes - Tese. I. Maria de Carvalho, Gizilene . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

PAULA PAULINO SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profª. Dra. Diana Nara Ribeiro de Sousa
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar Campus
Sorocaba.

Profª. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes
Universidade Estadual de Maringá - UEM.

Londrina
2024

À minha família e a todos que participaram
dessa etapa e contribuíram para esta realização.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha orientadora Gizilene Maria de Carvalho, por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa e por todo apoio e orientação acadêmica durante o doutorado.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro para realização desta pesquisa e as agências de fomento CNPQ e Fundação Araucária. Agradeço aos professores integrantes (titulares e suplentes) da banca de avaliação de defesa, por aceitarem o convite e por contribuírem com suas experiências profissionais.

Aos laboratórios multiusuários da PROPPG- Laboratório de Espectroscopia (ESPEC), Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) e Laboratório de Análises por Raio X (LARX) na Universidade Estadual de Londrina (UEL). Aos laboratórios do programa de pós-graduação em química da UEL em especial ao Laboratório de Química e Prebiótica (LQP), pelas análises realizadas.

Agradeço à Deus pela vida, coragem e força perante todas as dificuldades encontradas durante esta trajetória. À minha família pelo apoio incondicional, amor e dedicação, em especial a minha mãe Luciana do Carmo Paulino, pelo exemplo e motivação. Agradeço aos meus familiares (meu avô e tios maternos) pelo apoio emocional. Sou imensamente grata por terem vocês em minha vida!

Agradeço imensamente aos colegas de pesquisa do grupo GPOL, Mariana Góes, Juliano Brisola, Gabriela de Paula e Francislara Tonholi, o qual fiz parte durante os últimos anos, pelo apoio diário, compartilhando seus conhecimentos e tornando o trabalho no laboratório mais agradável. Gostaria de agradecer especialmente ao Vinicius Augusto de Melo Gomes por sua dedicação, paciência e companheirismo ao longo de nossas atividades de pesquisa. Vocês tiveram um papel muito importante na realização deste trabalho!

Gostaria de expressar minha mais sincera gratidão a um casal de amigos muito especial, Carol e Maicon que ao longo desta trajetória tornaram parte da minha família. As minhas amigas e companheiras de residência, Beatriz Caetano Benuto e Francislara Tonholi. Vocês são pessoas excepcionais que, com imensa paciência e carinho, me auxiliaram em cada desafio superado ao longo desta caminhada. O apoio, o companheirismo e a empatia que demonstraram tornaram tudo mais leve e significativo. Considero-as verdadeiras irmãs de coração.

Gostaria de agradecer, também, a todas as amigas que construí ao longo do doutorado e

que foram fundamentais para o meu crescimento. Desde um auxílio em itens/análises para pesquisa até aos almoços de domingo, vocês sempre estiveram presentes. Minha profunda gratidão a Érica Signori, Fabrício Bruneli, Luciane Effting, Maria Almeida, Milena Prado, Rafael Beluce e Thiago Dias.

SILVA, PAULA PAULINO. **Síntese e caracterização de hidrogéis para adsorção de contaminantes**. 2024. Tese de doutorado (Pós-Graduação em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

A crescente preocupação com a poluição hídrica, primariamente causada por atividades industriais, apresenta desafios significativos. Agentes poluentes como corantes e metais tóxicos, frequentes em águas residuais, requerem tratamento adequado para evitar danos ambientais e a saúde pública. O desenvolvimento de materiais com eficiência na purificação/recuperação desses recursos, oferecendo uma alternativa ambientalmente amigável, é fundamental. Neste trabalho, hidrogéis de celulose (CEL) e alginato (AL), carboximetilcelulose (CMC) e alginato (AL), com e sem epiclolidrina (ECH) utilizando o cloreto de cálcio 1% (m/v) como solução coletora foram produzidos por extrusão/solidificação e caracterizados para aplicação na remoção de contaminantes em meio aquoso. Os hidrogéis CEL/AL e CMC/AL, na proporção 50/50 (m/m) e CEL/AL+ECH e CMC/AL+ECH, também na proporção 50/50 (m/m), foram caracterizados por técnicas como: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), porosidade por Fisissorção de Nitrogênio por Brunauer-Emmett-Teller, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX). Observou-se que os hidrogéis CEL/AL e CEL/AL+ECH, apresentam uma morfologia esférica irregular, enquanto os hidrogéis CMC/AL e CMC/AL+ECH exibem uma superfície mais compacta. A reticulação com ECH trouxe para os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 menor perda de massa durante o intumescimento, maior índice de intumescimento (I%) e propriedades amorfas comparado aos hidrogéis sem ECH. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) descreve melhor a velocidade de adsorção do corante MB e dos íons Cd (II) para o hidrogel de CMC/AL 50/50 e corante MB para o hidrogel de CEL/AL 50/50. Na adsorção dos íons Cd (II) para o hidrogel de CEL/AL 50/50 o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PFO) ajustou-se melhor. Os hidrogéis reticulados com ECH na adsorção de íons Cd (II) e Ni (II) foi melhor representado pelo modelo de PSO. A baixa eficiência de dessorção dos íons Cd (II) e Ni (II) (< 50%) nos hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 indicou que a quimiossorção é predominante no processo de adsorção. Ambos os hidrogéis, com e sem reticulação, demonstraram eficiência satisfatória acima de 50% na remoção dos contaminantes estudados, sugerindo seu potencial como adsorventes renováveis para corantes catiônicos e íons metálicos potencialmente tóxicos em meios aquosos.

Palavras-chave: Hidrogéis; Polissacarídeos; Biopolímeros; Adsorção.

ABSTRACT

SILVA, PAULA PAULINO. Synthesis and characterization of hydrogels for contaminant adsorption. 2024. Doctoral thesis (Postgraduate in Chemistry) – Center for Exact Sciences, State University of Londrina, Londrina, 2024.

The growing concern about water pollution, primarily caused by industrial activities, presents significant challenges. Pollutants such as dyes and toxic metals, frequently found in wastewater, require adequate treatment to avoid environmental damage and public health. The development of materials that efficiently purify/recover these resources, offering an environmentally friendly alternative, is essential. In this work, cellulose (CEL) and alginate (AL) hydrogels, carboxymethyl cellulose (CMC) and alginate (AL), with and without epichlorohydrin (ECH) using 1% (w/v) calcium chloride as a collecting solution were produced by extrusion/solidification and characterized for application in the removal of contaminants in aqueous media. The CEL/AL and CMC/AL hydrogels, in the proportion 50/50 (m/m) and CEL/AL+ECH and CMC/AL+ECH, also in the proportion 50/50 (m/m), were characterized by techniques such as: Fourier transform infrared spectroscopy in attenuated total reflection mode (FTIR-ATR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), porosity by Nitrogen Physisorption by Brunauer-Emmett-Teller, Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD). It was observed that the CEL/AL and CEL/AL+ECH hydrogels present an irregular spherical morphology, while the CMC/AL and CMC/AL+ECH hydrogels exhibit a more compact surface. Crosslinking with ECH brought to the CEL/AL+ECH 50/50 and CMC/AL+ECH 50/50 hydrogels a lower mass loss during swelling, a higher swelling index ($I\%$) and amorphous properties compared to the hydrogels without ECH. The pseudo-second-order (PSO) kinetic model better describes the adsorption rate of the MB dye and Cd (II) ions for the CMC/AL 50/50 hydrogel and MB dye for the CEL/AL 50/50 hydrogel. In the adsorption of Cd (II) ions to the CEL/AL 50/50 hydrogel, the pseudo-first-order (PFO) kinetic model fitted better. The hydrogels crosslinked with ECH in the adsorption of Cd (II) and Ni (II) ions were better represented by the PSO model. The low desorption efficiency of Cd (II) and Ni (II) ions (<50%) in the CEL/AL+ECH 50/50 and CMC/AL+ECH 50/50 hydrogels indicated that chemisorption is predominant in the adsorption process. Both hydrogels, with and without crosslinking, demonstrated satisfactory efficiency above 50% in the removal of the studied contaminants, suggesting their potential as renewable adsorbents for cationic dyes and potentially toxic metal ions in aqueous media.

Key-words: Hydrogels; Polysaccharides; Biopolymers; Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura de um hidrogel químico e físico.	7
Figura 2. Reação de reticulação de um polissacarídeo com epícloridrina (ECH) em solução aquosa de hidróxido de sódio.	7
Figura 3. Molécula de alginato de sódio.	8
Figura 4. Redes de alginatos com blocos M e G, apresentando estruturas tipo “caixa de ovo”.	9
Figura 5. Representação estrutural da molécula de celulose.	10
Figura 6. Estrutura química da carboximetilcelulose.	11
Figura 7. Estrutura do Azul de Metileno (MB).	14
Figura 8. Esquema geral de síntese dos hidrogéis em esferas.	24
Figura 9. Índice de intumescimento (I %) dos hidrogéis de CEL/AL 50/50, 60/40 e 75/25 em CaCl_2 (5%) e CaCl_2 (2%) + H_2SO_4 (5%) (25 °C).	38
Figura 10. Índice de intumescimento (I %) dos hidrogéis de (a) CEL/AL e (b) CMC/AL em diferentes concentrações de solução CaCl_2 (1,2,3 e 5%) 25°C.	39
Figura 11. Espectros de infravermelho (a) Celulose, alginato e hidrogéis de CEL/AL e (b) CMC, alginato e hidrogéis de CMC/AL.	41
Figura 12. Esquema de interação íon Ca (II) com a molécula de alginato.	44
Figura 13. Esquema proposto de reação/interação para formação de (a) hidrogel de CEL/AL e (b) hidrogel de CMC/AL.	44
Figura 14. Curvas obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para (a) Celulose, alginato e hidrogéis de CEL/AL e (b) CMC, alginato e hidrogéis de CMC/AL.	46
Figura 15. Imagens de MEV obtidas para (a) CEL/AL 50/50 (b) CMC/AL 50/50.	47
Figura 16. Difratoograma de Raios X para (a) Celulose, alginato e hidrogel CEL/AL 50/50 e (b) CMC, alginato e hidrogel de CMC/AL.50/50.	50
Figura 17. Eficiência de remoção (%) em relação ao tempo a 25 °C para: (a) corante MB 25mg.L^{-1} (5 a 480 min) 0,05 g de CEL/AL 50/50 (a) e CMC/AL 50/50 (b), pH natural da solução (\cong pH 8) e pH final da solução 9,0-10,0. Íons Cd (II) 10mg.L^{-1} (5 a 180 min), 0,5g de CEL/AL 50/50 (c) e 0,4 g de CMC/AL 50/50 (d), pH natural da solução (pH \cong 5,9) e pH final da solução 9,0-10,0.	52
Figura 18. Modelos cinéticos não lineares de PFO, PSO a 25 °C para: corante MB 25mg.L^{-1} (5 a 480 min), 0,05 g de (a) CEL/AL 50/50 e (b) CMC/AL 50/50, pH natural da solução (pH \cong 8) e pH final da solução 9,0-10,0. Íons Cd (II) 10mg.L^{-1} (5 a 180 min), 0,5g de (c) CEL/AL 50/50 e 0,4 g de (d) CMC/AL 50/50, pH natural da solução (pH \cong 5,9) e pH final da solução 9,0-10,0.	54

Figura 19. Modelo de DF a 25 °C para: corante MB 25mg.L ⁻¹ (5 a 480 min), 0,05 g de (a) CEL/AL 50/50 e (b) CMC/AL 50/50, pH natural da solução ≅ pH 8,0 e pH final da solução 9,0-10,0. Íons Cd (II) 10 mg.L ⁻¹ (5 a 180 min), 0,5g de (c) CEL/AL 50/50 e 0,4 g de (d) CMC/AL 50/50, pH natural da solução pH ≅ 5,9 e pH final da solução 9,0-10,0.	55
Figura 20. Eficiência de remoção (%) em oito horas a 25°C em diferentes concentrações de (a) corante MB (5 a 30 mg L ⁻¹), 0,05g dos hidrogéis, pH natural da solução ≅ pH 8,0 e pH final da solução 9,0-10,0; (b) Íons Cd (II) (5 a 50 mg L ⁻¹) 0,5 g de CEL/AL 50/50 e 0,4 g de CMC/AL 50/50, pH natural da solução ≅ 5,9 e pH final da solução 9,0-10,0.	56
Figura 21. Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para corante MB (5-30 mg L ⁻¹) usando 0,05 g de hidrogel, pH inicial ≅ 8 e pH final 9,0-10,0 a 25°C: (a) CEL/AL 50/50, (b) CMC/AL 50/50 e modelo linear de DR para (c) CEL/AL 50/50 e (d) CMC/AL 50/50. Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para Íons Cd (II) (5-50 mg L ⁻¹) usando 0,5 g de CEL/AL 50/50 e 0,4 g de CMC/AL 50/50, pH inicial ≅ 5,9 e pH final 9,0-10,0: (e) CEL/AL 50/50, (f) CMC/AL 50/50 e modelo linear de DR para (g) CEL/AL 50/50 e (h) CMC/AL 50/50.	57
Figura 22. Índice de intumescimento (I %) dos hidrogéis de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e CEL/AL 50/50 (b) CMC/AL+ECH 50/50 e CMC/AL 50/50 em diferentes tempos a 25 °C.....	75
Figura 23. Espectros de infravermelho (a) Celulose, alginato e hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC, alginato e hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50.....	77
Figura 24. Esquema proposto de reação para formação de (a) hidrogel de CEL/AL+ECH e (b) hidrogel de CMC/AL+ECH.	80
Figura 25. Curvas obtidas de DSC para (a) Celulose, alginato e hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 (b) CMC, alginato e hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50.....	82
Figura 26. Imagens de MEV dos hidrogéis com seus respectivos aumentos e cortes transversais: (a) Imagens da superfície do corte transversal de CEL/AL+ECH 50/50 (b) Imagens da superfície do hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 (c) Imagens da superfície do corte transversal de CMC/AL+ECH 50/50 (d) Imagens da superfície do hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50.	83
Figura 27. Difratoograma de Raios X para (a) Celulose, alginato e hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC, alginato e hidrogel de CMC/AL+ECH.50/50.....	86
Figura 28. Eficiência de remoção (ER%) dos íons Cd (II) 0,09 mmol.L ⁻¹ em diferentes tempos, 0,4 g de hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, pH inicial natural da solução ≅ pH 5,9 e pH final da solução pH 8,0-9 a 25°C para os hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 (a). ER% dos íons Ni (II) 0,09 mmol.L ⁻¹ em diferentes tempos, 0,5 g de hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução (≅ pH 6,0) e pH	

final entre 8,0 e 9,0, a 25 °C para os hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 (b).....89

Figura 29. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem não linear para sorção de íons metálicos em diferentes tempos a 25 °C. Íons Cd (II) 0,09 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução (≅ pH 5,9) e pH final da solução 8,0-9,0 a 25°C. Íons Ni (II) 0,09 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (c) CEL/AL+ECH 50/50 e (d) CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução (pH ≅ 6,0) e pH final da solução 8,0-9,0 a 25°C.90

Figura 30. Modelo de DF a 25 °C para: Íons Cd (II) 0,09 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução (≅ pH 5,9) e pH final da solução 8,0-9,0 a 25°C. Íons Ni (II) 0,09 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (c) CEL/AL+ECH 50/50 e (d) CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução (≅ pH 6,0) e pH final da solução 8,0-9,0 a 25°C.91

Figura 31. Eficiência de remoção (ER%) a temperatura ambiente (≅ 25°C). em diferentes concentrações de: Íons Cd (II) 0,044 a 0,445 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50 em 180 min com pH natural da solução (≅ pH 5,9) e pH final 8,0-9,0. Íons Ni (II) 0,09 a 0,682 mmol.L⁻¹, 0,5g de hidrogel de (c) CEL/AL+ECH 50/50 e (d) CMC/AL+ECH 50/50 em 300 min com pH natural da solução (≅ pH 6,0) e pH final 8,0-9,0.93

Figura 32. Isotermas de adsorção de Cd (II), em diferentes concentrações de solução de íons Cd (II) em 180 min com pH natural da solução (≅ pH 5,9) e pH final (≅ pH 8,0-9,0) a 25°C para hidrogel de: (a) CEL/AL+ECH 50/50 (b) CMC/AL+ECH 50/50. Isotermas de adsorção de íons Ni (II), em diferentes concentrações de solução de íons Ni (II) em oito horas com pH natural da solução (≅ pH 5,9) pH final (≅ pH 8,0-9,0) a 25°C para hidrogel de: (c) CEL/AL+ECH 50/50 (d) CMC/AL+ECH 50/50 e modelo linear de DR para adsorção de íons Cd (II) (II) (e) CEL/AL+ECH 50/50 (f) CMC/AL+ECH 50/50 modelo linear de DR para adsorção de íons Ni (II) (g) CEL/AL+ECH 50/50 (h) CMC/AL+ECH 50/50.....94

Figura 33. Espectros de FTIR-ATR dos hidrogéis: (a) CEL/AL+ECH 50/50 (b) CMC/AL+ECH 50/50 após a adsorção dos íons Cd (II) e Ni (II).97

Figura 34. Eficiência de adsorção-dessorção (%) a temperatura ambiente (≅ 25°C), em diferentes concentrações de:Íons Cd (II) 0,044 a 0,445 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50 em 180 min com pH natural da solução (≅ pH 5,9) e pH final 8,0-9,0. Íons Ni (II) 0,088 a 0,682 mmol.L⁻¹, 0,5g de hidrogel de (c) CEL/AL+ECH 50/50 e (d) CMC/AL+ECH 50/50 em 300 min com pH natural da solução (≅ pH 6,0) e pH final 8,0-9,0.

Eluente para dessorção HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com agitação de 30 rpm à 25°C99

Figura 35. Eficiência de remoção (ER%) a temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$). em diferentes concentrações de: Íons Cd (II) $0,04$ a $0,45 \text{ mmol.L}^{-1}$, $0,4 \text{ g}$ de hidrogel de **(a)** CEL/AL+ECH 50/50 e **(b)** CMC/AL+ECH 50/50 em 300 min com pH natural da solução ($\cong \text{pH } 5,9$) e pH final $8,0-9,0$. Íons Ni (II) $0,09$ a $0,68 \text{ mmol.L}^{-1}$, $0,5\text{g}$ de hidrogel de **(a)** CEL/AL+ECH 50/50 e **(b)** CMC/AL+ECH 50/50 em 300 min com pH natural da solução ($\cong \text{pH } 6,0$) e pH final $8,0-9,0$100

Figura 36. Isotermas de adsorção competitiva de íons Cd (II) e Ni (II), em diferentes concentrações de solução de íons Cd (II) e Ni (II) em 300 min com pH inicial natural da solução ($\cong \text{pH } 6,0$) e pH final ($\cong \text{pH } 8,0-9,0$) a 25°C para hidrogel de: **(a)** CEL/AL+ECH 50/50 **(b)** CMC/AL+ECH 50/50.102

Figura 37. Espectros de FTIR-ATR dos hidrogéis de (a) CEL/AL+ECH 50/50 (b) CMC/AL+ECH 50/50, após a adsorção competitiva dos íons Cd (II) e Ni (II).103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Padrões de lançamento de efluentes de corpos hídricos superficiais, segundo CONAMA. Art.16°.....	15
Tabela 2. Diferentes formulações de hidrogéis de CEL/AL e CMC/AL.....	24
Tabela 3. Diferentes formulações de hidrogéis reticulados com epícloridrina (ECH).....	25
Tabela 4. Informações das lâmpadas utilizadas no FAAS para quantificação dos íons.....	29
Tabela 5. Equações não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, modelos isotérmicos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips, modelo linear de Dubinin-Radushkevich (DR).....	31
Tabela 6. Relação das concentrações dos íons metálicos íons Cd (II) e Ni (II) utilizadas no ensaio de sorção competitiva.....	33
Tabela 7. Atribuições dos principais modos vibracionais (Biswas et al., 2022; Yang et al., 2022).	42
Tabela 8. Maior índice de intumescimento e perda de massa dos hidrogéis com e sem epícloridrina (ECH).....	76
Tabela 9. Atribuições dos principais modos vibracionais (Biswas et al., 2022; Yang et al., 2022).	78
Tabela 10. Concentrações iniciais dos íons Cd (II) e Ni (II) em miligramas por litro (mg.L ⁻¹) e milimols por litro (mmol.L ⁻¹) utilizadas nos experimentos de sorção.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

G	Ácido gulurônico
M	Ácido manurônico
AL	Alginato
BET	Brunauer; Emmett; Teller
Cd (II)	Cádmio
CMC	Carboximetilcelulose
CEL	Celulose
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
R ²	Coefficiente de determinação
CONAMA	Conselho Nacional Do Meio Ambiente
DRX	Difração de raios-X
FAAS	Espectrômetro de absorção atômica com chama
FTIR-ATR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada
I%	Índice de Intumescimento
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Ni (II)	Níquel
pH _{pez}	pH no Ponto de carga zero
PFO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
RMSE	Raiz quadrada do erro médio
RSS	Soma dos erros ao quadrado
TUKEY	Testes de comparações múltiplas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivos Gerais	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. Biopolímeros	4
3.2. Hidrogéis	6
3.3. Alginato	8
3.4. Celulose e Carboximetilcelulose	10
3.5. Corantes e metais poluentes	13
3.6. Adsorção.....	16
3.6.1. Cinética de Adsorção e modelos Cinéticos.....	16
3.6.2. Isotermas de Adsorção	19
3.6.2.1. Isotermas de Langmuir.....	19
3.6.2.2. Isotermas de Freundlich	20
3.6.2.3. Isotermas de Sips.....	21
3.6.2.4. Isotermas de Dubinin-Radushkevich.....	21
4. METODOLOGIA GERAL.....	23
4.1. Materiais.....	23
4.2. Preparo das Soluções.....	23
4.3. Síntese dos hidrogéis sem epiclorigidrina	23
4.4. Síntese dos hidrogéis reticulados com epiclorigidrina (ECH)	25
4.5. Caracterização	26
4.5.1. Índice de intumescimento (I%).....	26

4.5.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR).....	26
4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	26
4.5.4. Fisissorção de Nitrogênio por Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	26
4.5.5. Determinação do pH no Ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	27
4.5.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
4.5.7. Difração de Raio X (DRX).....	27
4.5.8. Experimentos de sorção.....	27
4.5.8.1. Adsorção de corante azul de metileno (MB).....	28
4.5.8.2. Adsorção de íons metálicos cádmio (Cd (II)) e níquel (II).....	29
4.5.8.3. Modelos Cinéticos e Isotermas de adsorção.....	30
4.5.8.4. Adsorção Competitiva íons Cd (II) e Ni (II).....	32
4.5.8.5. Estudos de dessorção não competitiva de íons Cd (II) e Ni (II).....	34
4.6. Análise estatística.....	34
5. Desenvolvimento de hidrogéis de celulose e alginato, carboximetilcelulose e alginato para adsorção de corante azul de metileno (MB) e Cádmio (Cd (II))......	35
5.1. INTRODUÇÃO.....	36
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.2.1. Índice de intumescimento (I%).....	38
5.2.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR).....	41
5.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
5.2.4. Morfologia dos Hidrogéis por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
5.2.5. Difração de Raio X.....	50
5.2.6. Estudo de adsorção de corante Azul de Metileno (MB) e íons Cd (II).....	51
5.2.6.1. Efeito do tempo de contato e cinética de adsorção.....	51
5.2.6.2. Efeito da concentração inicial e isotermas de adsorção.....	56
5.3. CONCLUSÃO.....	61

Material Suplementar: 5. Desenvolvimento de hidrogéis de celulose e alginato, carboximetilcelulose e alginato para adsorção de corante azul de metileno (MB) e cádmio (Cd (II)).....	63
6. Desenvolvimento de hidrogéis de celulose e alginato, carboximetilcelulose e alginato reticulados com epícloridrina para adsorção de íons metálicos cádmio (Cd (II)) e níquel (Ni (II))	72
6.1. INTRODUÇÃO	73
6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
6.2.1. Índice de intumescimento (I %).....	75
6.2.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR).....	77
6.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	82
6.2.4. Morfologia dos hidrogéis por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	83
6.2.5. Difração de Raio X (DRX).....	86
6.2.6. Estudo de adsorção de íons metálicos Cd (II) e Ni (II).....	87
6.2.6.1. Efeito do tempo de contato e cinética de adsorção	88
6.2.6.2. Efeito da concentração inicial e isotermas de adsorção dos íons Cd (II) e Ni (II).....	92
6.2.6.3. Ensaio de Dessorção	98
6.2.6.4. Adsorção Competitiva dos íons Cd (II) e Ni (II).....	100
6.3. CONCLUSÃO	104
Material Suplementar: 6. Desenvolvimento de hidrogéis de celulose e alginato, carboximetilcelulose e alginato reticulados com epícloridrina para adsorção de e íons metálicos cádmio (Cd (II)) e níquel (Ni (II))	106
7. CONCLUSÃO GERAL.....	117
REFERÊNCIAS.....	118

1.INTRODUÇÃO

A poluição da água é um problema global causado por atividades antrópicas, principalmente atividades industriais e agropecuárias (Ahmed *et al.*, 2023). Dentre os poluentes mais comuns encontrados no meio aquoso destacam-se corantes e metais potencialmente tóxicos, que sem um tratamento adequado podem trazer sérios impactos ambientais e a saúde pública ao serem lançados em corpos hídricos (Ahmadian *et al.*, 2023). Estudos para a produção de um material a ser utilizado no tratamento e/ou recuperação de recursos hídricos têm sido bastante difundidos. A aplicação de adsorventes naturais de baixo custo na adsorção de corantes e metais potencialmente tóxicos em meio aquoso é uma abordagem chave na solução de problemas ambientais causados por contaminação hídrica (Kushwaha & Singhb *et al.*, 2023; Zhu *et al.*, 2023).

Os métodos atuais para remover metais e corantes potencialmente tóxicos em meio aquoso geralmente são dispendiosos e não são, em sua maioria, ecologicamente corretos trazendo impactos negativos ao meio ambiente. Dentre os métodos atuais utilizados na remoção de metais e corantes potencialmente tóxicos, os mais utilizados são a separação por membrana, coagulação-floculação, eletrólise, extração por solvente, osmose direta e precipitação química (Ayouch *et al.*, 2020). A adsorção é um dos processos mais eficazes para remoção de contaminantes devido à sua viabilidade econômica, alto desempenho e possibilidade de reutilização do adsorvente (Tang *et al.*, 2023).

Nas últimas décadas, diversos estudos têm sido realizados visando o desenvolvimento de hidrogéis com capacidade de adsorção provindos de fontes renováveis para a remoção de corantes e metais potencialmente tóxicos em meio aquoso. Os resultados têm sido promissores demonstrando eficiência nos processos de adsorção desses contaminantes (Viana *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2020, Kundu *et al.*, 2020). A adsorção é uma das principais propriedades dos hidrogéis de polissacarídeos, utilizados para a remoção de contaminantes em meio aquoso. A remoção dos contaminantes ocorre devido às interações entre as moléculas dos contaminantes e as moléculas dos hidrogéis. Entre as principais interações envolvidas na adsorção, destacam-se as interações eletrostáticas, de van der Waals, de hidrogênio e ligações covalentes (Zhang *et al.*, 2021).

Hidrogéis são materiais poliméricos tridimensionais, que podem ter uma estrutura porosa capaz de reter grandes quantidades de água e outras substâncias (Rai *et al.*, 2021). Os polissacarídeos são bastante utilizados na produção de hidrogéis, como a celulose, um biopolímero amplamente distribuído na natureza e uma das matérias-primas mais abundantes no planeta. A celulose possui baixa solubilidade em água devido as fortes ligações intramoleculares e

intermoleculares, é considerado um material parcialmente hidrofílico por apresentar grupos hidroxilas (Azevedo *et al.*, 2021). A carboximetilcelulose (CMC) um polissacarídeo derivado da celulose, possui um arranjo menos ordenado em sua cadeia com a presença de grupamentos metilas, esta diferença resulta em uma maior solubilidade em água (Naseri-Nosar *et al.*, 2021). Outro polissacarídeo promissor para a produção de hidrogéis é o alginato, que possui capacidade de adsorver grandes quantidades de água e formar géis, sendo um polissacarídeo aniônico de ocorrência natural encontrado nas paredes celulares e intracelulares de algas marrons, principalmente *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera*. Sua principal função nas algas é estrutural, conferindo resistência e flexibilidade ao tecido (Hasnain *et al.*, 2020).

Atualmente, há diversos estudos sobre hidrogéis de biopolímeros para adsorção de corantes e íons metálicos tóxicos (Ahmadian *et al.*, 2023; Kushwaha & Singh, 2023; Zhu *et al.*, 2023). No entanto, ainda existem lacunas a explorar, incluindo especificidade de contaminantes, estabilidade do hidrogel adsorvente, competição de íons na adsorção, viabilidade econômica considerando custos, análises de ciclo de vida para sustentabilidade e aplicações específicas, como tratamento de águas residuais ou subterrâneas contaminadas.

O diferencial deste trabalho está centrado em sua abordagem sustentável no desenvolvimento e utilização de hidrogéis adsorventes com características biodegradáveis para a remoção de contaminantes em meio aquoso. Esta proposta apresenta inovações e vantagens em relação aos métodos tradicionais de tratamento de água contaminada. Com a natureza biodegradável dos materiais utilizados na produção do hidrogel, celulose vegetal, carboximetilcelulose (derivada da celulose) e alginato tem-se a redução de impactos ambientais comparado ao uso de polímeros sintéticos não biodegradáveis. Ainda, a celulose utilizada na produção dos hidrogéis pode ser obtida de resíduos agroindustriais ou madeireira. Adicionalmente o uso de biopolímeros de fontes renováveis contrasta com os métodos tradicionais que frequentemente dependem de recursos não renováveis ou processos que consomem muita energia. No caso da impossibilidade de reutilização dos hidrogéis em vários ciclos de adsorção/dessorção, a imobilização dos contaminantes na fase sólida facilita um descarte mais adequado. Ao reduzir impactos negativos, o trabalho contribui para tratar a contaminação hídrica de forma sustentável, alinhando-se a um futuro mais ecologicamente consciente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Produzir hidrogéis a base de polissacarídeos, celulose e alginato, carboximetilcelulose e alginato com e sem reticulação com epícloridrina (ECH) para aplicação na adsorção de corantes catiônicos e íons metálicos partir de soluções aquosas e correlacionar os resultados de adsorção com a caracterização estrutural e morfológica dos hidrogéis.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar hidrogéis utilizando celulose microcristalina, alginato de sódio, carboximetilcelulose.
- Estudar a influência da composição desses hidrogéis no índice de intumescimento (I %).
- Caracterizar os hidrogéis sintetizados com relação a estrutura (FTIR, DRX), morfologia (MEV), propriedades texturais (fisissorção N₂) e propriedades térmicas (DSC).
- Determinar o pH no Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos hidrogéis sintetizados.
- Realizar a aplicação dos hidrogéis na adsorção e remoção de corante azul de metileno (MB) e íons metálicos Íons Cd (II) e Ni (II) a partir de soluções aquosas.
- Avaliar a cinética de adsorção usando modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.
- Estudar os fenômenos de adsorção por isotermas não lineares de Langmuir, Freundlich, SIPS e modelo linear de Dubinin-Radushkevich.
- Avaliar a capacidade dos hidrogéis na dessorção e adsorção competitiva de íons metálicos;
- Correlacionar os resultados de adsorção com a caracterização estrutural e morfológica dos hidrogéis.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Biopolímeros

Os polímeros desempenham um papel fundamental em nossas vidas modernas. Eles estão presentes em uma ampla gama de produtos e materiais, desde embalagens de alimentos até dispositivos eletrônicos e componentes automotivos (Kumar *et al.*, 2023). Polímeros são macromoléculas, que podem ser de origem natural ou sintética, obtidos através de reações químicas de polimerização. Apresentam uma vasta gama de propriedades físicas e químicas, dependendo da natureza dos monômeros utilizados e das condições de polimerização, tornando-os materiais versáteis e amplamente aplicados em diversos setores industriais (MANO, 1999; Callister Junior; Rethwisch, 2012).

O sucesso da aplicação de polímeros deve-se às suas propriedades, que os diferenciam de materiais convencionais, como metais e cerâmicas. Enquanto os polímeros são mais leves e frequentemente menos resistentes mecanicamente, eles se destacam por sua maior flexibilidade e capacidade de atuar como isolantes térmicos e elétricos (Luo *et al.*, 2024). O conhecimento destas propriedades possibilita determinar se um polímero é apropriado ou não para um certo tipo de aplicação, evitando a necessidade de uma análise minuciosa de suas principais características (Umoren & Solomon, 2019).

A crescente preocupação com a sustentabilidade e os impactos ambientais relacionados à poluição das matrizes aquáticas e à degradação lenta dos polímeros sintéticos tradicionais tem atraído atenção para o descarte inadequado desses materiais. Este cenário tem estimulado a busca por novos materiais em diversos campos da indústria, com o objetivo de melhorar o desempenho e reduzir custos (Sathian *et al.*, 2020). Durante muito tempo o petróleo foi a principal fonte de matéria prima para produção de polímeros, no entanto com o aumento dos custos para produção e a crescente preocupação com o aumento da poluição ambiental, tornou-se necessário a busca por novas fontes poliméricas (Kolluru *et al.*, 2024).

Os biopolímeros são produzidos por organismos vivos ou sintetizados artificialmente a partir de monômeros derivados de recursos biológicos. Estes podem incluir proteínas, ácidos nucleicos, polissacarídeos, e outros polímeros como poliésteres e poliamidas, que são deriváveis a partir de fontes renováveis, segundo a IUPAC (2012). Essas características tornam os biopolímeros interessantes para substituir os polímeros sintéticos, devido suas propriedades de biodegradabilidade, possível biocompatibilidade e baixo custo de grande parte das matérias-primas (Martins *et al.*, 2022).

A biodegradabilidade dos biopolímeros se dá pela sua decomposição através da ação microbiana. Os micro-organismos utilizam o biopolímero como fonte de carbono e energia, resultando na produção de produtos como água, dióxido de carbono, biomassa e compostos simples, sob condições ambientais apropriadas (Ferfera-Harrar & Dairi, 2014). Além disso, há uma abundância de polímeros naturais que supera a fonte dos polímeros sintéticos que são derivados do petróleo (Azab, 2019; Kolluru *et al.*, 2024).

A celulose é um biopolímero abundante na natureza, caracterizado por três grupos hidroxila livres resultando na formação de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares nas cadeias de celulose. Devido a essas propriedades, a celulose é amplamente empregada na fabricação de hidrogéis adsorventes, com destaque para sua capacidade de intumescimento, biocompatibilidade, natureza não tóxica e alta capacidade de adsorção (Kushwaha & Singh, 2023).

A carboximetilcelulose (CMC) é um sal sódico derivado da celulose muito utilizado na produção de estruturas poliméricas como agente de retenção de água e estabilizador nas indústrias cosméticas e alimentícias. Possui características muito interessantes para produção de hidrogéis adsorventes, como boa biodegradabilidade, alta funcionalidade e afinidade em meio aquoso, o que garante sua capacidade de interação com a água e outras substâncias solúveis em água, característica essencial para a fabricação de hidrogéis adsorventes eficientes (Hong *et al.*, 2019). Soluções aquosas de CMC possuem uma grande variação da sua viscosidade que a torna em solução um fluido pseudoplástico (Fagundes, K.; Fagundes, F.; Balan, 2020).

O alginato de sódio também é um biopolímero abundante na natureza e utilizado na produção de vários géis adsorventes, incluindo filmes, esferas, microesferas e hidrogéis por meio de transição sol-gel na presença de cátions multivalentes ou tratamento ácido. O alginato é um polímero hidrofílico que contém grupos hidroxila e carboxila sendo interessante seu uso para produção de um material com capacidade de adsorção (Lee *et al.*, 2023).

Biopolímeros como alginato e celulose, possuem diversas aplicações, como nos setores biomédico, ambiental, farmacêutico, de alimentos, biocombustíveis/energia e como novos materiais de suporte/compósitos naturais (Bilal & Iqbal, 2019). Os biopolímeros apresentam um grande potencial para produção de hidrogéis trazendo baixo impacto ambiental comparado aos polímeros derivados do petróleo, uma vez que sua produção é menos intensiva em energia e emite menos gases de efeito estufa (Kolluru *et al.*, 2024).

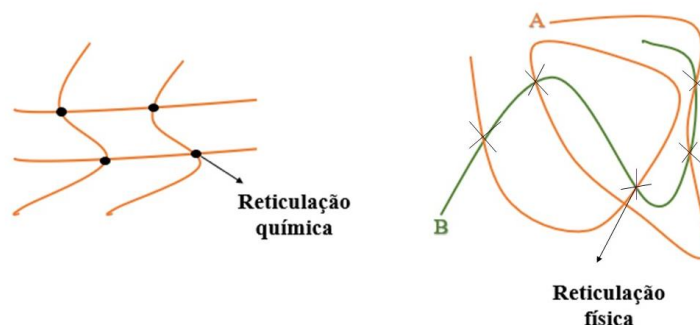
3.2. Hidrogéis

Hidrogéis são materiais poliméricos que podem ter origem sintética ou natural, formados por redes tridimensionais hidrofílicas possuindo alto poder de sorção de líquidos sem dissolver ou perder sua integridade estrutural (Soleimani *et al.*, 2023). A capacidade de sorção dos hidrogéis é atribuída aos grupos funcionais hidrofílicos que podem estar presentes em sua estrutura, como aminas primárias, hidroxilas, carboxilas, entre outros. Os hidrogéis podem ainda possuir ligações cruzadas, reticulações ou interações físicas entre as cadeias de polímero. As ligações cruzadas envolvem ligações covalentes ou de hidrogênio que conferem estabilidade e resistência ao material. Reticulações mais complexas dentro da matriz do hidrogel formam uma estrutura tridimensional mais coesa e porosa. Além disso, as interações físicas, como interações de Van der Waals e dipolo-dipolo, contribuem para as propriedades físicas e mecânicas do hidrogel, incluindo sua capacidade de absorver água e substâncias solúveis (Ahmaruzzaman *et al.*, 2023; Xue *et al.*, 2022).

Os hidrogéis físicos são formados por interações físicas, como ligações de hidrogênio, interações iônicas, hidrofóbicas, π - π e forças de van der Waals. Eles possuem redes tridimensionais contínuas e desordenadas com ligações cruzadas não covalentes reversíveis (Balan; Boztepe; Kunkul, 2022). Essas redes podem ser desfeitas por estímulos externos, como mudanças de pH, temperatura ou adição de sais. Os materiais reticulados fisicamente podem ser obtidos por diferentes métodos, como congelamento-descongelamento, automontagem, gelificação instantânea, emulsão inversa e gelificação ionotrópica (Tan *et al.*, 2023; Tang *et al.*, 2020).

Os hidrogéis químicos ou permanentes são formados por ligações covalentes entre as cadeias poliméricas, que são geradas através da adição de um agente reticulante, por radiação ou uso de enzimas (Boni *et al.*, 2023). O agente reticulante é uma molécula de menor massa molecular que possui grupos funcionais reativos, permitindo a formação de "ligações" entre as cadeias poliméricas. Essa reticulação ocorre por meio da reação dos grupos funcionais dos polímeros como hidroxilas (OH), ácido carboxílico (COOH) e aminas (NH₂) com os agentes de reticulação (Wang *et al.*, 2023). Os hidrogéis químicos não podem ser dissolvidos após a reticulação e apresentam uma maior resistência mecânica em comparação aos hidrogéis formados por ligações físicas. Na Figura 1 é fornecido um esquema representativo da estrutura de um hidrogel formado por ligações físicas e químicas.

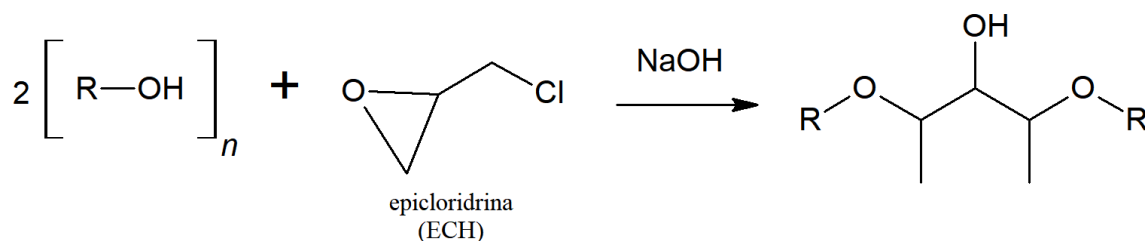
Figura 1. Representação da estrutura de um hidrogel químico e físico.



Fonte: O autor.

A epícloridrina (ECH) é amplamente utilizada como agente reticulante na produção de hidrogéis químicos (Almeida *et al.*, 2022). A ECH é um líquido incolor, um composto opticamente ativo que contém um anel epóxi e um átomo de cloro em sua estrutura molecular, o que lhe confere a capacidade de reagir com diversos componentes. Essa versatilidade permite seu uso em várias aplicações (Jiang *et al.*, 2022). Na reticulação com polissacarídeos que possuem grupos hidroxilas em sua estrutura, a epícloridrina reage inicialmente abrindo o anel epóxi, formando fragmentos de cloridrina livres nas cadeias laterais da macromolécula. Esses fragmentos podem ser facilmente convertidos em grupos epóxi por desidrocloração na presença de NaOH. No estágio final, ocorre a reação de desidrocloração, em que a macromolécula linear reage com os grupos hidroxilas, promovendo a formação de estruturas reticuladas (Bouazzaoui; Habsaoui; Touhami, 2022; Lan *et al.*, 2023). Na Figura 2 é apresentada a reação de reticulação de um polissacarídeo com epícloridrina na presença de NaOH.

Figura 2. Reação de reticulação de um polissacarídeo com epícloridrina (ECH) em solução aquosa de hidróxido de sódio.



*R – representa a cadeia carbônica. **Fonte:** O autor.

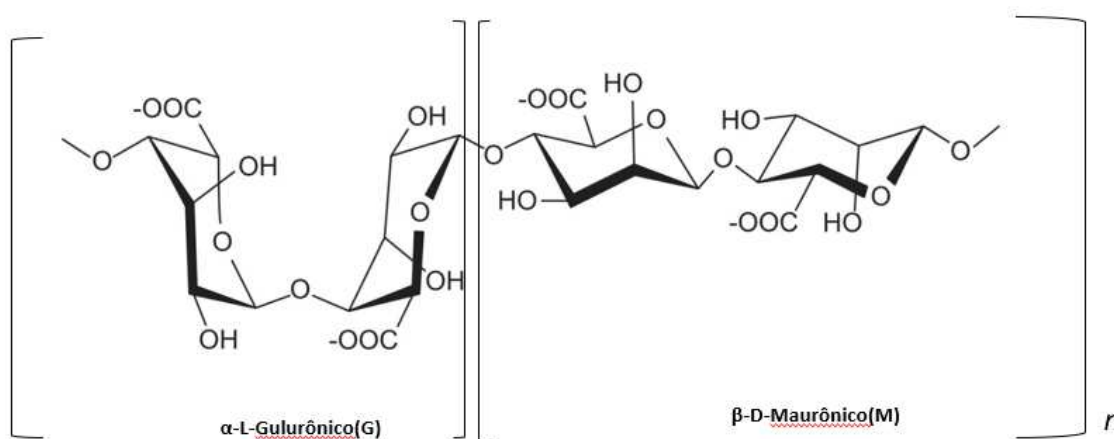
Os hidrogéis possuem diversas aplicações, dentre as quais se destacam os processos de adsorção devido a versatilidade atrelada a características como a capacidade de intumescimento, grande área superficial devido a rede tridimensional porosa e a presença de grupos funcionais (Du

et al., 2020). Além disso, a incorporação de materiais compatíveis na matriz polimérica do hidrogel pode aprimorar suas propriedades de adsorção e dessorção de componentes (Ghorpade, 2020). No estudo de Lee *et al.* (2023) foram produzidas esferas de alginato com incorporação de carvão ativado para aumentar a capacidade de adsorção de ibuprofeno e carboximetilcelulose (CMC) para criar um hidrogel intumescível.

3.3. Alginato

Polissacarídeos são biopolímeros formados por cadeias de monossacarídeos ligados entre si através de ligações glicosídicas, constituindo assim uma classe de carboidratos de alta massa molar (Hasnaim *et al.*, 2020). Um polissacarídeo bastante utilizado para produção de materiais não tóxicos e com características biodegradáveis é o alginato, derivado do ácido algínico que constitui a parede celular de algas marinhas marrons do filo *Phaeophyta*. Bactérias dos gêneros *Pseudomonas* e *Azotobacter* também produzem o alginato como forma de manutenção da parede celular, sendo capazes inclusive de produzi-lo em composição monomérica definida por intermédio de modificação genética (Saharan *et al.*, 2024). Na Figura 3 é ilustrada a estrutura do alginato de sódio.

Figura 3. Molécula de alginato de sódio.



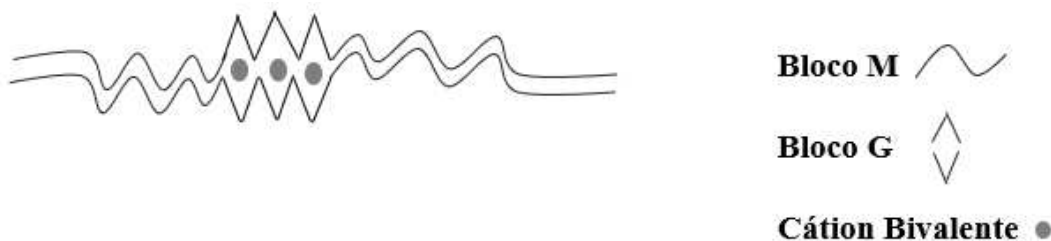
Fonte: O autor.

As cadeias macromoleculares do alginato de sódio são lineares não ramificadas contendo dois blocos copoliméricos, um bloco formado por segmento rígido de monossacarídeo ácido α -L-gulurônico (G) e um bloco formado segmento flexível de unidades monossacarídicas de ácido β -D-manurônico (M), as cadeias poliméricas do alginato de sódio podem ser formadas pelos arranjos

MM, GG e MG de forma aleatória (Gao *et al.*, 2020). A massa molecular dos alginatos de sódio disponíveis comercialmente geralmente varia entre 32.000 e 400.000 g.mol⁻¹, trazendo características específicas, como por exemplo alta viscosidade (Lee; Mooney, 2012; Hasnain *et al.*, 2020).

O alginato de sódio reage seletivamente com cátions metálicos bivalentes para produzir materiais gelificados insolúveis como resultado da gelificação iônica, sendo a afinidade dos cátions: Pb(II) > Cu (II) > Cd (II) > Ba (II) > Sr (II) > Ca (II) > Co (II) = Ni (II) = Zn (II) > Mn (II). Devido à alta toxicidade da maioria desses cátions, os agentes reticuladores do alginato limitam-se principalmente ao Ca (II), Sr (II) e Ba (II), sendo o cálcio o íon mais utilizado, se ligando aos grupos carboxílicos dos blocos GG de forma altamente cooperativa (Salek & Arnold, 1995). O cátion pode interagir com cinco diferentes átomos de oxigênio de dois monômeros adjacentes de ácido gulurônico (G) na parte interna da cadeia, formando assim um “modelo de caixa de ovo” com a ligação intercadeia de cálcio com alginato. A formação do gel é resultado das ligações cruzadas que ocorrem com os cátions bivalentes, onde estes se alojam entre as cadeias do polímero formando a estrutura de rede (Ray *et al.*, 2020), como representado na Figura 4.

Figura 4. Redes de alginatos com blocos M e G, apresentando estruturas tipo “caixa de ovo”.



Fonte: O autor.

O estudo realizado por Morrish *et al.* (2020) investigou a formação de géis por meio da reticulação do alginato de sódio com íons cálcio. O objetivo era avaliar tanto os parâmetros micro como macroestruturais. Ao correlacionar as características morfológicas do gel de alginato com o mecanismo de liberação de compostos bioativos encapsulados, o estudo revelou a eficácia desse sistema de liberação controlada. Isso demonstrou a criação de um gel com características inteligentes.

O alginato tem sido também utilizado em combinação com outros materiais para reforço nas propriedades mecânicas, como em sílica, hidroxiapatita, óxido de grafeno, quitosana, colágeno e celulose (Ray *et al.* 2020). Em um estudo, a adição de alginato à nanocelulose resultou em aprimoramento de suas propriedades, incluindo maior estabilidade estrutural e maleabilidade. Isso

desempenhou um papel na prevenção de fragmentação do material produzido, enquanto também afetou características como dureza e capacidade de absorção de água (Pieper, 2017).

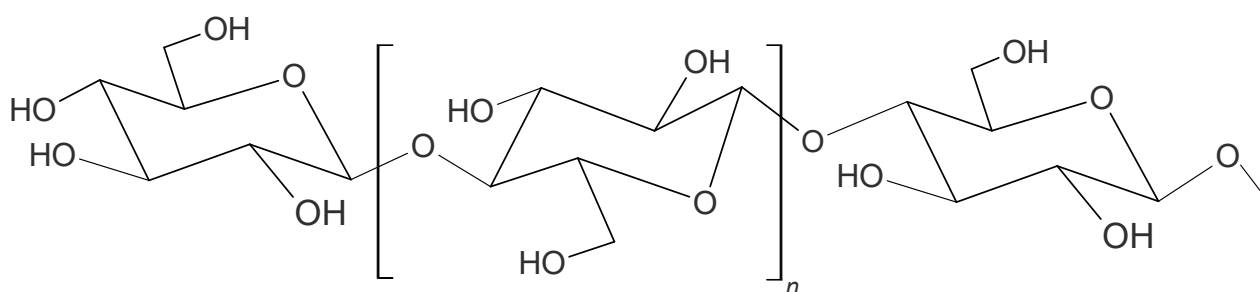
Os estudos citados evidenciam a possível utilização promissora do alginato de sódio na fabricação de hidrogéis. Suas propriedades são passíveis de regulação por meio de ajustes físicos e químicos e incorporação de elementos adicionais. Isso viabiliza a criação de hidrogéis com atributos particulares destinados a diversas finalidades.

3.4. Celulose e Carboximetilcelulose

A celulose é o biopolímero mais abundante no meio ambiente. Além de suas propriedades renováveis e sua disponibilidade, a celulose se destaca por ser sustentável e biodegradável, quando combinadas a outros elementos possui aplicações desejáveis como membranas, géis, filamentos e filmes (Costa, 2020). É um polímero rígido, de grande resistência mecânica, cristalino, insolúvel em solventes orgânicos comuns, com aparência óptica alterável e relativamente barato (Prabhu, 2015).

A celulose é um polímero de glicose na qual suas ligações β -1,4-glicosídicas são ligadas covalentemente entre si através dos carbonos nas posições 1 e 4 da β -D-glucopiranosose com uma conformação em cadeira, os grupos hidroxila se encontram no plano equatorial enquanto os hidrogênios se encontram no plano axial, como é observado na Figura 5. As interações intramoleculares entre as macromoléculas de celulose são responsáveis pela rigidez das fibras de celulose e as intermoleculares são responsáveis pela formação de tais fibras (Azab, 2019).

Figura 5. Representação estrutural da molécula de celulose.



Celulose

Fonte: O autor.

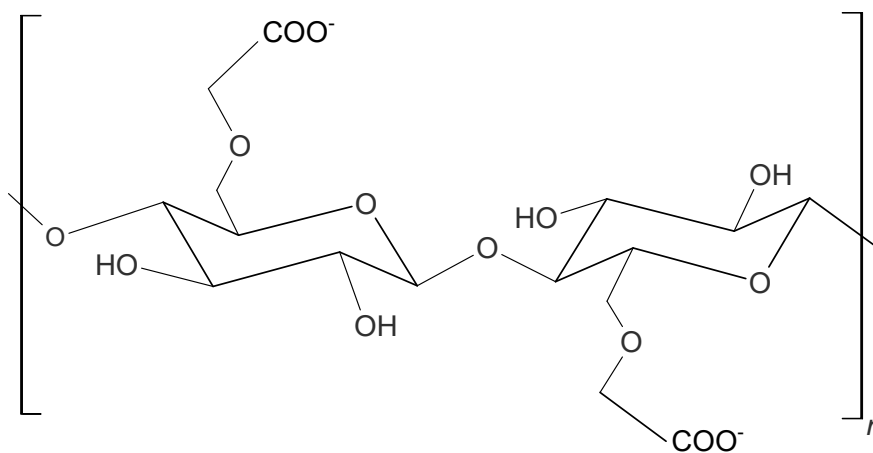
A celulose nativa é insolúvel em determinados solventes orgânicos e água devido suas complexas regiões cristalinas e não cristalinas (Dong *et al.*, 2021). As hidroxilas presentes na

estrutura podem ser usadas para modificações estruturais ou interações a fim de melhorar as propriedades físicas e químicas para produção de materiais como por exemplo na produção de hidrogéis na remoção de contaminantes em meio aquoso ou materiais capazes de carrear fármacos ou fertilizantes (Wang *et al.*, 2018).

Hidrogéis a base de celulose obtida do caule do milho para remoção do corante azul de metileno, íon Pb (II) e o composto tetraciclina, possuem resultados favoráveis de adsorção, sendo possível a reutilização dos hidrogéis (Lei *et al.*, 2022). No estudo de Kasbaji *et al.* (2023) foi estudado hidrogéis de celulose extraída da borra de café para adsorção de corante catiônico e aniônico, esses materiais exibiram um caráter poroso com centros de adsorção funcionais ativos, possuindo uma alta capacidade de adsorção e altamente significativa para o corante de azul de metileno com 400,50 mg/g e 411,45 mg/g para o corante vermelho congo.

A carboximetilcelulose (CMC), um polímero derivado da celulose, possui vantagens em relação à celulose, como a solubilidade em água, que a torna útil em aplicações que exigem soluções aquosas devido à dificuldade da celulose em se dissolver em meio aquoso. Considerada um dos derivados celulósicos mais importantes, a CMC é geralmente preparada na forma sódica (CMC.Na) que, quando dissolvida em água possui propriedades polieletrólíticas (Filho, 1999). Suas aplicações variam de acordo com a viscosidade das soluções aquosas, do grau médio de substituição (GS) dos grupos carboximetila. Assim como a celulose e o alginato, ela também apresenta baixo custo, é biodegradável e renovável (Fagundes *et al.*, 2016). Na Figura 6 é apresentada a estrutura da carboximetilcelulose.

Figura 6. Estrutura química da carboximetilcelulose.



Fonte: O autor.

Agentes de reticulação químicos são bastante utilizados para o desenvolvimento de hidrogéis de celulose e carboximetilcelulose, como por exemplo ácido cítrico, epícloridrina, formaldeído e glutaraldeído (Moradian *et al.*, 2023; Jin *et al.*, 2013). Hidrogéis de celulose e carboximetilcelulose reticulados quimicamente tendem a melhorar a estabilidade mecânica tornando-se mais resistentes, com maior capacidade de adsorção e retenção de água além de melhorar a resistência química e térmica. É importante ressaltar que a escolha do reticulante dependerá das propriedades desejadas do hidrogel, bem como das restrições de custo e de segurança do produto (Ahmaruzzaman *et al.*, 2023).

Na celulose os grupos hidroxila e na carboximetilcelulose o grupo carboxila, podem ser ligados covalentemente aos grupos reativos dos agentes de reticulação através de diferentes mecanismos, como polimerização radicalar, esterificação e adição de Michael, entre outros. A epícloridrina (ECH) assim como outros reticulantes epóxidos, fornece estabilidade hidrolítica devido às ligações éter, que são responsáveis pela reticulação estar quimicamente estável. As ligações éter são menos reativas em comparação com outras ligações covalentes, sendo menos suscetíveis à hidrólise porque o átomo de oxigênio em uma ligação éter não é facilmente atacado por moléculas de água (Seliverstova *et al.*, 2020).

Cada “ponte” formada em reticulação com ECH também contém um grupo hidroxila, que compensa parcialmente o consumo de hidroxila originalmente na celulose (Bouazzaoui; Habsaoui; Touhami, 2022). Com isso a ECH tem sido amplamente aplicada na reticulação de hidrogéis de celulose e derivados de celulose.

Hidrogéis porosos de quitosana (CS)/carboximetilcelulose (CMC) reticulados quimicamente com epícloridrina para remoção de corante aniônico vermelho do Congo (CR) e corante catiônico azul de metileno (MB) foram produzidos com alta capacidade de adsorção de 1053,88 mg/g para CR e 331,72 mg/g para MB (Zhu *et al.*, 2023). Hidrogéis de lignina e alginato de sódio reticulados com epícloridrina também foram produzidos com sucesso para adsorção de corantes, com boa capacidade máxima de adsorção de 388,81 mg/g, valor notavelmente superior a outros adsorventes à base de biomassa para adsorção de corantes (Wang *et al.*, 2023).

A celulose e a carboximetilcelulose são materiais bastante utilizados para a formação de hidrogéis, além das características presentes em um polissacarídeo são materiais abundantes e renováveis, que podem ser obtidos a partir de fontes naturais, como madeira, algodão e plantas. Como é um material relativamente comum, torna os hidrogéis de celulose acessíveis para aplicações em larga escala.

3.5. Corantes e metais poluentes

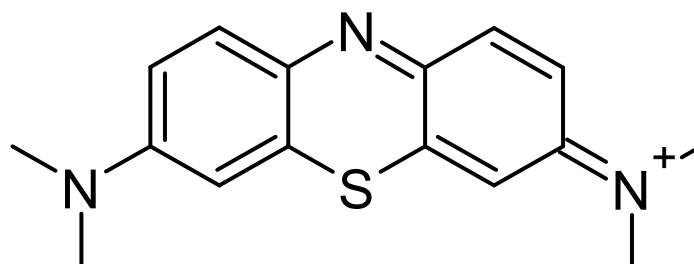
Atividades humanas, como efluentes industriais, resíduos diários, escoamento agrícola/urbano, entre outros, introduzem diversos compostos químicos perigosos, tanto orgânicos quanto inorgânicos em corpos hídricos resultando em poluição severa. Atualmente, os principais poluentes incluem corantes e metais potencialmente tóxicos (Ahmadian *et al.*, 2023).

Nos setores industriais, estão emergindo processos químicos que se concentram na remoção de corantes e metais contaminantes presentes em águas residuais. Esses processos estão ganhando destaque devido aos benefícios que trazem para o meio ambiente, bem como para a conformidade regulatória (Deng *et al.*, 2021).

Os corantes, no geral, são compostos orgânicos pigmentados que absorvem a luz na região do visível, podem possuir grupos responsáveis pela cor e grupos responsáveis pela fixação a superfícies (Wu & Wang; Ma, 2020). Recentemente, setores industriais como têxteis, pinturas, couro sintético, corantes intermediários, papel, impressão, carpetes, polímeros, alimentos e cosméticos têm alcançado avanços notáveis no emprego de pigmentos como meios de coloração de seus produtos. No entanto, essa abordagem consome quantidades consideráveis de corantes, muitos dos quais são descartados nos efluentes líquidos sem tratamento adequado (Ahmed *et al.*, 2023). O azul de metileno (MB) é um corante orgânico comumente empregado na indústria têxtil para o uso em tecidos, gerando efluente que interfere na passagem de radiação solar na água, diminuindo a atividade fotossintética e alterando a biota local, gerando toxicidade aguda e crônica dos ecossistemas aquáticos (Zhang *et al.*, 2022). O corante MB também é utilizado como indicador em testes bioquímicos, pois sua coloração muda de azul para incolor em presença de agentes redutores (Kasbaji *et al.*, 2023).

O corante MB possui uma estrutura química relativamente simples, constituída por um núcleo aromático com grupos amina e metileno ligados, é uma molécula catiônica que apresenta fórmula molecular igual a $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ e massa molar de $373,90 \text{ g mol}^{-1}$. Seu espectro de absorção apresenta um pico máximo no comprimento de onda de 665 nm e sua estrutura química está representada na Figura 7 (Tong *et al.*, 2018). Sendo um corante com diversas aplicações, o azul de metileno apresenta alguns riscos à saúde e ao meio ambiente. Quando em altas concentrações (7-10 mg/kg para os humanos e 0,01 a 10 mg/L em organismos aquáticos) o composto pode ser tóxico para os seres vivos, afetando o sistema nervoso central e a função renal. Além disso, o corante pode ser persistente no ambiente, afetando a qualidade das águas e do solo (Zhu *et al.*, 2023; Karthi *et al.*, 2022).

Figura 7. Estrutura do Azul de Metileno (MB).



Fonte: O autor.

Atividades antropogênicas como mineração, fundição, refinarias, indústrias têxteis e de couro são as principais fontes de poluição de metais com potencial tóxico (Nemery, 2022; Martins *et al.*, 2023). Essas atividades geram efluentes com altas concentrações de metais (acima das quantidades mencionadas na Tabela 1), que se misturam com diversas fontes aquáticas trazendo sérios prejuízos ao meio ambiente e conseqüentemente aos seres humanos, afetando a população de várias maneiras, como na contaminação da água potável e a acumulação desses materiais no solo (Zhu *et al.*, 2023).

Metais de alta massa molecular, podem ser extremamente tóxicos para o organismo em determinadas concentrações (a OMS recomenda um limite máximo de 0,003 mg/L para o cádmio e 0,07 mg/L de níquel em água), prejudicando o funcionamento dos órgãos dos seres vivos se descartados de forma irregular (Shin *et al.*, 2023). Essas espécies provocam toxicidade no organismo humano através da geração de radicais livres que oxidam biomoléculas essenciais, inibição de enzimas vitais, competição por íons essenciais, danos diretos ao DNA e indução de estresse oxidativo (Liu *et al.*, 2023).

Entre os metais com potencial tóxico, o cádmio (Cd) destaca-se por sua capacidade de causar danos ao sistema reprodutivo, anemia, enfisema pulmonar, além de ser agente cancerígeno (Bhardwaj; Bikal; Sachdeva, 2024; Hussein, *et al.*, 2024; Ikokide; Oyagibemi; Oyeyemi, 2022). Este metal é amplamente utilizado na galvanoplastia, na produção de baterias, na fabricação de pigmentos para cerâmica, na produção de fertilizantes fosfatados e na indústria do petróleo (Liu *et al.*, 2023). O cádmio possui toxicidade dependente do meio aplicado e do tempo de exposição, em um organismo humano, por exemplo, o Cádmio (Cd (II)) tem capacidade de substituir o íon zinco (Zn (II)) e interferir no processo metabólico (Silva, 2022).

O níquel (Ni) também é um metal com potencial tóxico, amplamente distribuído no meio ambiente e encontrado em indústrias como galvanoplastia, equipamentos eletrônicos e pesticidas.

Sua proliferação em solos pode levar à toxicidade e causar problemas de saúde para animais e humanos, sendo grãos, legumes e vegetais os principais contribuintes para a exposição humana ao Ni (Chen *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2022).

A Resolução do CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011, Art.16* que altera e complementa a resolução Nº 357, de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros definidos pelo CONAMA para padrões de lançamento de efluentes.

Tabela 1. Padrões de lançamento de efluentes de corpos hídricos superficiais, segundo CONAMA. Art.16°.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno	0,5 mg/L LAS

Fonte: CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011, Art 16*

A Resolução dispõe sobre classificação e diretrizes ambientais para efluentes de qualquer fonte poluidora, somente poderão ser lançados diretamente em corpos hídricos desde que obedeam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis.

Segundo a resolução descrita pelo CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011, Art 16, são definidos tratamentos para remoção ou inativação de componentes refratários aos processos de tratamentos, clarificação por coagulação e floculação, seguida de desinfecção e correção do pH. Também há um tratamento simplificado por filtração e desinfecção, com correção do pH quando necessário. Ainda no capítulo IV, que trata das condições e padrões de lançamento de efluentes, é definido que os efluentes de fontes poluidoras só podem ser lançados em corpos de água após o devido tratamento, obedecendo às condições e padrões estabelecidos na resolução e em outras normas aplicáveis. O órgão ambiental competente tem autoridade para exigir o uso da melhor tecnologia disponível no tratamento de efluentes.

A remoção de substâncias tóxicas em águas residuais é importante, e existem várias técnicas utilizadas para esse fim, como troca iônica, filtração por membrana, tratamentos eletroquímicos e técnicas de adsorção. No entanto, a remoção de metais potencialmente tóxicos em baixas concentrações é desafiadora, sendo a adsorção uma opção eficaz e de baixo custo em comparação com outras técnicas disponíveis.

3.6. Adsorção

A transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido ocorre por meio do contato entre um sólido, conhecido como adsorvente, e um fluido, denominado adsorvato, em um processo chamado adsorção. Durante a adsorção, os constituintes do processo se distribuem de forma diferente nas duas fases, levando a uma acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (Dubey *et al.*, 2021). Os principais fatores a serem considerados no estudo de adsorção incluem a influência da massa do adsorvente, pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tamanho das partículas do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante da velocidade de adsorção (Dubey *et al.*, 2021).

A adsorção é uma boa alternativa para a remoção de corantes e metais potencialmente tóxicos, pois os materiais adsorventes geralmente são de baixo custo, amplamente disponíveis e possuem uma alta taxa de adsorção (Ayouch *et al.*, 2021; Raji *et al.*, 2023). Diante de sua viabilidade, esse método é amplamente aplicado na contenção de íons metálicos e compostos orgânicos em águas residuais, conforme destacado por Jadoun *et al.* (2023). Em um estudo de adsorção foi avaliado cinzas de biomassa/biocarvão como um adsorvente eficaz para remover o corante azul de metileno (MB) em meio aquoso mostrando boa capacidade de adsorção do corante em um amplo valor de pH (Li *et al.*, 2023).

Existem duas formas gerais de classificar a adsorção: física ou química, dependendo da natureza e intensidade das forças envolvidas (Cooney, 1999). Na adsorção química, ocorre uma interação entre o adsorvente e o adsorvato, com troca ou compartilhamento de elétrons, formando uma nova ligação. Por outro lado, na adsorção física, a interação é estabelecida devido a forças de atração intermoleculares entre as moléculas do fluido e da superfície sólida do adsorvente. Nesse processo, as moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e é estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante, em que atuam forças intermoleculares (Lan *et al.*, 2022; Dubey *et al.*, 2021; Ruthven, 1997).

3.6.1. Cinética de Adsorção e modelos Cinéticos

A descrição da velocidade de remoção do soluto na adsorção depende de algumas características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do próprio sistema adsortivo. A taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo é chamada de cinética de adsorção e envolve a transferência de massa dos componentes contidos no meio para o interior do adsorvente (Bird *et al.*, 1960). Este processo pode ocorrer de três modos: transferência de massa

externa, onde há transferência de moléculas da fase fluida para a superfície por meio de uma camada de fluido envolvendo a partícula; difusão no poro, onde as moléculas se difundem do fluido para o interior dos poros, e difusão na superfície, onde as moléculas adsorvidas se difundem ao longo da superfície do poro (Dabrowski, 2001).

A investigação da cinética de adsorção envolve a supervisão das condições experimentais que afetam a velocidade das reações químicas entre o material adsorvente e o composto adsorvido, podendo manifestar-se como adsorção física ou química. A dinâmica das reações desempenha um papel crucial no processo de adsorção, uma vez que determina o período necessário para que a superfície sólida alcance sua capacidade máxima de adsorção (Vidal *et al.*, 2020).

Os estudos cinéticos possibilitam, além da obtenção de informações sobre o comportamento adsorvato-adsorvente e a eficiência do processo de adsorção, uma melhor compreensão da difusão das partículas adsorvidas em superfícies sólidas contribuindo para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais adsorventes dentre outras aplicações tecnológicas (Crini, 2007; Dabrowski, 2001). Há diversos modelos matemáticos que são empregados para os estudos do mecanismo de adsorção. Entre eles destacam-se os modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.

O estudo dos modelos cinéticos e de difusão são cruciais para entender o processo de adsorção, permitindo reconhecer as interações entre adsorvente e adsorvato que controlam a eficiência do processo de adsorção (Wang & Guo, 2020). O modelo de difusão intra-partícula, utilizado como complemento neste trabalho, ajuda a interpretar a movimentação do adsorvato até os poros do adsorvente, enquanto os modelos de cinéticos de adsorção são baseados na cinética química (Ho & McKay, 1999). A difusão de massa descreve a propagação de partículas em movimento aleatório e espontâneo das regiões de maior concentração para regiões de menor concentração. O conceito de difusão está ligado à transferência de massa causada por gradiente de concentração, mas ainda pode ocorrer difusão quando não há gradiente de concentração, mas não haverá fluxo líquido de massa (Vidal *et al.*, 2020).

A equação de Lagergren, pseudo-primeira ordem, foi uma das primeiras equações cinéticas aplicadas ao estudo da adsorção, considerando a capacidade de adsorção do adsorvente (Lagergren, 1898). Esse modelo descreve a taxa de adsorção com base na diferença entre a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em determinado tempo, sendo amplamente utilizado para avaliar processos de adsorção que seguem uma cinética de primeira ordem (Gobi *et al.*, 2024). Este modelo considera que a velocidade de adsorção é proporcional à diferença entre a quantidade de adsorvato no equilíbrio e a quantidade de adsorvato em um dado momento (Lagergren, 1898).

$$d_{qt} / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

k_1 : constante de velocidade (pseudo-primeira ordem (min^{-1}));

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

A forma linear da equação de Lagergren, pseudo-primeira ordem, descrita anteriormente é expressa a seguir.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Onde o valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t . Logo, a equação 3 representa a forma não linear da equação de Lagergren:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

O modelo cinético pseudo-segunda ordem, diferentemente do pseudo-primeira ordem, descreve a interação do adsorvato na superfície adsorvente, indicando predominantemente um processo de quimissorção (Al-Harby; Albahly; Mohamed, 2021; Gobi *et al.*, 2024). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 4 (McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde:

k_2 : constante de velocidade (pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)).

Integrando a equação, obtém-se a equação 5 a seguir.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

O valor de k_2 pode ser obtido da curva da representação gráfica de $1/(q_e - q_t)$ versus t . A forma não linear é representada pela equação 6 sendo as constantes q_e e k_2 obtidas por meio do gráfico de qt em função de t .

$$qt = \frac{k_2 q_e t^2}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

De acordo com Weber & Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. O modelo de difusão de intrapartícula pode ser dada pela equação 7 a seguir.

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{1/2} + C \quad (7)$$

Onde:

q_t : quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1});

t : tempo de agitação (min) e

C : (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0.5}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. Esse modelo não leva em conta parâmetros importantes como porosidade e raio da partícula, além de não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, nas proximidades de $t = 0$, pois a equação envolve $t^{1/2}$. O modelo envolve vários segmentos de retas em que cada equação da reta corresponde a uma etapa de adsorção. O equilíbrio é alcançado quando q (mg g^{-1}) não sofre mudanças com o passar do tempo e se observa uma linha horizontal.

O modelo de Webber e Morris sugere que, se o primeiro segmento de reta correspondente aos estágios iniciais de adsorção, possuir coeficiente linear igual a zero, ou seja, o segmento de reta corta a origem, então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Porém se o coeficiente linear for diferente de zero, então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg g^{-1} .

O estudo da cinética de adsorção fornece informações sobre a velocidade de adsorção, tempo de equilíbrio e taxa de adsorção é de grande importância para compreender a dinâmica dos processos de adsorção e para otimizar a eficiência e a produtividade dos sistemas adsorventes.

3.6.2. Isotermas de Adsorção

A relação entre a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_e) e a concentração do adsorbato na fase fluida em equilíbrio (C_{eq}) a uma determinada temperatura é chamada de isoterma de adsorção. Esse equilíbrio é atingido quando a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente e a concentração do adsorbato na solução permanecem constantes, a uma temperatura fixa (Cooney, 1999).

Para melhor visualização dessas relações são utilizados modelos matemáticos que representam a isoterma de adsorção para quantificar a adsorção de solutos por sólidos a temperaturas fixas. Elas representam a relação entre a quantidade de soluto adsorvida em uma superfície adsorvente e a concentração de equilíbrio do soluto. Os principais modelos utilizados são as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich.

3.6.2.1. Isotermas de Langmuir

O modelo de Langmuir desenvolvido em 1918 e é um dos mais utilizados para descrever processos adsorptivos. Este modelo é baseado na suposição de que todos os locais de adsorção são

igualmente ativos existindo um número definido e sítios, a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea e uma cobertura de superfície em monocamada é formada sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas (Langmuir, 1916). O modelo para sistema de Langmuir é descrito na Equação 8:

$$q_e = (q_{\max} k_L C_e) / (1 + k_L C_e) \quad (8)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg g^{-1});

k_L : constante de Langmuir (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Outra característica da isoterma de Langmuir que pode ser determinada é a constante adimensional também conhecida como parâmetro de equilíbrio (R_L) descrito por Hall *et al.* (1966), a qual identifica se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável. O cálculo que determina o valor de R_L está descrito na equação 9.

$$R_L = 1 / (1 + k_L * C_0) \quad (9)$$

Onde: C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do adsorvato. O valor de R_L indica se a isoterma de adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

3.6.2.2. Isotermas de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich explica o processo de adsorção onde uma superfície adsorvente heterogênea se encontra envolvida na distribuição do adsorvato. Assim, a isoterma de Freundlich propõe uma equação empírica assumindo que a superfície do adsorvente é heterogênea e possui sítios de adsorção em diferentes camadas. A equação 10 apresenta a isoterma de Freundlich (Freundlich, 1906):

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (10)$$

Linearizando, tem-se:

$$\log q_e = \log k_f + \log C_e^{1/n} \quad (11)$$

Onde:

q_e : quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

k_f : constante de Freundlich (mg L^{-1}) (L g^{-1})^{-1/n}.

$1/n$: constante relacionada a heterogeneidade da superfície, a superfície do sólido adsorvente mais heterogênea quanto mais seu valor se aproxima de zero. Valores de $1/n$ no intervalo $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de sorção favorável.

De forma geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10, sendo que quanto maior o valor de n , menor valor de $1/n$, mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, a adsorção é linear, sendo as energias idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o soluto tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois, tendendo a uma adsorção desfavorável (Freundlich, 1906).

3.6.2.3. Isotermas de Sips

O modelo de Sips (Sips, 1948) apresenta uma combinação das equações de Langmuir e Freundlich, com finalidade de obter-se uma melhor representação dos dados experimentais. É considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas. Em baixas concentrações de adsorbato, a equação se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que em concentrações elevadas, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada que é característica da isoterma de Langmuir. A equação 12 apresenta a isoterma de Sips não linearizada:

$$q_e = q_{\max} (k_s C_e)^{m_s} / 1 + (k_s C_e)^{m_s} \quad (12)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_{\max} : quantidade máxima de adsorção do modelo de Sips (m g^{-1});

k_s : constante de equilíbrio do modelo da isoterma de Sips;

m_s : expoente do modelo da isoterma de Sips;

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.6.2.4. Isotermas de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) é aplicada para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas e microporosas (Dubinin; Radushkevich, 1947). Este modelo é eficaz na análise de sistemas onde predomina a adsorção física, e a heterogeneidade da superfície do adsorvente é um fator crucial. Além disso, o modelo D-R permite calcular a energia média de adsorção, que pode indicar o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Valores de energia

de adsorção abaixo de 8 kJ/mol geralmente indicam fisissorção, enquanto valores acima sugerem quimissorção (Mahanty *et al.*, 2023). Esta capacidade de diferenciar entre os tipos de adsorção é uma característica interessante do modelo D-R, representado pela equação 13.

$$q_e = q_m \exp(-B\varepsilon^2) \quad (13)$$

Onde:

q_e : é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹),

q_m : é a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹),

B: é uma constante relacionada à energia de adsorção,

ε : é o potencial de Polanyi, que é calculado como $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C)$

R: é a constante dos gases (8,314 J/mol·K),

T: é a temperatura absoluta (K),

C: é a concentração do adsorbato na solução (mg L⁻¹).

A isoterma de D-R tem sido aplicada em diversas áreas, incluindo a remoção de metais pesados de águas residuais e a adsorção de corantes e outros compostos orgânicos, empregando diferentes materiais adsorventes (El-Wakeel *et al.*, 2023; Pourshadlou *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2024). Essas aplicações demonstram a versatilidade do modelo em diferentes contextos industriais e ambientais. Uma das principais vantagens do modelo D-R é sua capacidade de caracterizar superfícies heterogêneas e fornecer informações sobre a energia de adsorção, o que torna o modelo viável em estudos onde a heterogeneidade do adsorbente é um fator importante (Mahanty *et al.*, 2023).

Os modelos isotérmicos representam recursos fundamentais no exame e na compreensão dos processos de adsorção de corantes e metais poluentes, contribuindo para a interpretação e aprimoramento da capacidade de adsorção dos materiais. Tais modelos possibilitam antecipar o comportamento da adsorção em diversas situações operacionais, como variações de temperatura, pH e concentração inicial do soluto. Essas projeções viabilizam a otimização do procedimento de adsorção e a avaliação do desempenho do sistema sob distintos cenários.

4. METODOLOGIA GERAL

4.1. Materiais

Alginato de Sódio em pó, Cloreto de Cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adquiridos da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Brasil; Celulose Microcristalina, Hidróxido de sódio (NaOH), Ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), Nitrato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sal de sódio de carboximetilcelulose e Epicloridrina (ECH) ,foram adquiridos da Synth-Brasil; Ácido nítrico 65 % foi adquirido da Sigma-Aldrich-Brasil; Nitrato de cádmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foi adquirido da IMLAB-Brasil. Cloreto de potássio (KCl) (Biotec); Todos os produtos químicos utilizados neste trabalho são de grau analítico e utilizados na condição de recebidos.

4.2. Preparo das Soluções

A solução de celulose (CEL) microcristalina 3 % em $\text{NaOH/Ureia/H}_2\text{O}$ (7/12/81) (%) foi preparada de acordo com Zhou *et al.* (2000). A solução de alginato de sódio (AL) 3 % e Carboximetilcelulose (CMC) 1 % em água destilada foi realizada sob agitação por 12 horas à temperatura ambiente.

4.3. Síntese dos hidrogéis sem epicloridrina

Diferentes quantidades de celulose (CEL) e alginato (AL), Carboximetilcelulose (CMC) e alginato (AL) foram misturadas para a obtenção dos hidrogéis, definidas as seguintes formulações conforme a Tabela 2.

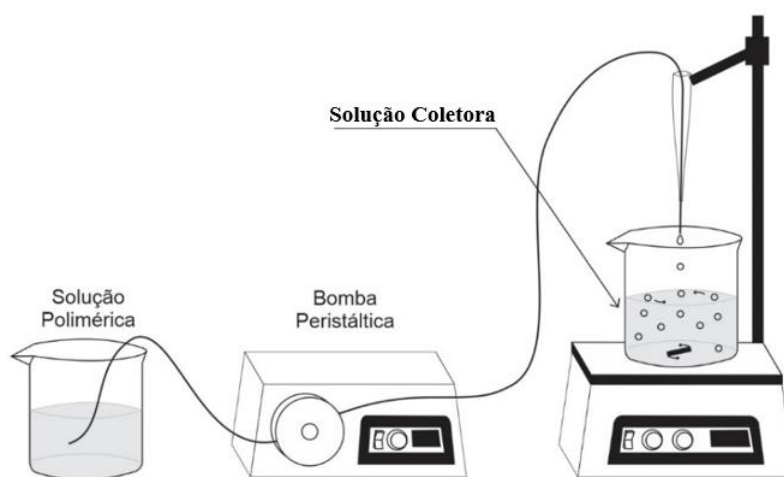
Para a síntese dos hidrogéis de CEL/AL e CMC/AL foram utilizadas as soluções previamente preparadas. Volumes previamente estabelecidos de cada solução, para fornecer a concentração desejada foram misturados (Tabela 2), com agitação magnética por 30 min. As misturas foram gotejadas através do orifício com auxílio de uma bomba peristáltica dosadora 25 mL/min, em diferentes soluções coletoras (extrusão/solidificação). Na Figura 8 é esquematizado o processo geral de síntese dos hidrogéis.

Tabela 2. Diferentes formulações de hidrogéis de CEL/AL e CMC/AL.

Hidrogéis	Celulose % (CEL)	Alginato % (AL)	Carboximetilcelulose % (CMC)
CEL/AL	25	75	-
CEL/AL	40	60	-
CEL/AL	50	50	-
CEL/AL	60	40	-
CEL/AL	75	25	-
CMC/AL	-	75	25
CMC/AL	-	60	40
CMC/AL	-	50	50

*As formulações estão em porcentagem em massa (% m/m) a partir das soluções de celulose microcristalina e alginato de sódio, carboximetilcelulose e alginato de sódio. **Fonte:** o próprio autor

Figura 8. Esquema geral de síntese dos hidrogéis em esferas.



Fonte: O autor.

Após a mistura ser gotejada, foi mantida na solução coletora por 24 horas em repouso, em seguida as esferas de hidrogéis formadas, foram lavadas com água destilada para remoção de íons

cálcio em excesso e secas a 40 °C em estufa, sendo condicionadas em dessecador com sílica em temperatura controlada de 25 °C para posteriores análises.

4.4. Síntese dos hidrogéis reticulados com epícloridrina (ECH)

Para a síntese dos hidrogéis reticulados com epícloridrina (ECH), foram utilizadas as soluções de celulose, CMC e alginato previamente preparadas, com volume estabelecido de cada solução, a fim de fornecer a concentração desejada de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3. Diferentes formulações de hidrogéis reticulados com epícloridrina (ECH).

Hidrogéis	Celulose % (CEL)	Alginato % (AL)	Carboximetilcelulose % (CMC)
CEL/AL+ECH	50	50	-
CMC/AL+ECH	-	50	50

*As formulações estão em porcentagem de volume das soluções previamente preparadas (% m/m) de celulose microcristalina e alginato de sódio, carboximetilcelulose e alginato de sódio. **Fonte:** O autor.

Para a produção do hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50, inicialmente foi adicionado 8 mL de epícloridrina (ECH) para cada 100 mL de solução de celulose sob agitação magnética por 60 min. Após os 60 min foi adicionado à solução de celulose e epícloridrina a solução de alginato, com a proporção estabelecida na Tabela 3, sob agitação magnética por mais 30 min. O mesmo procedimento foi realizado para a produção do hidrogel de carboximetilcelulose (CMC) e alginato, sendo adicionado 8 mL de epícloridrina (ECH) para cada 100 mL de solução de CMC. As misturas foram gotejadas através do orifício com auxílio de uma bomba peristáltica dosadora 25 mL/min, em uma solução coletora de CaCl₂ 1% (extrusão/solidificação).

Após os hidrogéis serem gotejados, estes foram mantidos por 24 horas em repouso na solução coletora de CaCl₂ 1%, em seguida lavados com água destilada para remoção de íons cálcio em excesso e secos a 40 °C em estufa, sendo condicionados em dessecador com sílica em temperatura controlada de 25 °C para posteriores análises.

4.5. Caracterização

4.5.1. Índice de intumescimento (I%)

As diferentes formulações de hidrogéis foram secas em estufa a 40 °C por um período de 24h. Após a secagem, a massa de cada hidrogel foi determinada (M1). Em seguida cada hidrogel foi imerso em recipiente contendo 100 mL de água destilada e após tempos pré-estabelecidos, estes foram então removidos dos meios e cuidadosamente secos com uso de papel de filtro e a massa determinada (M2). Os parâmetros foram calculados usando a equação 14, realizado em triplicata.

:

$$I\% = \frac{(M2-M1)}{M1} * 100 \quad (14).$$

4.5.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

As análises de FTIR-ATR foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier de reflexão total atenuada em um equipamento Bruker-Vertex 70 equipado com acessório ATR com cristal Ge 45°. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ com 16 varreduras na faixa de 4000-400 cm⁻¹. A análise foi realizada no laboratório de química prebiótica (LQP) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

4.5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica foi realizada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em um equipamento da Shimadzu modelo DSC-60. Foram utilizados 5 mg de material, sendo realizadas as varreduras sob aquecimento da temperatura ambiente até 350 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio. A análise foi realizada no laboratório de espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

4.5.4. Fisissorção de Nitrogênio por Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A sorção de nitrogênio foi realizada para determinar a área superficial, tamanho de poros e volume específico de poros. O método matemático empregado para o cálculo da área superficial foi o de Brunauer-Emmett-Teller e o tamanho e o volume de poros pelo método Barret, Joyner e Halenda (BRUNDLE *et al.*, 1992). O equipamento utilizado foi o Autosorb-Quantachrome NOVA

1200e (Surface Area & Poro Size Analyzer) localizado no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Química da UEL.

4.5.5. Determinação do pH no Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O valor do pH_{PCZ} foi determinado adicionando 0,10 gramas de cada hidrogel em um recipiente com 10 mL de água destilada e em outro recipiente com 10 mL de solução de KCl (1mol/L) por 24 horas. Após esse período foi medido o pH da solução com água destilada e da solução com KCl, sendo o pH no ponto de carga zero obtido pela seguinte equação.

$$\text{pH}_{\text{PCZ}} = 2 \times \text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) \quad (15).$$

4.5.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos hidrogéis foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura FEI (modelo Quanta 200) a uma tensão de aceleração de 30 kV. A superfície das amostras foi recoberta com uma fina camada de ouro, utilizando um metalizador SCD 050 (Baltec-Balzares). A análise foi realizada no laboratório de microscopia eletrônica e de microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

4.5.7. Difração de Raio X (DRX)

As medições de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios-X (PANanalytical, X'Pert PRO), detector monocromador de xenônio, varredura de 2θ no intervalo dos ângulos de 2 a 60, passo angular de 0,05° e passo tempo de 2 segundos, pertencente ao Laboratório de Análises de Raios-X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

4.5.8. Experimentos de sorção

Estudos de adsorção em lote foram realizados avaliando a quantidade adsorvida por massa de adsorvente e a porcentagem de eficiência de remoção de corante e metal foram avaliadas conforme equações 16 e 17, respectivamente:

$$qe = \frac{(Ci - Cf)}{m} V \quad (16)$$

$$\text{Eficiência de Remoção (ER\%)} = \frac{(Ci - Cf)}{Ci} * 100 \quad (17)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1}), C_i é a concentração inicial da solução de corante e metal (mg.L^{-1}), C_f é a concentração de equilíbrio do corante e do metal (mg.L^{-1}), V é o volume da solução de adsorbato (L), m é a massa do adsorvente em gramas (g).

4.5.8.1. Adsorção de corante azul de metileno (MB)

O estudo de sorção de corante azul de metileno (MB) foi realizado para os hidrogéis sem reticulação com epiclorigrina (4.3. Síntese dos hidrogéis sem epiclorigrina). O estudo de sorção do corante MB foi realizado em batelada utilizando soluções estoque de azul de metileno (MB) 50 mg.L^{-1} . A força iônica da solução foi ajustada com $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, resultando em uma força iônica de aproximadamente $0,019 \text{ mol.L}^{-1}$. Uma curva analítica ($R^2 > 0,998$) foi obtida a partir da solução estoque. A concentração do corante foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis (UV-260 Shimadzu Corp A116650) na faixa de comprimento de onda de 400 a 800 nm. O comprimento de onda máximo determinado para o corante Azul de Metileno foi 665 nm. Todos os experimentos foram realizados em duplicata ($n = 2$). A análise foi realizada no laboratório de espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina.

Os hidrogéis foram adicionados a frascos contendo 10,0 mL da solução corante (MB), sob agitação a 60 rpm em mesa agitadora orbital. Aliquotas de 3,00 mL foram retiradas da solução de corante MB e a concentração do corante no sobrenadante, antes e após a sorção, foi avaliada por espectros de absorção na região UV-vis.

A influência da quantidade de adsorvente foi analisada variando as quantidades em massa dos hidrogéis, com concentração inicial da solução corante MB de 25 mg L^{-1} , por 8h à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A influência do pH da solução corante MB foi avaliada na faixa de pH de 4 a 10, com massa ótima de adsorvente, concentração inicial da solução corante MB 25 mg L^{-1} por 8h a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O efeito da concentração da solução corante MB na adsorção foi avaliado na faixa de 5 a 30 mg L^{-1} com massa adsorvente ótima, pH natural da solução por 8h à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O tempo de equilíbrio do sistema adsorbato/adsorvente foi verificado utilizando a massa ótima de adsorvente, em $\text{pH} \cong 8$ com concentração inicial da solução corante MB de 25 mg L^{-1} no intervalo de 5 a 480 minutos na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.8.2. Adsorção de íons metálicos cádmio (Cd (II)) e níquel (II)

O estudo de sorção dos Íons Cd (II) e Ni (II) foi realizado em batelada a partir de soluções estoque de $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})] 6 \text{ H}_2\text{O}$ com 10 mg L^{-1} ($0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$) de Cádmio (Cd) e de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})] 6 \text{ H}_2\text{O}$ com $5,22 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$) de níquel (Ni). A força iônica da solução foi ajustada com $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})] 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$, resultando em uma força iônica aproximada de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Uma curva analítica ($R^2 > 0,997$) foi determinada usando as concentrações na faixa de $0,20$ a $3,00 \text{ mg.L}^{-1}$ para os Íons Cd (II) e Ni (II) a partir da solução estoque. A concentração do íon Íons Cd (II) e Ni (II) foi determinada no com a análise dos sobrenadantes no espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) da Shimadzu Corporation (modelo AA-6601F) pertencente ao programa de Pós-Graduação em Química da UEL, usando gás de acetileno (C_2H_2) com vazão de $1,0 \text{ L.min}^{-1}$ para fomento da chama e lâmpada de deutério (D2) para correção. As informações das lâmpadas estão apresentadas na Tabela 4, em seguida:

Tabela 4. Informações das lâmpadas utilizadas no FAAS para quantificação dos íons.

Íons metálicos	Comprimento de onda (nm)	Intensidade de corrente (mA)
Cd (II)	228,8	De 8 a 100
Ni (II)	232,0	De 10 a 400

*nm=nanômetros e mA= miliamperes. **Fonte:** O autor.

Os hidrogéis selecionados foram adicionados em frascos contendo $10,0 \text{ mL}$ da solução de íon Íons Cd (II) e Ni (II) sob agitação a 15 rpm em um agitador para tubos falcon. Alíquotas de $3,00 \text{ mL}$ foram retiradas da solução e a concentração do íon Íons Cd (II) e Ni (II) no sobrenadante após a sorção foi avaliada por espectros de absorção.

A influência da quantidade de adsorvente foi analisada variando as quantidades em gramas dos hidrogéis na faixa de $0,10$ a $0,70\text{g}$, com a concentração inicial da solução de $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})] 10 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$) e de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})] 6 \text{ H}_2\text{O}$ $5,22 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$) por 8h a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em pH natural da solução. A influência do pH da solução dos íons metálicos foi avaliada na faixa de 4 a 10 , sendo a massa adsorvente ótima, concentração inicial da solução dos íons metálicos foi de 10 mg L^{-1} e $5,22 \text{ mg L}^{-1}$ por 8h a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O efeito da concentração da solução dos íons metálicos na adsorção foi avaliado na faixa de 5 a 50 mg L^{-1} com massa ótima de adsorvente, pH natural da solução por 8h à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O tempo de equilíbrio do sistema adsorbato/adsorvente foi verificado utilizando a massa

ótima de adsorvente, com a concentração inicial da solução dos íons metálicos em intervalo de 5 a 300 minutos a temperatura de 25 °C e pH natural da solução.

4.5.8.3. Modelos Cinéticos e Isotermas de adsorção

Para examinar o mecanismo de adsorção, modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e difusão intrapartícula (DF) foram utilizados para ajustar os dados experimentais. Os modelos cinéticos como pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Mckay, 1999) e modelo de difusão intrapartículas (Weber E Morris, 1963) foram utilizados para entender o mecanismo de adsorção em função do tempo de todos os hidrogéis produzidos. A equação e os parâmetros desses modelos são mostrados na Tabela 1. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram empregados pelo método de ajuste não linear e o modelo de difusão intrapartícula foi ajustado pelo método linear.

Os dados experimentais para isotermas de adsorção foram obtidos medindo-se a quantidade de equilíbrio de adsorção de corante MB, Íons Cd (II) e Ni (II) em diferentes concentrações iniciais (5 a 30 mg.L⁻¹ e 0,20 a 3,00 mg.L⁻¹). Os dados de adsorção de equilíbrio foram interpretados utilizando modelos de isotermas de Langmuir (Hall *et al*, 1966; Langmuir, 1916), Freundlich (Freundlich, 1906), Sips (Cooney, 1999) e Dubinin-Radushkevich (DR) (Dabrowski, 2001), Tabela 3.

Os modelos teóricos mais adequados que descrevem os dados experimentais do sistema hidrogéis/corante e hidrogéis/Íons Cd (II) foram selecionados a partir do coeficiente de correlação (R²) e raiz quadrada do erro-médio (RMSE). Adicionalmente, foram comparados os valores de q_e obtidos para cada modelo e q_e obtidos experimentalmente.

Tabela 5. Equações não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, modelos isotérmicos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips, modelo linear de Dubinin-Radushkevich (DR).

Modelo	Equação	Parâmetros
Pseudo-Primeira Ordem não linear:	$qt = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
Pseudo-Segunda Ordem: (não linear)	$qt = \frac{k_2 q_e t^2}{1 + k q_e t}$	k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).
Difusão Intrapartícula: (linear)	$qt = k_{\text{dif}} t^{1/2} + C$	Q_t : quantidade de corante adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t : tempo de agitação (min) e C : ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é uma constante relacionada com a resistência à difusão
Freundlich: (não linear)	$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$	q : quantidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); k_f : constante de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})^{-1/n}$).
Langmuir: (não linear)	$q_e = (q_{\text{max}} k_L C_e) / (1 + k_L C_e)$	q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_{max} : capacidade máxima de adsorção em monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_L : constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).
Parâmetro de equilíbrio (R_L):	$R_L = 1 / (1 + k_L \cdot C_0)$	C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração inicial do adsorvato. O valor de R_L indica se a isoterma de adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).
Sips: (não linear)	$q_{\text{max}} = (k_s \cdot C_e^n) / (1 + (k_s C_e^n))$	q_e =quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_{max} = quantidade máxima de adsorção modelo de Sips ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_s = constante de equilíbrio do modelo isoterma de Sips; n = expoente do modelo da isoterma de Sips; C_e =concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).
Dubinin-Radushkevich (DR): (linear)	$\ln q_e = \ln q_{\text{max}} - k \cdot \varepsilon^2$	ε : potencial de Polanyi; q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$); q_m : capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$);
	$\varepsilon = R T \ln (1 + 1/C_e)$	

$$E = 1 / (\sqrt{2k})$$

k: constante associada à energia de adsorção.

O R é a constante universal dos gases representada pelo valor $8,314 \text{ J mol}^{-1}$ ou $0,008314 \text{ kJ mol}^{-1}$, T é a temperatura em Kelvin e C_e é a concentração da espécie química (mg L^{-1}). (E) energia média de adsorção (E) (kJ mol^{-1}).

Fonte: O autor.

4.5.8.4. Adsorção Competitiva íons Cd (II) e Ni (II)

O estudo de adsorção competitiva foi realizado para os hidrogéis reticulados com epícloridrina (4.4. Síntese dos hidrogéis reticulados com epícloridrina (ECH)), com o preparo de uma solução estoque de $0,46 \text{ mmol L}^{-1}$ e realizado as diluições necessárias para os pontos da isoterma de 0,06; 0,12; 0,18; 0,22; 0,28; 0,34 e $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$. A massa dos hidrogéis, o pH da solução e o tempo de adsorção foram definidos de acordo com os maiores valores de eficiência de remoção (ER %) na adsorção não-competitiva. Os hidrogéis foram pesados e adicionados nos tubos Falcons contendo 10 mL da solução com os íons metálicos sobre agitação por 300 minutos em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após o procedimento de sorção, o sobrenadante foi separado dos hidrogéis, filtrado com Filtrilo $22 \mu\text{m}$ e quantificado por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O experimento foi realizado em triplicada e os hidrogéis adsorvidos com os íons metálicos foram secos e macerados para as análises de FTIR-ATR (item 4.5.2.)

Na Tabela 6, as concentrações dos íons metálicos são expressas em mmol L^{-1} . Como o processo de sorção é competitivo, as concentrações foram apresentadas em termos de quantidade de matéria, a fim de garantir que os valores dos íons metálicos fossem equivalentes.

Tabela 6. Relação das concentrações dos íons metálicos íons Cd (II) e Ni (II) utilizadas no ensaio de sorção competitiva.

Concentração Inicial Íons Cd (II) em mg.L ⁻¹	Concentração Inicial Ni (II) em mg.L ⁻¹	Concentração em mmol.L ⁻¹
3,20	1,67	0,03
6,38	3,30	0,06
9,57	5,00	0,09
12,76	6,60	0,11
15,96	8,33	0,14
19,15	10,00	0,17
22,34	11,66	0,20
25,53	13,33	0,23

Fonte: O autor.

A seletividade (Sel) do adsorvente no sistema de adsorção competitiva de íons metálicos pode ser calculada com base na Equação 18 e o efeito das interações (EI) entre os íons no processo de sorção pela Equação 19 (Santos, 2019).

$$\text{Sel (Cd)} = \frac{q_e(\text{Cd})/C_e(\text{Cd})}{q_e(\text{Cd})/q_e(\text{Ni})} \quad (18)$$

$$\text{EI} = \frac{q_e \text{ Ads competitiva}}{q_e \text{ Ads não competitiva}} \quad (19)$$

Em que q_e (Cd) e q_e (Ni) referem-se aos valores de capacidade máxima de adsorção (q_e) dos respectivos íons metálicos. Os termos C_e (Cd) e C_e (Ni) são os valores da concentração em equilíbrio no q_e máximo dos íons metálicos, Íons Cd (II) e Ni (II). Para valores de $\text{Sel (Cd)} < 1$ o adsorvente apresenta seletividade para os dois metais, $\text{Sel (Cd)} > 1$ o adsorvente possui seletividade maior para o Íons Cd (II) e para o valor de $\text{Sel (Cd)} = 1$, a sorção do Íons Cd (II) não é influenciado pelo Ni (II) presente em solução (Santos, 2019).

Na Equação 19, o q_e Ads competitiva refere-se ao valor de q_e máximo dos íons na adsorção competitiva e q_e Ads não competitiva refere-se à capacidade máxima adsovida da adsorção individual. Os valores de $\text{EI} < 1$ indicam o efeito antagônico entre os íons presentes em solução, $\text{EI} > 1$ representam o efeito sinérgico entre os íons e para valores de $\text{EI} = 1$ não ocorre interações entre os íons (Santos, 2019).

4.5.8.5. Estudos de dessorção não competitiva de íons Cd (II) e Ni (II)

O estudo de dessorção dos íons metálicos foi realizado para os hidrogéis reticulados com epiclorigrina (4.4. Síntese dos hidrogéis reticulados com epiclorigrina (ECH)). Os hidrogéis contendo os íons metálicos adsorvidos, foram adicionados em um tubo falcon contendo uma solução de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. sob agitação de 30 rpm por 300 min, em um homogeneizador de solução à 25 a 25 °C. Estes parâmetros foram avaliados em um estudo prévio. A eficiência de dessorção foi avaliada em diferentes concentrações dos íons Íons Cd (II) e Ni (II). Os ensaios foram realizados em triplicata e após o tempo indicado, o sobrenadante foi separado, filtrado e quantificado pela técnica de FAAS.

Os hidrogéis contendo os íons metálicos adsorvidos foram colocados em tubos Falcon, nos quais foi adicionada uma solução de HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi submetido à agitação por 300 minutos em um homogeneizador de solução a 25 °C, conforme parâmetros previamente estabelecidos em estudos anteriores. A eficiência de dessorção foi avaliada utilizando diferentes concentrações dos íons Íons Cd (II) e Ni (II). Os ensaios foram realizados em triplicata, e após o tempo determinado, o sobrenadante foi separado, filtrado e quantificado por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

4.6. Análise estatística

Para a análise estatística de todos os ensaios realizados utilizou-se o teste de Análise de Variância (ANOVA), testes de comparações múltiplas (TUKEY), adotando o nível de 95 % de confiança ($P < 0,05$) e o teste de Grubbs (1969).

5. Desenvolvimento de hidrogéis de celulose e alginato, carboximetilcelulose e alginato para adsorção de corante azul de metileno (MB) e Cádmio (Cd (II)).

Resumo

A busca por avanços tecnológicos e materiais apropriados tem incentivado a solução de problemas ambientais. A preocupação com a poluição da água, especialmente devido a atividades industriais como a indústria têxtil, ganhou destaque tornando a descontaminação da água residual uma necessidade. Com isso, neste estudo foi desenvolvido um novo tipo de adsorvente que se destaca pela abordagem sustentável na síntese e aplicação de hidrogéis biodegradáveis de celulose (CEL) e alginato (AL), carboximetilcelulose (CMC) e alginato (AL) para remoção do corante azul de metileno (MB) e Íons Cd (II) em meio aquoso. Os hidrogéis CEL/AL e CMC/AL na proporção 50/50 (m/m) foram considerados capazes de adsorver o corante MB e Íons Cd (II) e foram caracterizados por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), porosidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X. Verificou-se que o CEL/AL 50/50 tem uma morfologia externa esférica irregular e padrão cristalino semelhante ao da celulose, enquanto o hidrogel de CMC/ALG 50/50 possui uma superfície mais compacta, com baixa cristalinidade. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) descreve melhor a velocidade de adsorção do corante MB e dos íons Cd (II) para o hidrogel de CMC/AL 50/50 e corante MB para o hidrogel de CEL/AL 50/50. Na adsorção dos íons Cd (II) para o hidrogel de CEL/AL 50/50 o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PFO) ajustou-se melhor. O modelo isotérmico de Freundlich obteve melhor ajuste na adsorção do corante MB e Íons Cd (II) para hidrogel de CEL/AL 50/50 e o modelo de Sips foi mais adequado para representar a adsorção do corante MB e Íons Cd (II) para o hidrogel de CMC/AL 50/50. Os hidrogéis de CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 apresentaram eficiência satisfatória acima de 50% na remoção dos contaminantes estudados, o que os torna promissores como adsorventes renováveis para corantes catiônicos e íons metálicos tóxicos em meios aquosos.

Palavras-chave: Polissacarídeos; Processos de Sorção; Materiais Poluentes.

5.1. INTRODUÇÃO

Contaminantes como metais tóxicos e corantes estão presentes nas águas superficiais, afetando tanto a saúde humana quanto a biodiversidade aquática. Os corantes, em especial, têm se tornado uma das principais fontes de poluição da água, representando uma preocupação ambiental significativa (Tomar *et al.*, 2023). O azul de metileno (MB), um corante sintético catiônico e tóxico para os seres vivos, é amplamente encontrado em efluentes industriais, como em indústrias têxtil, de papel, impressão e couro, além de ser utilizado em indicadores químicos, corantes biológicos e drogas (Oladoye *et al.* 2022). Por sua vez, o cádmio, é conhecido por sua toxicidade a plantas e animais, causando deficiência de ferro no corpo humano, sendo classificado como carcinógeno pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 1997).

Diversos métodos e estratégias têm sido utilizados para o tratamento de corantes e metais em águas residuais, e a adsorção vem se destacado como uma abordagem simples, eficiente e de baixo custo operacional para remoção desses contaminantes em meio aquoso (Aguillar *et al.*, 2020). No entanto, é necessário encontrar um material suporte que apresente alta capacidade de adsorção, facilidade de separação e boa estabilidade no meio reacional. Nesse contexto, os hidrogéis constituídos de polímeros de fontes renováveis têm sido estudados como materiais promissores devido às suas propriedades ajustáveis, baixa toxicidade e biodegradabilidade. Os hidrogéis poliméricos têm despertado interesse como adsorventes potenciais devido sua capacidade de retenção de água e presença de grupos funcionais iônicos em sua estrutura que contribuem na interação entre o adsorvato-adsorvente (Ahmaruzzaman *et al.*, 2023).

Grande parte dos hidrogéis superabsorventes disponíveis comercialmente para adsorção de metais e corantes são derivados de poliacrilatos de sódio reticulados e/ou diversos polímeros sintéticos não biodegradáveis, devido à sua fácil preparação, grande poder de absorção e baixo custo. Porém esses materiais são resistentes ao ataque de microrganismos o que os torna pouco atrativos do ponto de vista ambiental, uma vez que esses materiais não são biodegradáveis gerando assim outro problema ambiental devido ao mal descarte desses hidrogéis no meio ambiente (Rashid *et al.*, 2021). Os hidrogéis superabsorventes a base de polissacarídeos, com características biodegradáveis são uma alternativa viável para adsorção de poluentes. Dentre estes os polissacarídeos, a celulose de fonte quase inesgotável, estando presente em plantas superiores, algas, fungos, tunicados e como produto extracelular de algumas bactérias, possui aplicações nas mais variadas áreas, quer na sua forma nativa, quer nos seus derivados. A carboximetilcelulose (CMC) um derivado da celulose também possui biodegradabilidade, baixo custo que pode ser dissolvida em água (Gholamali *et al.*, 2020). O alginato, outro exemplo de polissacarídeo, possui

característica aniônica sendo extraído de algas marinhas pardas e também de algumas bactérias. Esses polissacarídeos são biopolímeros interessantes para produção de hidrogéis devido suas características biodegradáveis podendo ainda ser esses materiais extraídos de resíduos (Manzoor *et al.*, 2022).

Portanto, este estudo tem como objetivo sintetizar e caracterizar hidrogéis à base de celulose, carboximetilcelulose e alginato, com a finalidade de adsorver o corante azul de metileno (MB) e íons cádmio (Cd (II)) de soluções aquosas. Ao avaliar a capacidade desses hidrogéis em adsorver contaminantes, o estudo visa não apenas compreender as interações envolvidas na formação de hidrogéis, mas também a eficiência desses materiais como agentes de remoção de contaminantes em meios aquosos.

Além disso, estudos de adsorção fornecem modelos cinéticos e isotermas que descrevem o comportamento experimental da remoção de MB e Cd (II), permitindo uma análise da eficiência dos hidrogéis como adsorventes. Esta abordagem multidisciplinar contribui não só para o desenvolvimento de métodos eficazes de remoção de poluentes da água, mas também para o avanço do conhecimento sobre a aplicação de materiais poliméricos na área ambiental, promovendo uma abordagem sustentável e eficiente à poluição da água.

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

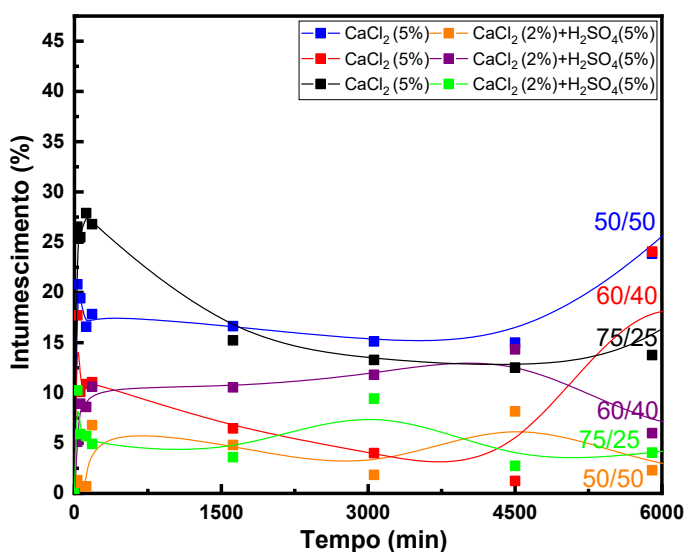
Neste item são apresentados e discutidos os resultados experimentais do estudo referente a diferentes proporções dos hidrogéis de CEL/AL e CMC/AL, produzidos conforme discorrido no item 4.3. **Síntese dos hidrogéis sem epiclorigrina.**

5.2.1. Índice de intumescimento (I%)

O índice de intumescimento (I%) consiste na capacidade dos hidrogéis de absorver e reter grandes quantidades de água em sua matriz polimérica, que pode facilitar ou dificultar a difusão de moléculas de água (Mohammed *et al.*, 2022; Sauerwein & Steeb, 2020).

Inicialmente, foram realizados ensaios de índice de intumescimento dos hidrogéis de CEL/AL nas concentrações de 50/50, 60/40 e 75/25 (% m/m) gotejados em CaCl_2 (5%) e CaCl_2 (2%) + H_2SO_4 (5%) (v/v). O uso dessas soluções coletoras visou entender o comportamento das cadeias poliméricas em meio aquoso, visto que a celulose regenera em meio ácido, enquanto o alginato gelifica na presença de cátions bivalentes, como Ca (II). O índice de intumescimento (I%) foi realizado em 6.000 minutos para determinar o tempo de equilíbrio em meio aquoso, conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9. Índice de intumescimento (I %) dos hidrogéis de CEL/AL 50/50, 60/40 e 75/25 em CaCl_2 (5%) e CaCl_2 (2%) + H_2SO_4 (5%) (25 °C).



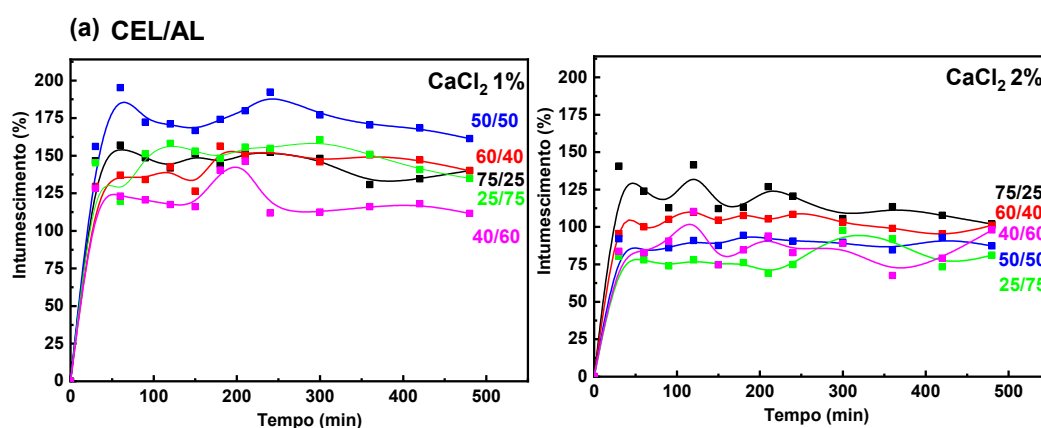
Fonte: o próprio autor

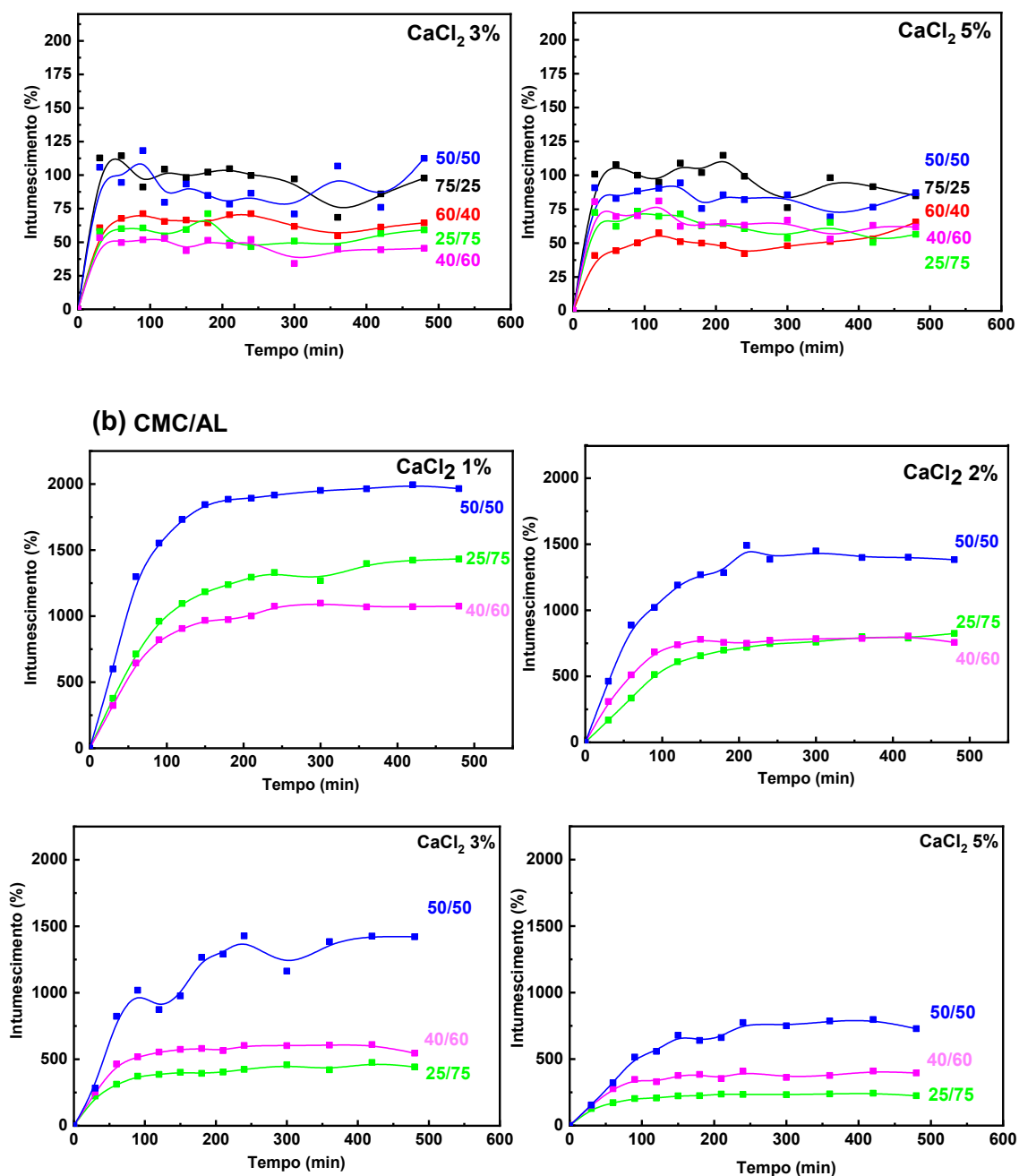
O intumescimento dos hidrogéis ocorre pela absorção das moléculas de água, expandindo sua estrutura molecular. A água interage com a celulose via ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila (-OH) das unidades de glicose, facilitando sua absorção até certo ponto (Corsaro *et al.*, 2021). Com o tempo, a taxa de absorção diminui à medida que as moléculas de água formam uma barreira, dificultando sua entrada adicional. O equilíbrio no meio aquoso é alcançado aproximadamente após 8 horas.

Os hidrogéis gotejados em CaCl_2 5% apresentaram maior I % (14-24%) que os hidrogéis gotejados em CaCl_2 2% + H_2SO_4 5% (4-6%) (Figura 9). Ao gotejar os hidrogéis em CaCl_2 + H_2SO_4 a estrutura molecular do hidrogel pode ter sofrido alterações. A dissolução da celulose em NaOH /Uréia/ H_2O leva a uma redução do índice de cristalinidade da celulose e com isso um comportamento mais hidrofílico, sendo que em meio ácido ocorre a posterior reestruturação da celulose (regeneração da celulose) diminuindo assim sua afinidade com a água. Desse modo, é possível que ao gotejar os hidrogéis de CEL/AL em CaCl_2 + H_2SO_4 ocorra modificação na estrutura da celulose e com isso a diminuição de afinidade com a água (Hu *et al.*, 2022).

Com isso, foi realizado o estudo do índice de intumescimento (I%) para todas as formulações de hidrogéis na Tabela 2, utilizando apenas solução de CaCl_2 em diferentes concentrações (1, 3, 2 e 5%), conforme Figura 10, ao longo de oito horas.

Figura 10. Índice de intumescimento (I %) dos hidrogéis de (a) CEL/AL e (b) CMC/AL em diferentes concentrações de solução CaCl_2 (1,2,3 e 5%) 25°C.





Fonte: o próprio autor

Os hidrogéis de CEL/AL e CMC/AL gotejados em solução de CaCl₂ (1%) possuem maior índice de intumescimento comparado aos hidrogéis produzidos nas outras concentrações de CaCl₂, Figura 10 (a) e (b), respectivamente. O cloreto de cálcio é um eletrólito forte, quanto maior for a concentração do CaCl₂ mais íons Ca (II) estarão disponíveis para interagir com os grupos hidrofílicos do alginato (COO⁻, COOH e OH⁻) formando redes poliméricas tridimensionais (Pilipenko *et al.*, 2019). Desse modo, essas redes diminuem o tamanho dos poros estruturais e

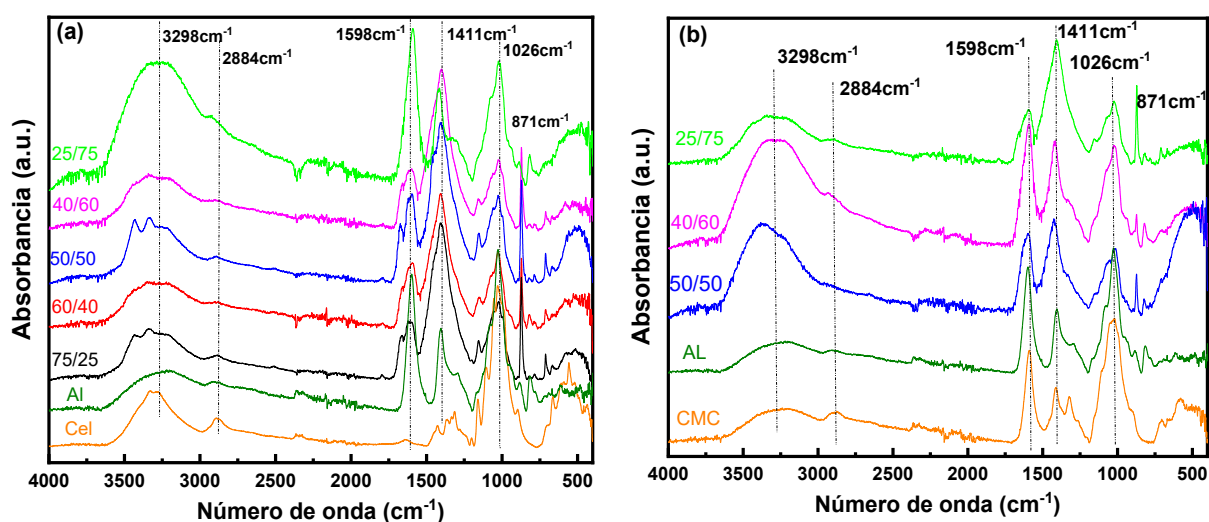
refletem em um hidrogel mais reticulado, com menor capacidade de expansão e menor índice de intumescimento (Uysal *et al.*, 2022; Agüero *et al.*, 2021).

O índice de intumescimento do hidrogel CMC/AL 50/50 (1.999%) é 10 vezes maior que o do hidrogel CEL/AL 50/50 (194%) devido à presença da CMC. A CMC apresenta maior afinidade com moléculas de água do que o CEL devido à substituição parcial dos grupos hidroxila da celulose, facilitando assim a hidratação da molécula (Yang *et al.*, 2022). Além disso, a celulose apresenta maior cristalinidade em comparação com CMC, resultando em uma capacidade reduzida de sorção de água dos hidrogéis CEL/AL em comparação aos hidrogéis CMC/AL, pois as regiões cristalinas são consideradas impermeáveis à água (Uyanga & Daoud, 2021).

5.2.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) foi realizada com o propósito de indicar bandas relativas à estrutura molecular dos hidrogéis, esclarecendo assim sua estrutura final através da determinação dos grupos funcionais presentes nas diferentes formulações comparados com os materiais puros (Falsafi *et al.*, 2019). Os espectros de FTIR-ATR obtidos faixa de 4000 – 400 cm^{-1} das amostras de hidrogéis de CEL/AL e CMC/AL estão representados na Figura 11. As regiões dos modos vibracionais mais característicos de cada grupamento, de acordo com a literatura, estão resumidas na Tabela 4 (Biswas *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2022; Papageorgiou *et al.*, 2010).

Figura 11. Espectros de infravermelho (a) Celulose, alginato e hidrogéis de CEL/AL e (b) CMC, alginato e hidrogéis de CMC/AL.



Fonte: o próprio autor

Tabela 7. Atribuições dos principais modos vibracionais (Biswas et al., 2022; Yang et al., 2022).

	Celulose micro.	Alginato de sódio	CMC	Hidrogéis CEL/AL	Hidrogéis CMC/AL
Número de onda:	cm⁻¹	cm⁻¹	cm⁻¹	cm⁻¹	cm⁻¹
Deformação O-H	3298	3280	3280	25/75: 3275 40/60: 3275 50/50: 3275 60/40: 3275 75/25: 3275	25/75:3290 40/60:3290 50/50: 3377
Deformação axial de grupos metileno	2884	2884	2884	25/75: 2884 40/60: 2884 50/50: 2884 60/40: 2884 75/25: 2884	25/75: 2884 40/60: 2884 50/50: 2884
Estiramento assimétrico de grupos carboxilatos (COO-)	-	1598	1588	25/75:1592 40/60:1600 50/50:1594 60/40:1595 75/25:1600	25/75:1590 40/60:1590 50/50:1590
Estiramento simétrico de grupos carboxilatos (COO-)		1408	1411	25/75:1417 40/60:1417 50/50:1408 60/40:1405 75/25:1405	25/75:1406 40/60:1418 50/50:1418
Estiramento da ligação C-O	1017	1026	1026	25/75:1018 40/60:1023 50/50:1023 60/40:1023 75/25:1023	25/75: 1020 40/60:1020 50/50:1020
íon Ca (II)	-	-	-	25/75:871 40/60:871 50/50:871 60/40:871 75/25:871	25/75:871 40/60:871 50/50:871

Fonte: o próprio autor

O alargamento da banda atribuída às vibrações de deformação axial das ligações O-H centradas em 3298 cm⁻¹ para todos os hidrogéis (Figura 11 (a) e (b)), pode ser resultado da associação de polímeros (Rahmayanti, 2020). Deste modo, esta banda é notavelmente clara e intensa nos espectros obtidos para todos os hidrogéis CEL/AL e CMC/AL. Observa-se que nos hidrogéis CEL/AL, esta banda é deslocada para números de onda mais baixos em comparação aos hidrogéis CMC/AL, sugerindo uma interação mais forte entre CEL e alginato do que entre CMC e AL. Além disso, uma banda sutil em 2884 cm⁻¹ devido às vibrações de deformação axial dos

grupos metileno (Butt *et al.*, 2019) é notada nos hidrogéis CEL/AL e CMC/AL (Figura 11 (a) e (b)).

A banda em 1598 cm^{-1} é característica do estiramento assimétrico de grupos carboxilato (COO^-). Essa banda é mais intensa nos hidrogéis CMC/AL (Figura 11 (b)), devido a esses dois polímeros possuírem grupos carboxilato em sua estrutura (Kumar *et al.*, 2019). Estas bandas apresentam alargamento nos hidrogéis CEL/AL (Fig. 11 (a)), bem como nos hidrogéis CMC/AL quando comparados com o espectro de AL puro. Esse alargamento pode ser atribuído à interação entre AL e CEL, bem como AL e CMC, através dos grupos COO^- da cadeia manurônica (M) de alginato. Esta interação é aceitável, pois a maioria dos grupos carboxilato COO^- de AL presentes na cadeia gulurônico (G) estão envolvidos na complexação de íons cálcio (Nayak & Hasnain *et al.*, 2020). O alongamento simétrico do grupo carboxilato (COO^-) identificado entre $1405 - 1417\text{ cm}^{-1}$ para todos os hidrogéis CEL/AL (Figura 11 (a)) e todos os hidrogéis CMC/AL em $1406-1418\text{ cm}^{-1}$ (Figura 11 (b)) (Yang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2021).

A deformação angular no plano da ligação O-H ocorre em $1400-1300\text{ cm}^{-1}$ e a deformação angular fora do plano ocorre na faixa de $769-650\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas são de baixa intensidade e situam-se numa região onde várias bandas se sobrepõem, como se observa no espectro obtido na Figura 11 (a) e (b), limitando assim o seu valor como elementos de identificação estrutural. Uma banda larga em 1026 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação CO dentro do anel polissacarídico, é evidente em todos os hidrogéis CEL/AL (Figura 11 (a)) e em todos os hidrogéis CMC/AL (Figura 11 (b)) (Gholamali *et al.*, 2020). Além disso, uma banda nítida e distinta em 872 cm^{-1} é observada em todos os hidrogéis CEL/AL (Figura 11 (a)) e todos os hidrogéis CMC/AL (Figura 11 (b)), atribuída à interação com íons Ca (II) durante a formação do hidrogel (Sheng *et al.*, 2021).

Na molécula de alginato, os blocos de ácido gulurônico (G) são os principais responsáveis pelas propriedades de gelificação, enquanto os blocos de ácido manurônico (M) são os principais responsáveis pelas propriedades de troca iônica e sorção do material (Nayak & Hasnain *et al.*, 2020). Assim, a interação entre celulose e alginato, bem como carboximetilcelulose e alginato, ocorre nos blocos de ácido manurônico (M), enquanto o processo de gelificação com CaCl_2 ocorre nos blocos de ácido gulurônico (G) (Figura 12).

A molécula de CMC pode interagir com a molécula de alginato em duas regiões diferentes: onde o grupo carboxilato (COO^-) na estrutura CMC interage com o grupo hidroxila (OH) do alginato, e onde o grupo carboxilato (COO^-) no alginato interage com o grupo hidroxila (OH) presente no CMC. Ao contrário da celulose, que interage com o alginato apenas através do grupo hidroxila presente na molécula de celulose, conforme proposto no esquema representado na Figura 13 (a) e (b).

Figura 12. Esquema de interação íon Ca (II) com a molécula de alginato.

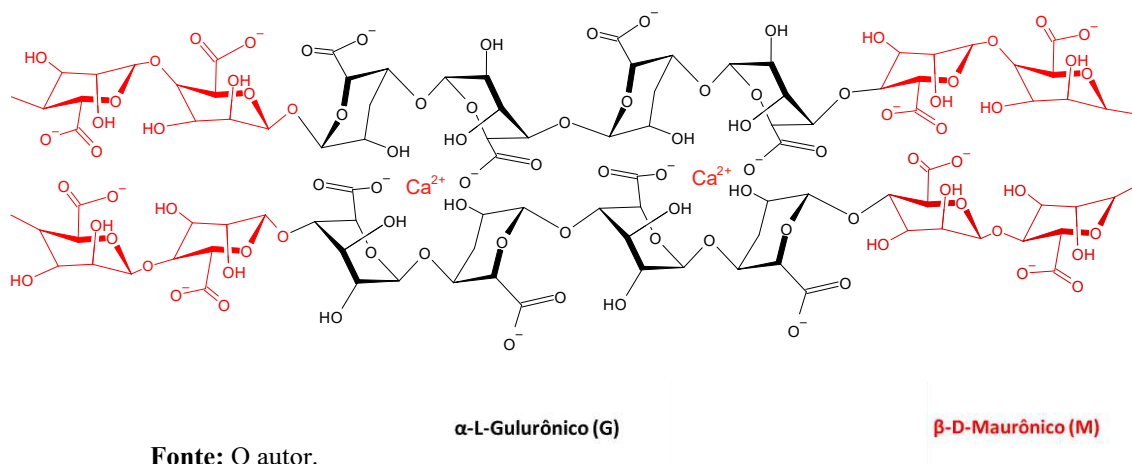
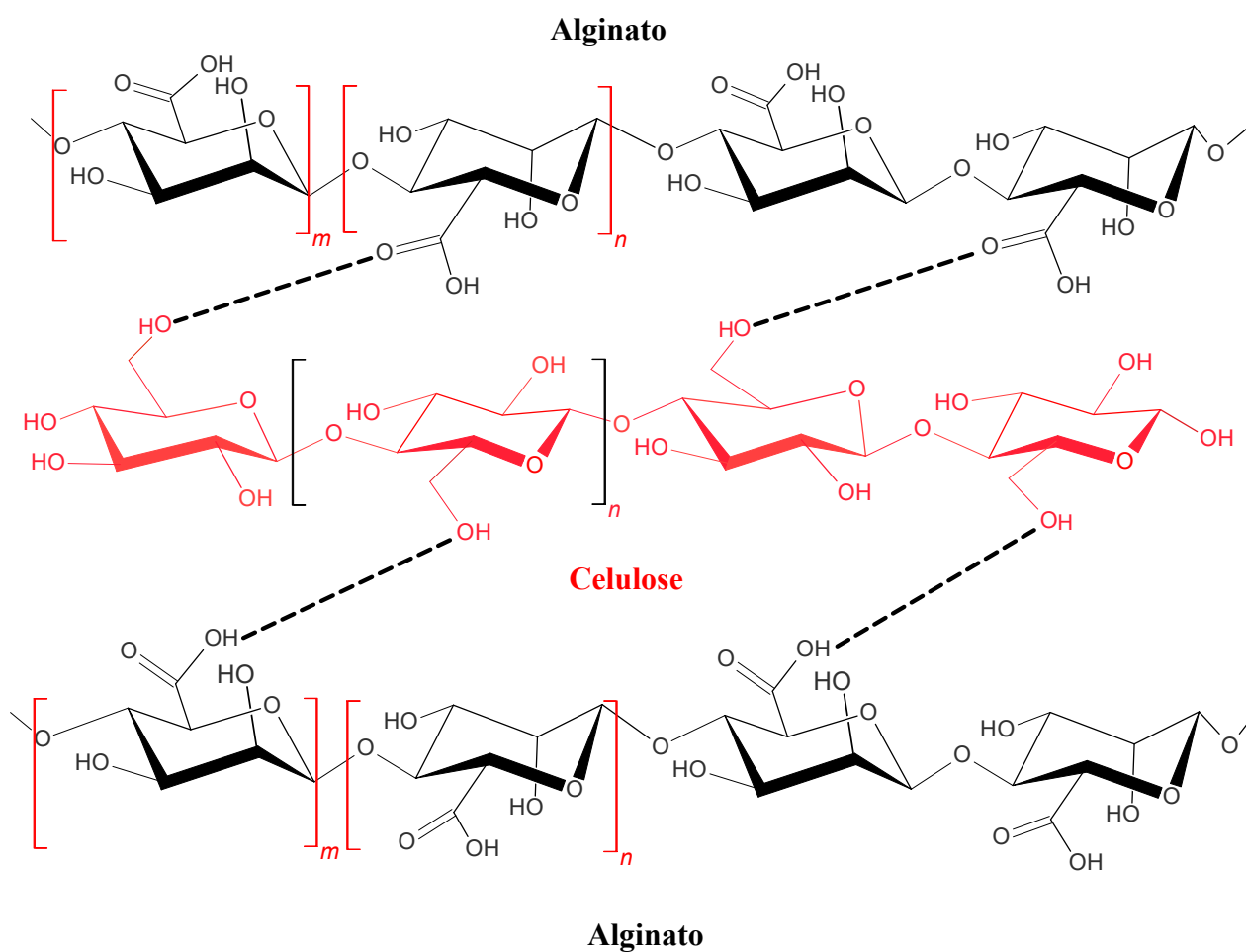
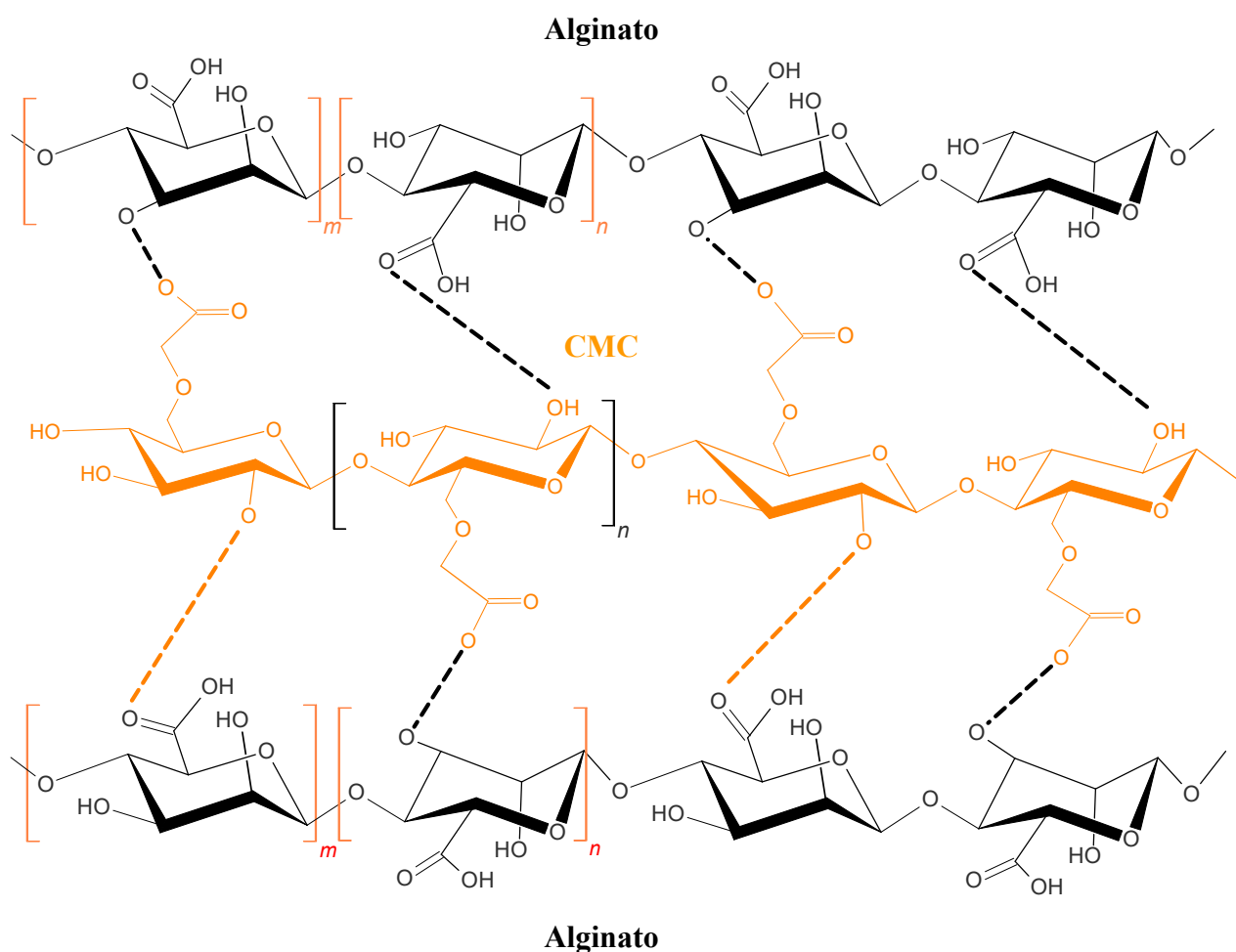


Figura 13. Esquema proposto de reação/interação para formação de (a) hidrogel de CEL/AL e (b) hidrogel de CMC/AL.

(a) CEL/AL



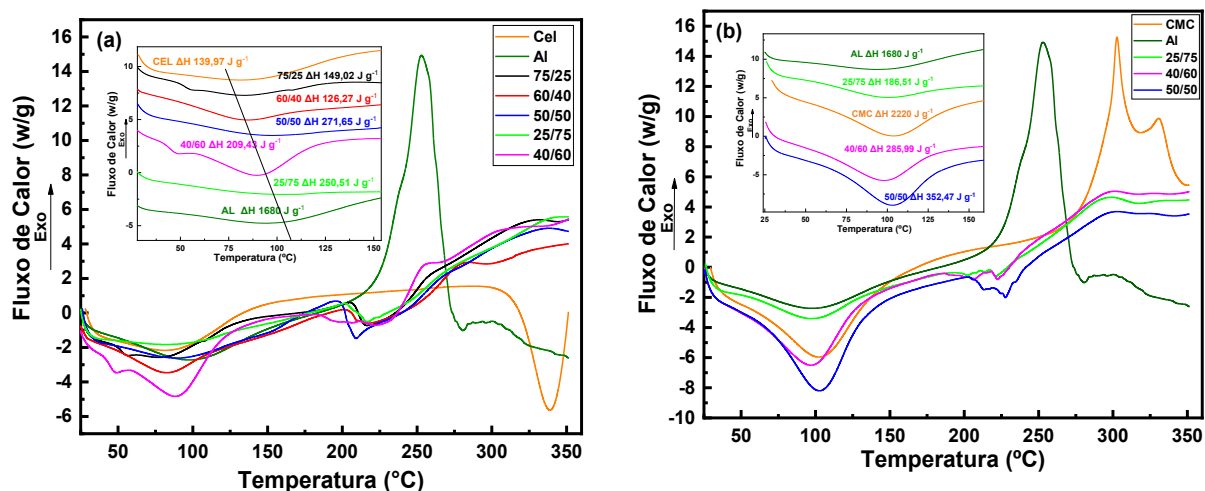
(b) CMC/AL

Fonte: O autor.

5.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A utilização da análise térmica via calorimetria exploratória diferencial (DSC) teve como objetivo quantificar processos físicos e químicos envolvendo alterações de energia sofridas pelo material polimérico ao ser aquecido a uma taxa de aquecimento especificada (ASTM D 3418-15). As amostras de hidrogel submetidas à análise de DSC, representadas na Figura 14 (a) e (b), revelaram eventos endotérmicos e exotérmicos típicos em polímeros (Jena *et al.*, 2023; Szécsényi & Holló *et al.*, 2023).

Figura 14. Curvas obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para (a) Celulose, alginato e hidrogéis de CEL/AL e (b) CMC, alginato e hidrogéis de CMC/AL.



Fonte: O autor.

O evento inicial é observado em todos os hidrogéis CEL/AL dentro da faixa de temperatura de 80 a 100 °C, conforme mostrado na Figura 14 (a) e Tabela S1 no material suplementar. Este evento representa um processo endotérmico ligado à perda de água. A faixa de temperatura mais alta para perda de água na CMC e em todos os hidrogéis CMC/AL (97 °C a 103 °C) em comparação aos hidrogéis CEL/AL (77 °C a 90 °C) é atribuída à maior afinidade do CMC pela água (Uyanga & Daoud, 2021). Esta característica é evidenciada na entalpia de hidratação associada a este evento, onde hidrogéis CMC/AL com maiores concentrações de CMC apresentam valores mais elevados de entalpia (ΔH), conforme observado na Tabela S1 no material suplementar. O hidrogel CMC/AL 50/50 destaca-se por possuir um índice de intumescimento significativamente superior ao do hidrogel CEL/AL 50/50, devido à maior afinidade da CMC por moléculas de água. A substituição parcial dos grupos hidroxila da celulose na CMC facilita esse processo de hidratação. A maior afinidade pela água e o maior intumescimento permitem que os hidrogéis retenham mais água, resultando em um evento endotérmico mais pronunciado (região de temperatura), como observado no primeiro evento na Figura 14 (b). Isso ocorre porque a energia absorvida durante este processo é maior, devido ao maior volume de água absorvido pelo hidrogel.

O segundo evento endotérmico ocorre na faixa de 186 a 235 °C para todos os hidrogéis CEL/AL e entre 189 e 235 °C para todos os hidrogéis CMC/AL, conforme representado nas Figuras 14 (a) e (b), respectivamente, e Tabela S1 no material suplementar. Este evento é atribuído à degradação do anel glicosídico presente na estrutura polimérica, ocorrendo mais próximo da temperatura de degradação do alginato, em torno de 253 °C, conforme indicado na Tabela S1 no material suplementar (Saleem *et al.*, 2023).

O terceiro evento corresponde à degradação completa das cadeias poliméricas dos hidrogéis, ocorre entre 250 e 340 °C para todos os hidrogéis CEL/AL (Figura 14 (a)). Todos os hidrogéis CMC/AL exibem o terceiro evento entre 290 a 300 °C, mais próximo da temperatura de degradação do CMC, que ocorre a 300 °C (Figura 14 (b)). Devido às interações de ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose, é impossível determinar seu ponto de fusão, pois o polímero se degrada antes de fundir (Jaiswal *et al.*, 2022). Assim, o evento detectado a 339 °C corresponde à degradação da celulose (Figura 14(a)).

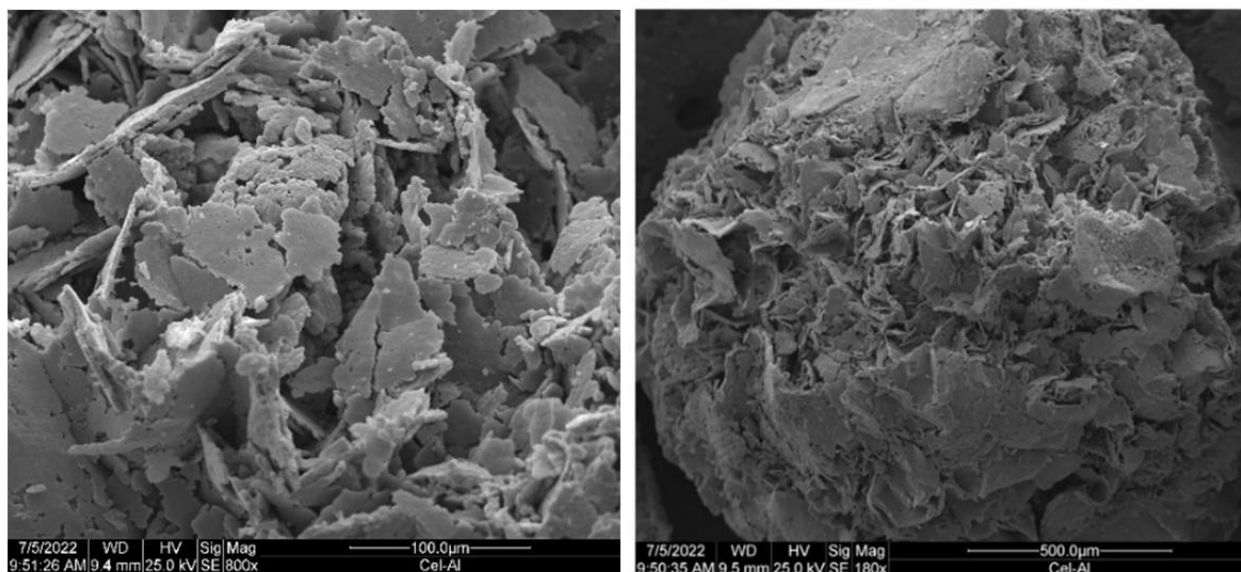
Os hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 exibiram maior índice de intumescimento e maior entalpia de hidratação em comparação aos demais hidrogéis produzidos neste estudo. Após o inchaço, os grupos superficiais ativos dos hidrogéis ficaram mais expostos, tornando-os mais acessíveis às moléculas de adsorbato. Portanto, esses hidrogéis foram selecionados para posteriores caracterizações e estudo da adsorção do corante azul de metileno (MB) e do Cádmio (Cd (II)).

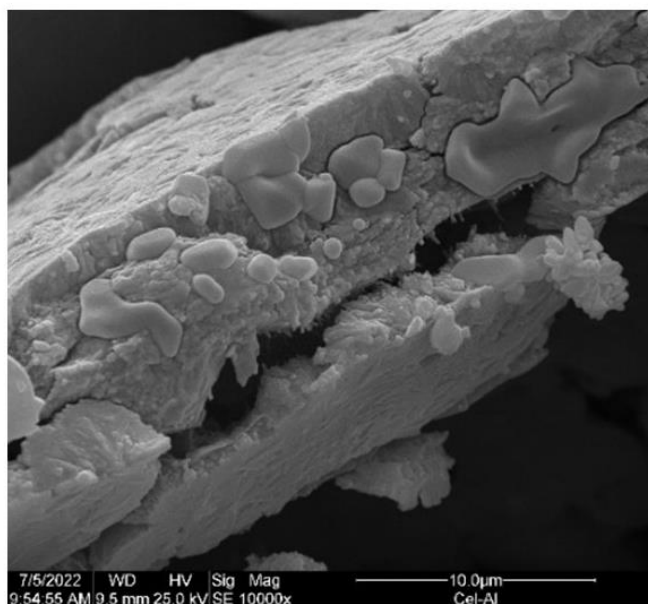
5.2.4. Morfologia dos Hidrogéis por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações sobre as características morfológicas dos hidrogéis como a presença de fissuras e poros (Dacrory *et al.*, 2018). Na Figura 15 (a) e (b) estão apresentadas as micrografias dos hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50, respectivamente.

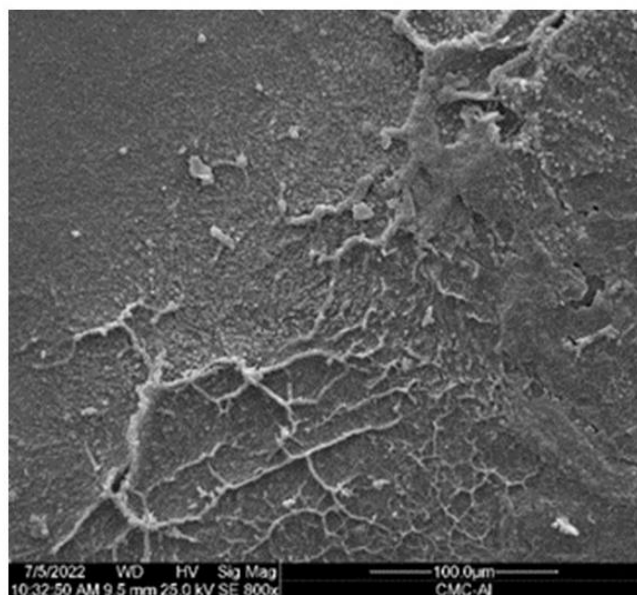
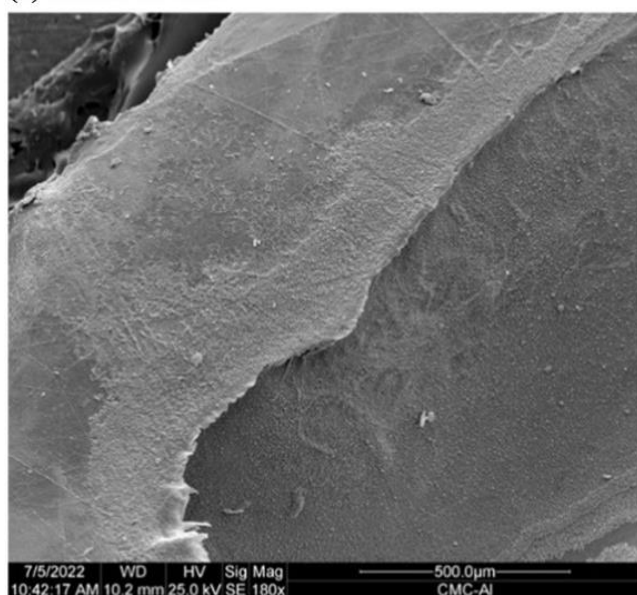
Figura 15. Imagens de MEV obtidas para (a) CEL/AL 50/50 (b) CMC/AL 50/50.

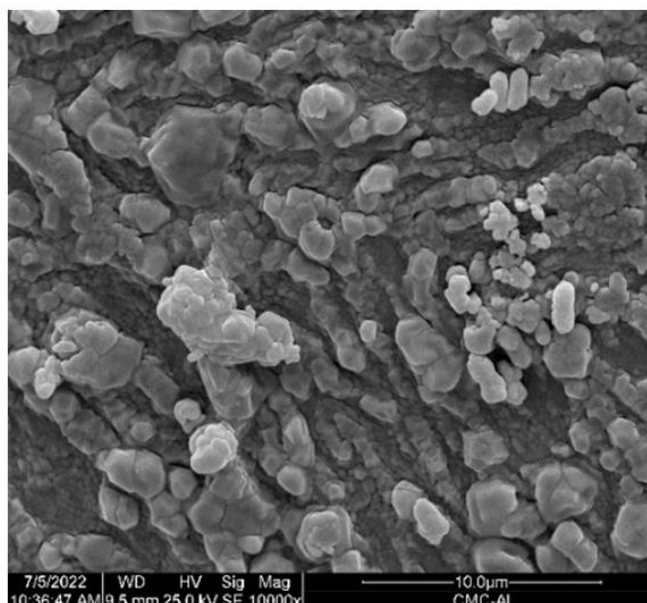
(a) CEL/AL 50/50





(b) CMC/AL 50/50





Fonte: O autor.

Ao observar as duas primeiras imagens do hidrogel CEL/AL 50/50, Figura 15 (a), nota-se que a morfologia externa possui formato esférico irregular, com muitos espaços vazios. Essa irregularidade traz lacunas na superfície do material, conforme observado na terceira imagem da Figura 15 (a), esses espaços vazios favorecem o processo de sorção de compostos, pois contribuem para o aumento da área superficial (Huang et al., 2022). A superfície irregular, com espaços vazios observados na Figura 15 (a) pode ser característica do CEL, determinando a possibilidade de moléculas como corantes e íons metálicos ficarem presas e adsorvidas na superfície (Touhami, 2022).

A propriedade de área superficial e porosidade validada através da Fisissorção de Nitrogênio por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Tabela S2 material suplementar) para os hidrogéis foi baixa em comparação com outros trabalhos semelhantes (Alam *et al.*, 2024; Salehi *et al.*, 2024; Wanga *et al.*, 2024; Salehi *et al.*, 2024; Wanga *et al.*, 2024). Porém, a eficiência de remoção dos contaminantes foi significativa e mais evidente no hidrogel CEL/AL 50/50 devido à interação química entre o hidrogel e o corante MB e íons Cd (II).

O hidrogel CMC/AL 50/50, Figura 15 (b), exibiu uma superfície mais compacta e com menos vazios comparado ao hidrogel CEL/AL 50/50, notou-se também que a área superficial específica e o volume específico de poros do CMC O hidrogel /AL 50/50 é menor que o hidrogel CEL/AL 50/50 (Tabela S2 material suplementar), justificando seu aspecto mais compacto observado nas micrografias Figura 20 (b). Estas características estão de acordo com as interações

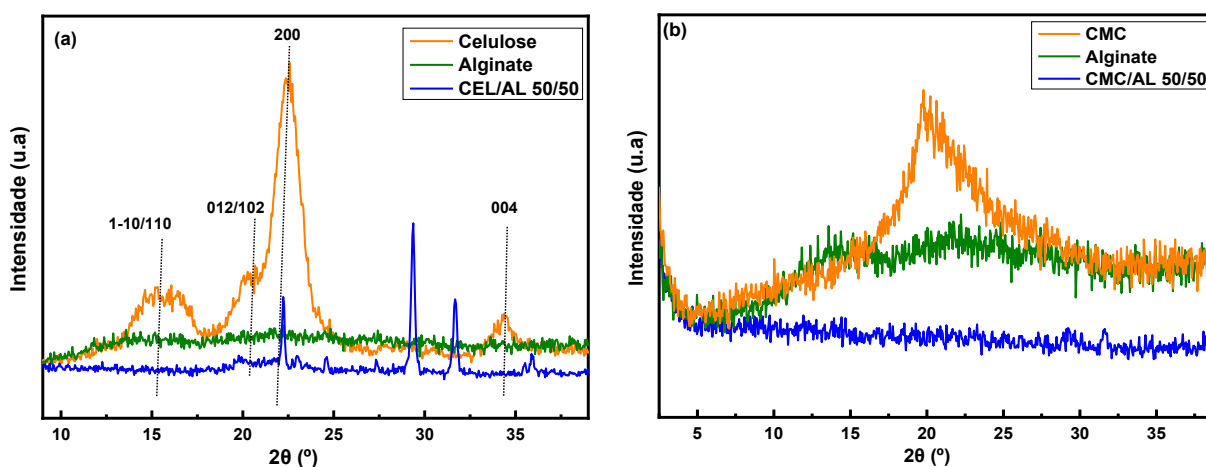
propostas neste trabalho, Figura 13 (a) e (b) item 4.5.2., pois a molécula CMC interage com a molécula de alginato em duas regiões diferentes, sendo mais “conectada”, apresentando menos espaços vazios que o hidrogel de CEL/AL 50/50.

Na literatura, as esferas de alginato puro possuem superfície rugosa (Roquero *et al.*, 2022) portanto, a superfície mais compacta no hidrogel CMC/AL pode estar relacionada à morfologia do CMC, Figura 15 (b). Além disso, de acordo com o tamanho médio dos poros obtido de todos os hidrogéis CEL/AL e CMC/AL (Tabela S2 material suplementar), eles podem ser considerados mesoporosos (IUPAC, 1985).

5.2.5. Difração de Raio X

A difração de raio-X (DRX) foi utilizada a fim de verificar a estrutura do material quanto a cristalinidade. Na Figura 16 são apresentados os difratogramas dos polímeros de CEL, AL, CMC, e dos hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50.

Figura 16. Difratograma de Raios X para (a) Celulose, alginato e hidrogel CEL/AL 50/50 e (b) CMC, alginato e hidrogel de CMC/AL.50/50.



Fonte: O autor.

No difratograma apresentado na Figura 16 (a) é possível notar que a celulose microcristalina apresenta 4 picos característicos em $2\theta = 15,6^\circ$, $20,2^\circ$, $22,4^\circ$ e $34,4^\circ$ responsáveis pelos índices de Miller (1-10/110), (012/102), (200) e (040) respectivamente, sendo os principais contribuintes de intensidade os três índices de Miller de (1-10), (110) e (200), característicos da celulose tipo I (Alfred & French, 2014; Pereira *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2010).

O hidrogel CEL/AL 50/50 apresenta dois picos característicos da celulose em $2\theta = 19,8^\circ$ e 22° no difratograma com intensidade notavelmente enfraquecida em comparação aos

respectivos picos característicos da celulose tipo I (Figura 16 (a)). Além disso, o hidrogel CEL/AL 50/50 não apresenta os demais picos característicos da celulose em $2\theta = 15,6^\circ$ e $34,4^\circ$, o que pode inferir que houve alteração na estrutura cristalina da celulose no processo de dissolução da celulose e síntese do hidrogel CEL/AL 50/50 (Nam et al., 2016). Além disso, o hidrogel CEL/AL 50/50 apresenta dois picos característicos em $2\theta = 29,3^\circ$ e $31,7^\circ$, Figura 16 (a), o que provavelmente deve estar associado à presença de íons cálcio na superfície do hidrogel que não foram completamente removidos durante a lavagem após reticulação em CaCl_2 (Putra et al., 2024; Claquesin et al., 2021; Moreira et al., 2018).

A CMC apresenta um pico de difração característico em torno de $2\theta = 19,8^\circ$ o que indica uma estrutura de baixa cristalinidade, Figura 16 (b) (Alsulami & Rajeh, 2023). No padrão de difração do hidrogel CMC/AL 50/50 não foi possível observar nenhum pico de difração, caracterizando o hidrogel como amorfo, Figura 16 (b). Essa característica amorfa do hidrogel CMC/AL 50/50 está relacionada ao seu maior índice de intumescimento, pois a ausência de ordenamento cristalino permite uma maior interação e afinidade com moléculas de água. A estrutura amorfa facilita a penetração e absorção de água, resultando em um maior intumescimento em comparação aos hidrogéis CEL/AL, que possuem regiões cristalinas, como observado na Figura 16 (a) (Yang et al., 2022). Além disso, a estrutura amorfa do hidrogel de CMC/AL 50/50 permite um maior número de interações hidrofílicas entre as cadeias poliméricas e as moléculas de água, justificando a maior entalpia de hidratação, como foi observado em Figura 14 (b) no item 5.2.3.

5.5.6. Estudo de adsorção de corante Azul de Metileno (MB) e íons Cd (II)

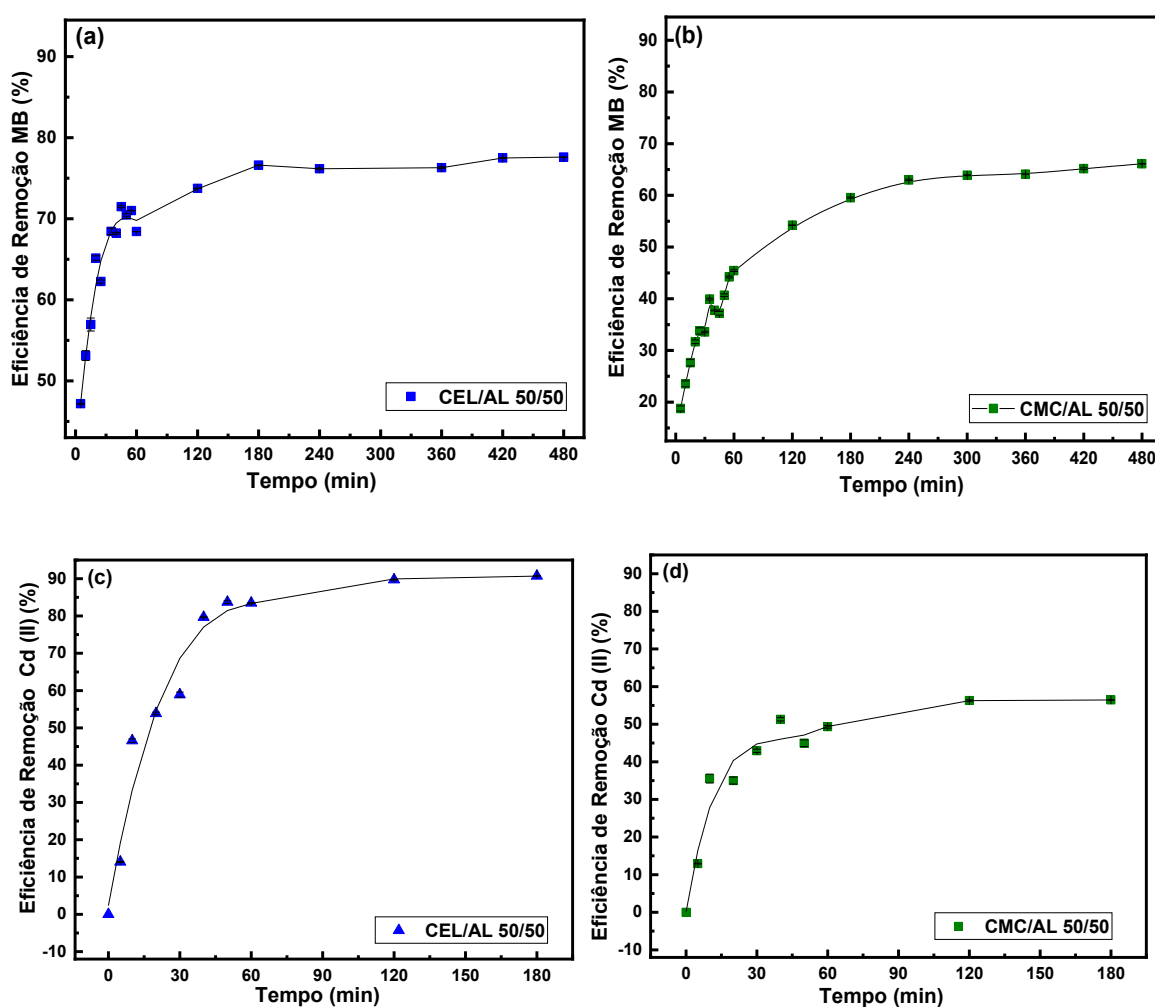
Experimentos iniciais em lote foram conduzidos para avaliar o uso potencial de hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 como adsorventes para remoção de corante azul de metileno (MB) e íons cádmio (Cd (II)) a partir de soluções aquosas. Os efeitos da massa de hidrogel e pH da solução adsorvato, apresentados na Tabela S3 e S4 no material suplementar, tempo de contato e concentração adsorvato foram otimizados para estimar a eficiência de remoção (ER%) e capacidade de adsorção (q_e) do corante MB e íons Cd (II).

5.2.6.1. Efeito do tempo de contato e cinética de adsorção

O tempo necessário para alcançar o equilíbrio é crucial nas investigações do processo de sorção, a cinética descreve a taxa de sorção das moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente.

Avaliou-se a influência do tempo de contato na sorção do corante MB em intervalos de 5 a 480 minutos, com concentração inicial de 25 mg.L^{-1} , $0,05 \text{ g}$ de hidrogel de CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50, pH inicial natural da solução ($\text{pH} \cong 8,0$) e pH final da solução $9,0-10,0$. Para os íons Cd (II), o tempo de contato foi de 5 a 180 minutos, com $0,5 \text{ g}$ de hidrogel de CEL/AL 50/50 e $0,4 \text{ g}$ de CMC/AL 50/50, concentração inicial de 10 mg.L^{-1} e pH inicial natural da solução $\text{pH} \cong 5,9$ e pH final da solução $9,0-10,0$. A influência do tempo de contato foi analisada à temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$), Figura 17.

Figura 17. Eficiência de remoção (%) em relação ao tempo a 25°C para: (a) corante MB 25 mg.L^{-1} (5 a 480 min) $0,05 \text{ g}$ de CEL/AL 50/50 (a) e CMC/AL 50/50 (b), pH natural da solução ($\cong \text{pH } 8$) e pH final da solução $9,0-10,0$. Íons Cd (II) 10 mg.L^{-1} (5 a 180 min), $0,5 \text{ g}$ de CEL/AL 50/50 (c) e $0,4 \text{ g}$ de CMC/AL 50/50 (d), pH natural da solução ($\cong 5,9$) e pH final da solução $9,0-10,0$.



* Os resultados são expressos em (média \pm erro padrão). **Fonte:** O autor.

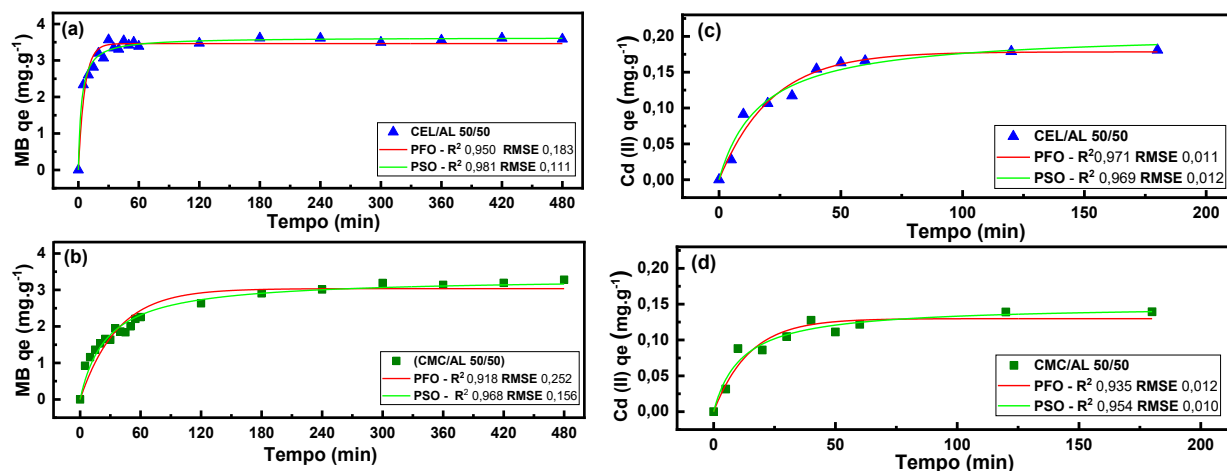
A remoção do corante MB atinge o equilíbrio após 180 min com 76 % para o hidrogel CEL/AL 50/50 e para CMC/AL 50/50 em 240 min com 63 %, Figura 17 (a) e (b) respectivamente. Para íons Cd (II), o equilíbrio ocorre após 60 min com 89 % e 56 % de remoção de íons Cd (II) para o hidrogel CEL/AL 50/50 e CMC/AL, Figura 17 (c) e (d) respectivamente. Considerando que o número de sítios ativos disponíveis na superfície dos hidrogéis nos tempos iniciais para a sorção

do corante MB e dos íons Cd (II) é maior, com o passar do tempo ocorre a saturação dos sítios adsorventes do hidrogel com posterior equilíbrio do sistema. Considerando que o índice de intumescimento máximo para o hidrogel de CMC/AL 50/50 ocorre em 300 min e para CEL/AL 50/50 em 60 min, a máxima eficiência de remoção deveria ocorrer após estes tempos para ambos os hidrogéis, na remoção de corante MB é observado esse fenômeno. Porém, para a remoção de íons Cd (II) a eficiência máxima de remoção ocorre antes que os hidrogéis atinjam o máximo índice de intumescimento. Para esclarecer e obter mais informações sobre o processo de adsorção do corante MB e dos íons Cd (II) nos hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50, foram realizados estudos cinéticos, aplicando modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e difusão intrapartícula (DF) (Li et al., 2023; Lagergren, 1898; Weber & Morris 1963).

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada comparando os coeficientes de correlação (R^2), q_e experimental com o q_e obtido pela modelagem e raiz quadrada do erro-médio (RMSE). Conforme mostrado na Figura 18 (Tabela S5 e S6 material suplementar), o modelo PSO descreve melhor a taxa de adsorção do corante MB para os hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50, e a adsorção dos íons Cd (II) para o hidrogel CMC/AL 50/50 (Figura 18 (a), (b) e (d)). O melhor ajuste ao modelo PSO indicou que a velocidade depende do número de espécies químicas adsorvidas na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Prajapati & Mondal, 2020). Em alguns estudos encontrados na literatura, o modelo de pseudo-segunda ordem geralmente fornece o melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção do corante catiônico MB (Zhang *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2022; Prajapati & Mondal, 2020).

A cinética de adsorção de íons Cd (II) no hidrogel CEL/AL 50/50 foi melhor descrita pelo modelo cinético PFO, Figura 18 (c) (Tabela S6 material suplementar), indicando que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos (Yang *et al.*, 2022).

Figura 18. Modelos cinéticos não lineares de PFO, PSO a 25 °C para: corante MB 25mg.L⁻¹ (5 a 480 min), 0,5 g de (a) CEL/AL 50/50 e (b) CMC/AL 50/50, pH natural da solução (pH \cong 8) e pH final da solução 9,0-10,0. Íons Cd (II) 10 mg.L⁻¹ (5 a 180 min), 0,5g de (c) CEL/AL 50/50 e 0,4 g de (d) CMC/AL 50/50, pH natural da solução (pH \cong 5,9) e pH final da solução 9,0-10,0.

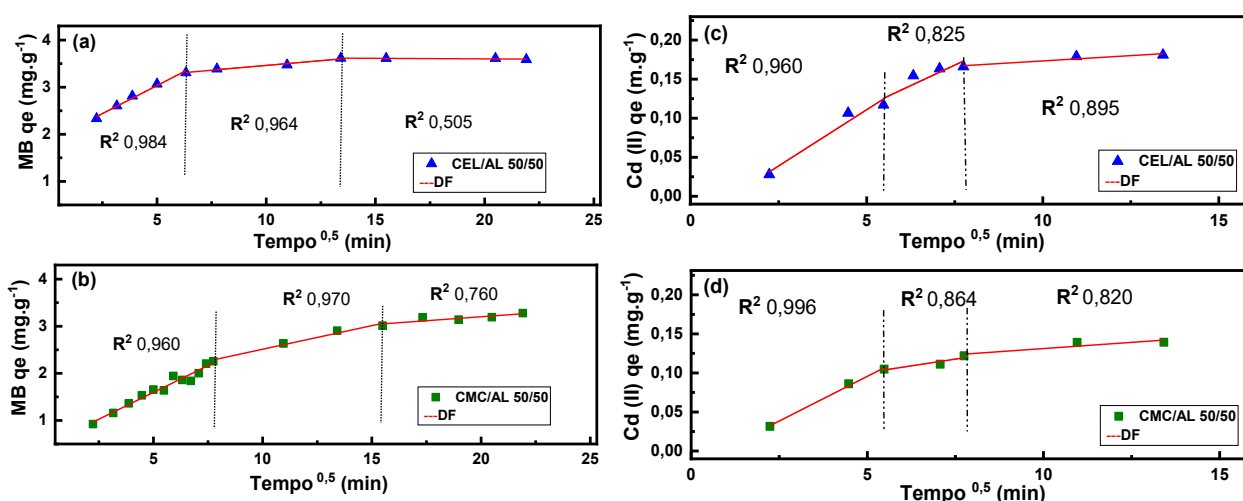


Fonte: O autor.

A equação de difusão intrapartícula mais comumente usada para sistemas de adsorção foi proposta por Weber e Morris (1963). Neste modelo, um comportamento linear do gráfico de q_e versus tempo^(0,5) (Figura 19) indicou que a difusão intrapartícula é limitante no processo de adsorção. Os hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 apresentaram o mesmo comportamento para adsorção do corante MB e para íons Cd (II) (Figura 19 (a), (b), (c) e (d)). A primeira etapa ocorre de 5 a 40 min na adsorção do corante MB Figura 19 (a) e (b), e de 5 a 30 min na adsorção dos íons Cd (II) Figura 19 (c) e (d), essa etapa é referente à difusão do corante MB e íons Cd (II) na camada externa dos hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50, possui uma curva mais acentuada, indicando que a adsorção é rápida e que há forte interação entre o corante MB e os íons Cd (II) com grupos de cargas negativas (-COO e -OH) nos hidrogéis (Wang & Guo, 2020). Observou-se também que os valores das taxas de difusão intrapartículas foram menores para CMC/AL 50/50 do que para CEL/AL 50/50, para os dois contaminantes analisados. A constante C (mg g⁻¹) no modelo de difusão intrapartícula indica a espessura da camada limite, os valores de C próximos de zero na adsorção dos íons Cd (II) nos dois hidrogéis sugerem que a resistência à difusão externa é mínima, e que a adsorção é controlada principalmente pela difusão intrapartícula. Em contraste, valores de C diferentes de zero, observados na adsorção do corante MB indicam uma resistência significativa na camada limite, sugerindo que a difusão externa também desempenha um papel importante no processo de adsorção (Weber & Morris, 1963).

A segunda etapa foi de 40 a 180 min na adsorção do corante MB Figura 19 (a) e (b), e de 30 a 60 min na adsorção dos íons Cd (II) Figura 19 (c) e (d), nessa etapa há ainda há a presença de sítios disponíveis para a sorção do corante MB e íons Cd (II), embora muitos dos quais foram preenchidos na etapa anterior. A terceira e última etapa correspondem ao estágio de equilíbrio e ocorre de 180 a 480 min na adsorção do corante MB Figura 19 (a) e (b), e de 60 a 180 min na adsorção dos íons Cd (II) Figura 19 (c) e (d), onde a velocidade de sorção é bem menor, observada pelo valor de k_{dif} , (Tabela S5 e S6 material suplementar), até finalmente entrar em equilíbrio devido à baixa concentração do adsorvato na fase líquida (Wang & Guo, 2022).

Figura 19. Modelo de DF a 25 °C para: corante MB 25mg.L⁻¹ (5 a 480 min), 0,5 g de (a) CEL/AL 50/50 e (b) CMC/AL 50/50, pH natural da solução \cong pH 8,0 e pH final da solução 9,0-10,0. Íons Cd (II) 10 mg.L⁻¹ (5 a 180 min), 0,5g de (c) CEL/AL 50/50 e 0,4 g de (d) CMC/AL 50/50, pH natural da solução pH \cong 5,9 e pH final da solução 9,0-10,0.



Fonte: O autor.

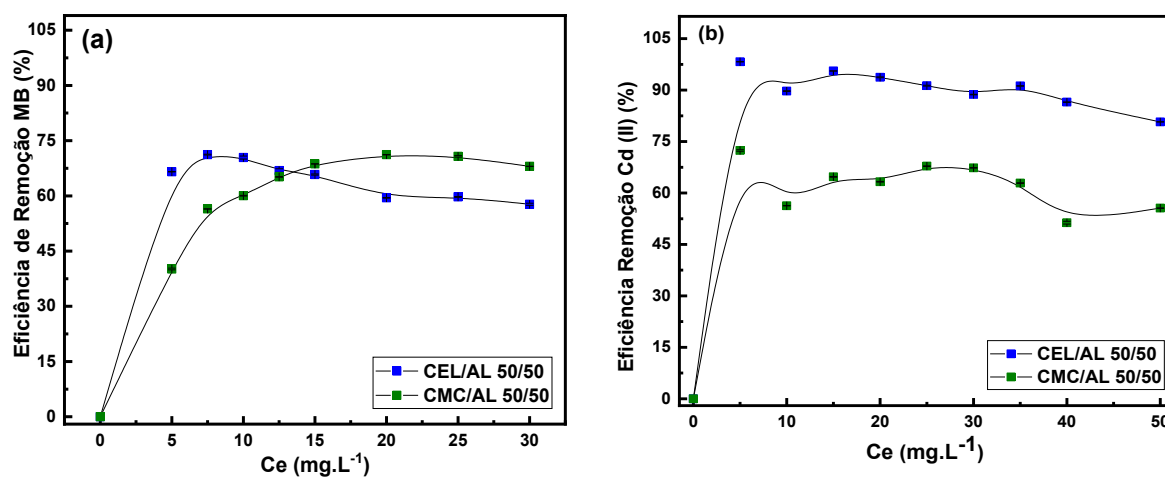
A eficiência máxima na remoção do corante MB para os hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 é alcançada após o intumescimento do material, isso sugere que a adsorção do corante MB é dependente do intumescimento do hidrogel. Inicialmente, o hidrogel passa por um processo de intumescimento, aumentando seu volume e criando mais espaço para a adsorção. Por outro lado, para os íons Cd (II) o processo ocorre de maneira inversa, primeiro, os hidrogéis adsorvem os íons Cd (II) e só então começam a intumescer. Isso sugere que, neste caso, a capacidade de adsorção de íons Cd (II) não depende da expansão inicial do hidrogel e sim das interações entre o hidrogel e o contaminante. Esse comportamento também foi notado no modelo de difusão intrapartícula (Figura 19), onde a primeira

etapa da difusão, que é referente a difusão dos contaminantes na camada externa do hidrogel, foi a etapa rápida, observada pelo primeiro valor de K_{dif} (Tabela S5 e S6 material suplementar). Com isso, esta fase inicial de adsorção é extremamente rápida e não está diretamente relacionada ao grau de intumescimento do hidrogel, pois os íons Cd (II) encontram e ocupam rapidamente os principais sítios de adsorção acessíveis na superfície do hidrogel. Consequentemente, a eficiência máxima de remoção de íons Cd (II) é alcançada antes que o hidrogel atinja seu máximo intumescimento. Após essa fase inicial de adsorção rápida, mesmo que o hidrogel continue a intumescer e aumentar de volume, a quantidade de íons Cd (II) removida não aumenta significativamente. Isso se deve ao fato de que os sítios de adsorção mais acessíveis estão ocupados e o aumento no grau de intumescimento não proporciona acesso significativo a novos sítios de adsorção para os íons Cd (II). Portanto, a relação entre o intumescimento do hidrogel e a eficiência de remoção varia conforme o tipo e tamanho do contaminante.

5.2.6.2. Efeito da concentração inicial e isothermas de adsorção

A influência da concentração inicial no processo de adsorção foi avaliada para o corante MB e íons Cd (II). Para o corante MB, utilizaram-se concentrações de 5 a 30 mg.L^{-1} , 0,05 g de hidrogel, pH inicial $\cong 8,0$ e pH final 9,0-10,0. Para os íons Cd (II) as concentrações iniciais variaram de 5 a 50 mg.L^{-1} , com 0,5 g de hidrogel de CEL/AL 50/50 e 0,4 g de hidrogel de CMC/AL 50/50, pH inicial $\cong 5,9$ e pH final 9,0-10,0. A influência da concentração foi avaliada em oito horas a temperatura ambiente (25°C), conforme Figura 20.

Figura 20. Eficiência de remoção (%) em oito horas a 25°C em diferentes concentrações de (a) corante MB (5 a 30 mg L^{-1}), 0,05g dos hidrogéis, pH natural da solução \cong pH 8,0 e pH final da solução 9,0-10,0; (b) Íons Cd (II) (5 a 50 mg L^{-1}) 0,5 g de CEL/AL 50/50 e 0,4 g de CMC/AL 50/50, pH natural da solução \cong 5,9 e pH final da solução 9,0-10,0.

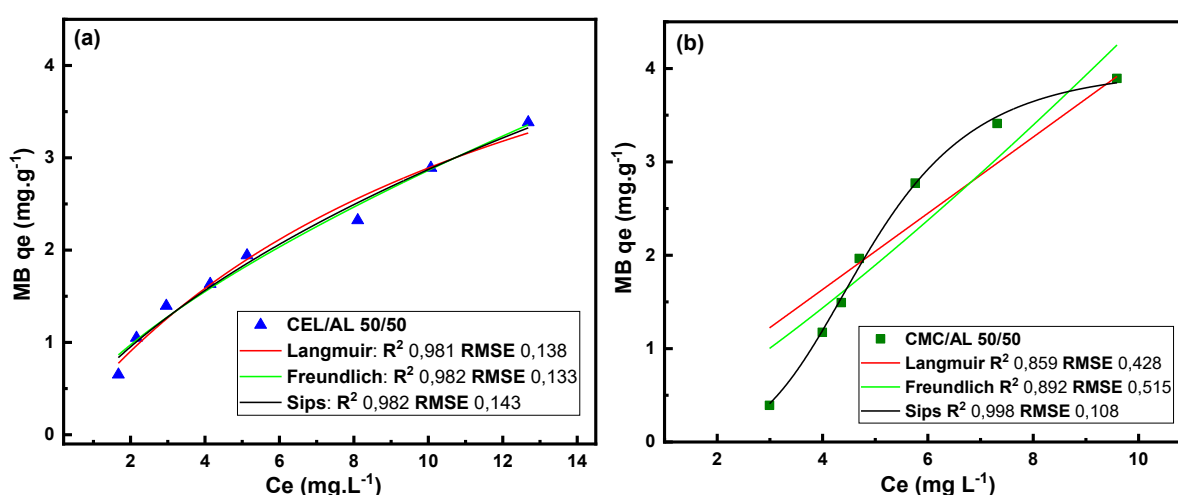


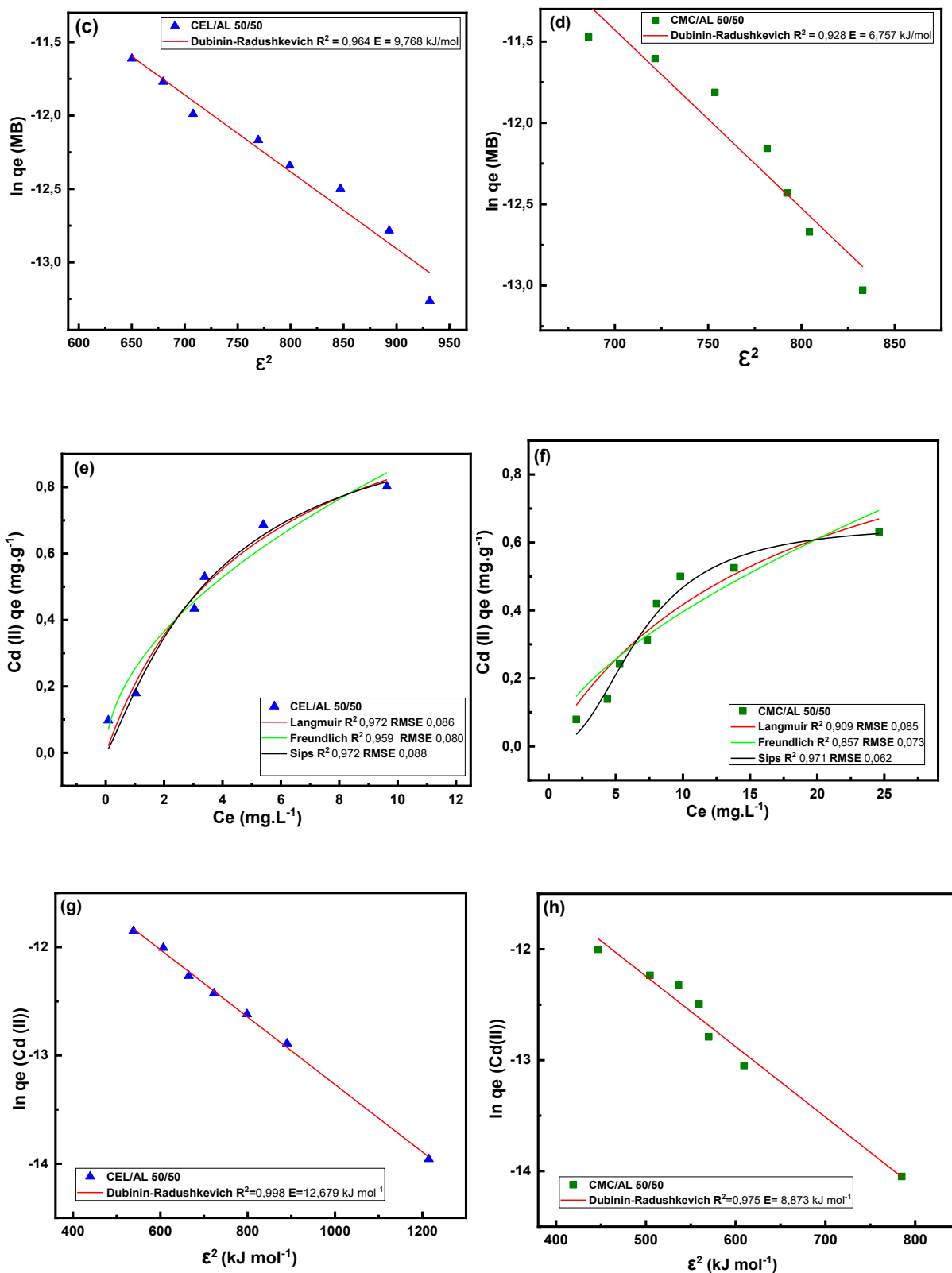
* Os resultados são expressos em (média \pm erro padrão). **Fonte:** O autor.

Os hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 apresentaram maior eficiência de remoção do corante MB com 71 %, atingindo o equilíbrio em 7,5 e 20 mg. L⁻¹ respectivamente, Figura 20 (a). A maior eficiência de remoção para íons Cd (II) foi de 98 % e 72 % respectivamente, com concentração inicial de 5 mg. L⁻¹, Figura 20 (b). Observando que a partir destas quantidades de corante MB e íons Cd (II) não há diferenças significativas na eficiência de remoção ($P < 0,05$). Em baixas concentrações de corante MB e íons Cd (II), pode haver numerosos sítios de adsorção disponíveis nos hidrogéis e assim maior eficiência de remoção, esta situação muda com o aumento da concentração de corante MB e íons Cd (II), devido à forte competição por sítios de adsorção até atingir o equilíbrio (Ding *et al.*, 2023; Ayouch *et al.*, 2021).

Para esclarecer ainda mais o mecanismo de adsorção do corante MB e íons Cd (II) pelos hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50, dados experimentais de adsorção em diferentes concentrações dos adsorventes foram ajustados usando modelos isotérmicos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips e o modelo linear Dubinin-Radushkevich (DR), Figura 21 (Aslani & Amik, 2021).

Figura 21. Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para corante MB (5-30 mg L⁻¹) usando 0,05 g de hidrogel, pH inicial \cong 8 e pH final 9,0-10,0 a 25°C: (a) CEL/AL 50/50, (b) CMC/AL 50/50 e modelo linear de DR para (c) CEL/AL 50/50 e (d) CMC/AL 50/50. Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para Íons Cd (II) (5-50 mg L⁻¹) usando 0,5 g de CEL/AL 50/50 e 0,4 g de CMC/AL 50/50, pH inicial \cong 5,9 e pH final 9,0-10,0: (e) CEL/AL 50/50, (f) CMC/AL 50/50 e modelo linear de DR para (g) CEL/AL 50/50 e (h) CMC/AL 50/50.





Fonte: O autor.

Os dados de adsorção do corante MB para o hidrogel CEL/AL 50/50 ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich, com coeficiente de correlação (R^2) mais próximo de 1 e menor RMSE,

Figura 21 (a), em relação aos demais modelos (Tabela S7 material suplementar). O melhor ajuste ao modelo de Freundlich indica que a superfície do hidrogel CEL/AL 50/50 é energeticamente heterogênea e a adsorção ocorre em multicamadas, o que implica uma distribuição exponencial para ocupar os diversos tipos de sítios de adsorção no hidrogel (Panda *et al.*, 2021). O modelo de Langmuir e Sips na adsorção de íons Cd (II) para o hidrogel CEL/AL 50/50 apresentou R^2 mais próximo de 1 comparado ao modelo de Freundlich, e o valor de RL (parâmetro de equilíbrio de Langmuir) entre 0 e 1, sugerindo que na sorção do íons Cd (II) para o hidrogel CEL/AL 50/50 existe um número definido de sítios e energia equivalente para que apenas uma molécula seja adsorvida, as moléculas adsorvidas não interagem entre si e a adsorção ocorre em monocamada (Tabela S8 material suplementar) (Zhu *et al.*, 2023).

No hidrogel CMC/AL 50/50, a adsorção do corante MB e dos íons Cd (II) foi melhor descrita pelo modelo Sips, (Tabela S7 e S8 material suplementar), com R^2 mais próximo de 1, menor RMSE e a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) obtida pela equação de Sips próxima do valor q_{max} obtido experimentalmente. O valor de n , relacionado à heterogeneidade da superfície do hidrogel de CMC/AL 50/50, foi maior que 1,0 para o modelo Sips, indicando que a superfície é energeticamente heterogênea com adsorção do corante MB e íons Cd (II) em múltiplas camadas na superfície do hidrogel (Zhu *et al.*, 2023; Redlich & Peterson, 1959; Redlich e Peterson, 1958).

Quando os hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 entram em contato com o corante MB, podem ocorrer interações entre os átomos de nitrogênio do corante MB e os grupos carboxilato (COO^-) presentes na molécula de alginato e CMC. Outra interação que pode ser eficaz no processo de adsorção de MB é a interação $n-\pi$, entre os grupos de oxigênio na superfície do hidrogel (agente doador de elétrons) e os anéis aromáticos das moléculas de azul de metileno (agente receptor de elétrons) (Soleimani *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2022). No estudo proposto por Zeng *et al.* (2023) foi relatado que a sorção de MB sobre carboximetilcelulose apresenta resultados positivos devido às interações entre os grupos carboxílicos do polímero aniônico e o corante MB, comprovando que o CMC é um bom adsorvente para corantes catiônicos como o MB. A adsorção de íons metálicos, como íons Cd (II) pode ser determinada pelas interações intermoleculares entre o adsorvato e os hidrogéis, por exemplo, interação eletrostática, van der Waals e interações de hidrogênio (Lin *et al.*, 2023). Adicionalmente, também pode ocorrer troca iônica no processo de adsorção de íons metálicos (Yang *et al.*, 2022).

O pH no ponto de carga zero (pHpzc) é um parâmetro crucial na adsorção, pois indica o pH no qual a superfície do hidrogel não possui carga líquida. Para o hidrogel de CEL/AL 50/50 o pH (pzc) foi de 7,56, enquanto para o CMC/AL 50/50 o pH (pzc) foi 8,15 (Tabela S9 material

suplementar). Em valores de pH acima, a superfície dos hidrogéis torna-se negativamente carregada, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas como o corante MB e íons Cd (II) (Huang & Stumm, 1973).

A solução de corante MB apresentou pH inicial de 8, ligeiramente acima do pH (pzc) dos dois hidrogéis, CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50, favorecendo a adsorção do corante MB, uma vez que a superfície dos hidrogéis estará carregada negativamente, atraindo os íons positivos do corante MB. O aumento do pH entre 9 e 10 durante o equilíbrio de adsorção favorece a desprotonação dos grupos funcionais dos hidrogéis aumentando a capacidade de adsorção de íons catiônicos (Yang et al., 2022). Um comportamento semelhante foi observado na adsorção de íons Cd (II), com pH da solução inicial de 5,9, abaixo do pH (pzc) dos hidrogéis de CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50. Neste pH, a superfície dos hidrogéis não está negativamente carregada, o que inicialmente pode não favorecer a adsorção de íons Cd (II). No entanto, ao adicionar os hidrogéis, o pH da solução aumentou entre 9 e 10, favorecendo a desprotonação dos grupos funcionais dos hidrogéis aumentando a capacidade de adsorção de íons Cd (II) (Yang et al., 2022). Esse fenômeno pode ser observado na eficiência de remoção desse contaminantes pelos hidrogéis, Figura 20 CEL/AL 50/50 (a) e CMC/AL 50/50 (b).

O modelo de isoterma Dubinin-Radushkevich (DR) foi utilizado para investigar a natureza da sorção. Essa isoterma é mais geral que a isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips, pois não assume superfície homogênea ou potencial de adsorção. O valor de E, obtido pelo modelo DR que indica à energia envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução até a superfície adsorvente foi menor 16 kJ mol^{-1} e maior que 8 kJ mol^{-1} ($8 \text{ kJ mol}^{-1} < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Wang et al., 2007) na adsorção do corante MB e dos íons Cd (II) no hidrogel CEL/AL 50/50, (Figura 21 (c), (g)), indicando que a adsorção pode ser predominantemente por atração eletrostática. Na adsorção do corante MB e íons Cd (II) para o hidrogel de CMC/AL50/50 observou-se um valor $E \leq 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicando que a adsorção é predominantemente de natureza física (Figura 21 (d), (h)).

5.3. CONCLUSÃO

Neste estudo, hidrogéis de celulose (CEL) e alginato (AL), carboximetilcelulose (CMC) e alginato (AL) foram sintetizados por extrusão/solidificação em cloreto de cálcio (m/v). Os hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 foram selecionados para os experimentos de adsorção de corante MB e íons Cd (II), dentre as formulações produzidas, devido ao maior índice de intumescimento (I%). A análise espectroscópica dos hidrogéis CEL/AL e CMC/AL por FTIR-ATR revelou interações estruturais importantes, como associações poliméricas identificadas com o alargamento da banda em 3298 cm^{-1} em comparação aos polímeros puros. A interação entre os grupos carboxilato (COO^-) do alginato e os polímeros celulose e CMC, foi confirmada por mudanças nos espectros comparados com o espectro de alginato puro. Adicionalmente, foi possível propor a interação entre celulose e CMC com o alginato, que ocorre nos blocos de ácido manurônico (M), enquanto a gelificação envolve os blocos de ácido gulurônico (G), destacando interações mais complexas entre CMC e alginato. A análise térmica por DSC confirmou a boa estabilidade térmica dos hidrogéis, foi possível verificar alterações na estrutura cristalina da celulose na produção do hidrogel de CEL/AL 50/50 indicando que a mudança se deve a formação de uma nova estrutura polimérica. A ausência de cristalinidade no hidrogel de CMC/AL 50/50 e a baixa cristalinidade dos hidrogéis favoreceu o índice de intumescimento (I %) e o processo de adsorção, demonstrando eficiência na remoção de corante MB (70 % a 60 %) e íons Cd (II) (89 % a 56 %).

Nos estudos de adsorção desses contaminante foi notado que a influência do pH na adsorção indicou que a atração eletrostática foi o mecanismo predominante, sugerindo que as interações dos contaminantes com os hidrogéis podem ocorrer por interações de natureza física. Em experimentos de cinética de adsorção, os hidrogéis seguiram o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO), enquanto a adsorção dos contaminantes se ajustou melhor ao modelo isotérmico de Freundlich para o hidrogel CEL/AL 50/50 e ao modelo de Sips para o hidrogel CMC/AL 50/50. Adicionalmente, a análise do modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR) revelou que a adsorção do MB e íons Cd (II) pelo hidrogel CEL/AL 50/50 ocorre por atração eletrostática, enquanto no hidrogel CMC/AL 50/50 pode ser de natureza física.

Os resultados deste estudo representam uma contribuição relevante para o desenvolvimento de estratégias sustentáveis no tratamento de águas residuais. A utilização de hidrogéis de celulose e alginato, além de carboximetilcelulose e alginato, que são materiais

biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis, está em conformidade com os princípios da sustentabilidade, minimizando o impacto ambiental em comparação com materiais sintéticos. Os hidrogéis sintetizados demonstraram boa eficiência na remoção de corante azul de metileno e íons de cádmio Cd (II), alcançando 70 % de remoção para o corante e até 89 % para os íons cádmio. Esses resultados demonstram o potencial dos hidrogéis de CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 no tratamento de águas contaminadas, tornando-os promissores adsorventes para aplicação em processos de purificação de água.

Material Suplementar: 5. Desenvolvimento de hidrogéis de celulose e alginato, carboximetilcelulose e alginato para adsorção de corante azul de metileno (MB) e cádmio (Cd (II)).

Tabela S1. Atribuições das curvas de DSC Celulose (CEL), alginato (AL) e hidrogéis de CEL/AL, CMC, alginato (AL) e hidrogéis de CMC/AL.

Amostra	1º evento (°C)	Entalpia (ΔH J/g) Teórica	Entalpia (ΔH J/g)	2º evento (°C)	Entalpia (ΔH J/g)
AL	98		1680	253	536
CEL	80		139	338	127
CMC	102		2220	318	81
CEL/AL 25/75	82	1294	251	216	88
CEL/AL 40/60	87	1063	209	226	140
CEL/AL 50/50	88	909	272	208	117
CEL/AL 60/40	82	755	126	222	87
CEL/AL 75/25	73	524	149	222	82
CMC/AL 25/75	97	1815	187	210	16
CMC/AL 40/60	96	1896	286	215	17
CMC/AL 50/50	102	1950	352	222	72

Fonte: O autor.

Tabela S2. Áreas superficiais calculadas por BET para os hidrogéis de CEL/AL e CMC/AL.

Hidrogéis CEL/AL	Área superficial específica (m²/g) (BET)	Volume específico de poros (cm³/g) (BET)	Tamanho médio de Poros (nm) (BET)
25/75	0,31	1,9x10 ⁻³	12,33
40/60	0,57	3,3 x10 ⁻³	11,73
50/50	0,40	1,7 x 10 ⁻³	8,74
60/40	0,16	0,5 x10 ⁻³	5,81
75/25	0,12	0,3 x10 ⁻³	4,41
Hidrogéis CMC/AL	Área superficial específica(m²/g) (BET)	Volume específico de poros (cm³/g) (BET)	Tamanho médio de Poros (nm) (BET)
25/75	0,04	1,3 x10 ⁻⁴	5,74
40/60	0,05	0,6 x10 ⁻⁴	2,83
50/50	0,09	2,1 x10 ⁻⁴	5,03

Fonte: O autor.

Tabela S3. Eficiência de remoção (ER%) de **corante MB e Íons Cd (II)** em diferentes massas de hidrogel de CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 com concentração inicial da solução 30 mg.L⁻¹ de MB e 10 mg.L⁻¹ de Íons Cd (II) em oito horas com pH natural da solução (pH \cong 8,0 MB e pH \cong 5,9 Cd (II)) a 25°C.

Quantidade em gramas CEL/AL 50/50	ER% MB	ER% Cd (II)
0,05	33,58 ^a ±2,16	-
0,10	43,67 ^a ±2,64	73,13 ^c ± 0,52
0,20	-	82,36 ^d ±0,73
0,30	-	88,41 ^c ±0,94
0,40	-	91,34 ^{ab} ±0,57
0,50	-	92,75 ^a ±0,82
0,60	-	89,40 ^{bc} ±1,30
0,70	-	90,70 ^{abc} ±0,66
Quantidade em gramas CMC/AL 50/50	ER% MB	ER% Cd (II)
0,05	50,14 ^a ±1,67	-
0,10	57,90 ^a ±0,70	47,85 ^b ±2,36
0,20	-	54,50 ^{ab} ±2,00
0,30	-	56,54 ^a ±2,48
0,40	-	60,24 ^a ±2,34
0,50	-	56,52 ^a ±0,03

*Os Resultados são expressos em (média \pm desvio padrão). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P <0,05) de acordo com o teste de Tukey. **Fonte:** O autor.

Tabela S4. Eficiência de remoção (ER%) em diferentes pH de **corante MB** 25 mg.L⁻¹ com 0,05g de hidrogel de CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 e **Íons Cd (II)** 10mg.L⁻¹ com 0,5 g de hidrogel CEL/AL 50/50 e 0,4 g de hidrogel CMC/AL 50/50, em oito horas a temperatura ambiente (\cong 25 °C)

pH Inicial	CEL/AL 50/50 ER MB%	CMC/AL 50/50 ER MB%	CEL/AL 50/50 ER (%) Cd(II)	CMC/AL 50/50 ER (%) Cd(II)
4,0	80,40 ^a ±5,07	72,30 ^{cd} ±0,20	92,27 ^a ±1,76	56,70 ^a ±3,05
5,0	73,88 ^a ±3,66	72,09 ^d ±0,63	91,60 ^a ±0,58	50,11 ^a ±3,36
6,0	79,21 ^a ±0,77	73,86 ^{bc} ±0,09	90,49 ^a ±0,41	51,46 ^a ±2,91
7,0	78,54 ^a ±0,98	72,17 ^{cd} ±0,01	91,63 ^a ±0,26	54,45 ^a ±0,21
8,0	79,78 ^a ±0,92	74,78 ^b ±0,22	91,43 ^a ±1,70	51,76 ^a ±2,60
9,0	80,42 ^a ±0,12	74,84 ^b ±0,29	91,27 ^a ±0,24	52,51 ^a ±3,52
10,0	80,30 ^a	76,65 ^a ±0,32	90,28 ^a ±0,02	51,91 ^a ±0,97

* Os resultados são expressos em (média ± desvio padrão). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05) de acordo com o teste de Tukey. **Fonte:** O autor.

Tabela S5. Parâmetros cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e difusão intrapartícula (DF) em diferentes tempos de contato com corante MB 25mg.L⁻¹ em pH natural da solução pH \cong 8 e pH final da solução 9,0-10,0 a temperatura ambiente \cong 25°C para os hidrogéis de CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50.

Cinética Corante Azul de Metileno (MB) 25mg.L⁻¹		
Pseudo primeira ordem (PFO)	CEL/AL 50/50	CMC/AL 50/50
q_{e,exp} (mg g⁻¹)	3,615	3,277
q_e (mg g⁻¹)	3,462	3,063
k₁(min⁻¹)	0,158	0,027
R²	0,950	0,918
RSS	<0,001	<0,001
RMSE	0,183	0,252
Pseudo segunda ordem (PSO)	CEL/AL 50/50	CMC/AL 50/50
q_{e,exp} (mg g⁻¹)	3,615	3,338
q_e (mg g⁻¹)	3,629	3,338
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	0,088	0,011
R²	0,981	0,968
RSS	<0,001	<0,001
RMSE	0,111	0,156
Difusão Intrapartícula(DF)	CEL/AL 50/50	CMC/AL 50/50
k_{dif} (mg g⁻¹ min^{-0,5})	0,238	0,228
	0,041	0,100
	- 0,002	0,033
C (mg g⁻¹)	1,844	0,455
	3,055	1,509
	3,649	2,530
R²	0,984	0,960
	0,964	0,970
	0,505	0,760
RMSE	0,048	0,080
	0,025	0,058
	0,012	0,055

*q_e exp: capacidade máxima de sorção experimental; k₁, k₂, k_{dif}: constantes de velocidade para a sorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e constante de difusão intrapartícula, respectivamente. q_e: capacidade máxima de sorção teórico; C: intercepto. R²: coeficiente de determinação, RSS: soma dos erros ao quadrado. RMSE: Raiz quadrada do erro-médio. **Fonte:** O autor.

Tabela S6. Parâmetros obtidos de cinéticas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem não linear e difusão intrapartícula em diferentes tempos de contato com íons Cd (II) 10 mg.L⁻¹ em pH natural da solução pH \cong 5,9 e pH final da solução 9,0-10,0 a temperatura ambiente \cong 25 °C para os hidrogéis de CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50.

Cinética Íons Cd (II) 10 mg.L⁻¹		
Pseudo primeira ordem (PFO)	CEL/AL 50/50	CMC/AL 50/50
q_{e,exp} (mg g⁻¹)	0,180	0,139
q_e (mg g⁻¹)	0,178	0,129
k₁(min⁻¹)	0,047	0,0683
R²	0,971	0,935
RSS	0,001	0,001
RMSE	0,011	0,012
Pseudo segunda ordem (PSO)	CEL/AL 50/50	CMC/AL 50/50
q_{e,exp} (mg g⁻¹)	0,180	0,139
q_e (mg g⁻¹)	0,206	0,148
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	0,282	0,586
R²	0,969	0,954
RSS	0,001	<0,001
RMSE	0,012	0,010
Difusão		
Intrapartícula (DF)	CEL/AL 50/50	CMC/AL 50/50
k_{dif} (mg g⁻¹ min^{-0,5})	0,028	0,022
	0,021	0,007
	0,003	0,003
C (mg g⁻¹)	-0,033	-0,018
	0,010	0,065
	0,146	0,099
R²	0,960	0,996
	0,825	0,864
	0,895	0,820
RMSE	0,011	0,003
	0,011	0,004
	0,004	0,006

* q_e exp: capacidade máxima de sorção experimental; k₁, k₂, k_{dif}: constantes de velocidade para a sorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e constante de difusão intrapartícula, respectivamente. q_e: capacidade máxima de sorção teórico; C: intercepto. R²: coeficiente de determinação, RSS: soma dos erros ao quadrado. RMSE: Raiz quadrada do erro-médio. **Fonte:** O autor.

Tabela S7. Coeficientes calculados para os modelos isotérmicos da capacidade de adsorção (q_e) de corante MB com 0,05 g de hidrogel em diferentes concentrações iniciais da solução de corante MB em oito horas com pH natural da solução \cong pH 8,0 e pH final da solução 9,0-10,0 a temperatura ambiente \cong 25°C.

Modelos Isotérmicos da Capacidade de Adsorção (q_e) de corante MB				
Modelo	Forma não linear	Parâmetros	CEL/AL 50/50	CMC/AL 50/50
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{1/n}$	q_{exp} (mg.g ⁻¹)	4,327	3,894
		k_f (L mg ⁻¹) ^{1/n}	0,613	0,257
		n	1,493	0,805
		R ²	0,982	0,892
		RSS	0,105	1,099
		RMSE	0,133	0,428
Langmuir	$q_e = k_L * q_{max} * C_e / (1 + k_L * C_e)$	q_{max} (mg.g ⁻¹)	6,401	2,174 x 10 ⁶
		q_{exp} (mg.g ⁻¹)	4,327	3,894
		k_L (L.mg ⁻¹)	0,082	1,878
		R _L	0,032	0,011
		R ²	0,981	0,859
		RSS	0,114	1,588
		RMSE	0,138	0,515
Sips	$q_{max} = (k_s * C_e^n) / (1 + (k_s * C_e^n))$	q_{max} (mg.g ⁻¹)	14,47	4,118
		q_{exp} (mg.g ⁻¹)	4,327	3,894
		n	0,781	4,528
		k _{SIPS}	0,041	0,001
		R ²	0,982	0,998
		RSS	0,102	0,058
		RMSE	0,143	0,108

q_e =capacidade adsortiva no equilíbrio (mg. g⁻¹).

q_{max} = capacidade adsortiva máxima (mg. g⁻¹).

q_{exp} = capacidade adsortiva máxima (mg. g⁻¹) obtida experimentalmente.

k_f , k_L , k_{SIPS} =constante de adsorção de Freundlich, constante de adsorção de Langmuir e constante de adsorção de SIPS.

R_L = parâmetro de equilíbrio de Langmuir.

C_e = concentração em equilíbrio (mg. L⁻¹)

n= parâmetro que representa a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

R²=coeficiente de determinação

RSS= soma dos erros ao quadrado

RMSE =Raiz quadrada do erro-médio.

Fonte: O autor.

Tabela S8. Coeficientes calculados para os modelos isotérmicos da capacidade de adsorção (q_e) do íon Cd (II) com 0,5g de hidrogel CEL/AL 50/50 e 0,4g de hidrogel CMC/AL 50/50 em diferentes concentrações iniciais da solução do íons Cd (II) em oito horas com pH natural da solução pH \cong 5,9 e pH final da solução 9,0-10,0 a temperatura ambiente \cong 25°C.

Modelos Isotérmicos da Capacidade de Adsorção (q_e) do Cd (II)				
Modelo	Forma não linear	Parâmetros	CEL/AL 50/50	CMC/AL 50/50
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{1/n}$	k_f (mg.g ⁻¹)(mg L) ^{1/n}	0,252	0,094
		n	1,879	1,600
		R ²	0,959	0,858
		RSS	0,015	0,038
		RMSE	0,080	0,085
Langmuir	$q_e = k_L * q_{max} * C_e / (1 + k_L C_e)$	q_{max} (mg.g ⁻¹)	1,256	1,142
		q_{exp} (mg.g ⁻¹)	0,801	0,689
		k_L (L.mg ⁻¹)	0,197	0,058
		R_L	0,014	0,019
		R ²	0,972	0,909
		RSS	0,011	0,024
		RMSE	0,086	0,073
Sips	$q_{max} = (k_s * C_e^n) / 1 + (k_s C_e^n)$	q_{max} (mg.g ⁻¹)	1,084	0,655
		q_{exp} (mg.g ⁻¹)	0,801	0,689
		n	1,191	2,395
		k_{SIPS}	0,205	0,010
		R ²	0,972	0,970
		RSS	0,010	0,007
		RMSE	0,088	0,062

q_e = capacidade adsorptiva no equilíbrio (mg. g⁻¹).

q_{max} = capacidade adsorptiva máxima (mg. g⁻¹).

q_{exp} = capacidade adsorptiva máxima obtida experimentalmente (mg. g⁻¹)

k_f , k_L , k_s = constante de adsorção de Freundlich, constante de adsorção de Langmuir e constante de adsorção de SIPS.

R_L = parâmetro de equilíbrio de Langmuir.

C_e = concentração em equilíbrio (mg. L⁻¹)

n = parâmetro que representa a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

R² = coeficiente de determinação

RSS = soma dos erros ao quadrado

RMSE = Raiz quadrada do erro-médio.

Fonte: O autor.

Tabela S9. pH no Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os hidrogéis de CEL/AL e CMC/AL a temperatura ambiente $\cong 25^{\circ}\text{C}$.

Hidrogéis CEL/AL	pH (PCZ)
25/75	7,98 ^a \pm 0,58
40/60	8,33 ^a \pm 0,82
50/50	7,56 ^a \pm 0,36
60/40	7,39 ^a \pm 0,14
75/25	7,67 ^a \pm 0,24
Hidrogéis CMC/AL	pH (PCZ)
25/75	5,15 ^b \pm 0,35
40/60	6,20 ^b \pm 0,10
50/50	8,15 ^a \pm 0,35

* Os resultados são expressos em (média \pm desvio padrão). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($P < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey. **Fonte:** O autor.

6. Desenvolvimento de hidrogéis de celulose e alginato, carboximetilcelulose e alginato reticulados com epícloridrina para adsorção de íons metálicos cádmio (Cd (II)) e níquel (Ni (II))

Resumo

Metais potencialmente tóxicos resultantes de atividades humanas têm contaminado o ambiente e afetado negativamente organismos vivos. Estratégias econômicas e sustentáveis para combater essa poluição têm sido prioritárias. Estudos sobre o processo de adsorção desses contaminantes em corpos hídricos, especialmente por hidrogéis têm sido cada vez mais explorados. Com isso, neste estudo foi desenvolvido um adsorvente que se destaca pela abordagem sustentável na síntese e aplicação de hidrogéis biodegradáveis de celulose (CEL) e alginato (AL), carboximetilcelulose (CMC) e alginato (AL) reticulados com epícloridrina (ECH) para adsorção de íons metálicos Cd (II) e Ni (II) objetivando avaliar a eficiência desses hidrogéis na remoção dos íons metálicos e compreender como a reticulação altera a estrutura dos hidrogéis. Os hidrogéis CEL/AL+ECH e CMC/AL+ECH nas proporções de 50/50 (m/m) foram considerados capazes de adsorver íons Cd (II) e Ni (II) e foram caracterizados por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), porosidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X. Verificou-se que o CEL/AL+ECH 50/50 tem uma morfologia externa esférica irregular enquanto o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50 apresenta uma superfície mais compacta, com baixa cristalinidade. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor a adsorção dos íons metálicos, Cd (II) e Ni (II) para ambos os hidrogéis, CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50. Os hidrogéis apresentaram eficiência satisfatória acima de 50 % na remoção dos contaminantes estudados, o que os torna promissores como adsorventes renováveis para íons metálicos potencialmente tóxicos em meios aquosos.

Palavras-chave: Hidrogéis adsorventes; Reticulação química; íons metálicos.

6.1. INTRODUÇÃO

O aumento na utilização de metais potencialmente tóxicos em atividades antropogênicas como mineração, fundições, refinarias, indústrias têxteis e de couro tem causado consequências negativas ao meio ambiente de múltiplas formas (Zhou *et al.*, 2020). O uso de metais leva à sua liberação indevida em fontes de água, que acarreta no comprometimento da qualidade de água potável e resulta na acumulação desses elementos no solo e na agricultura. Os metais com potencial tóxico trazem problemas a saúde dos seres vivos como danos cerebrais, câncer e doenças gastrointestinais (Ahmed *et al.*, 2023).

O cádmio é altamente tóxico para os seres vivos, figurando como poluente prioritário da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) devido à sua toxicidade elevada. Quando liberado no ambiente, o cádmio pode ingressar na cadeia alimentar, formando complexos prejudiciais com ligantes biológicos. Esses complexos podem afetar enzimas e estruturas proteicas, causando toxicidade e o desenvolvimento de câncer (Kizer *et al.*, 2022). O níquel também é um metal potencialmente tóxico, mesmo em pequenas quantidades, pode possuir efeitos adversos à saúde humana, sendo persistente no meio ambiente capaz de bioacumular em plantações e tecidos vivos (Nemery, 2022; Martins, 2023; Kong *et al.*, 2021).

Dada a toxicidade e a importância industrial de certos metais, é essencial desenvolver métodos eficazes para remover esses poluentes de águas residuais. Portanto, é decisivo avançar na criação de técnicas de separação eficientes e detecção de baixo custo, mas altamente sensíveis e de fácil operação (Ayouch *et al.*, 2021). As técnicas de adsorção apresentam praticidade e custo operacional reduzido, pois podem ser elaboradas com materiais adsorventes de diferentes origens, como minerais, compostos orgânicos, subprodutos industriais, resíduos agrícolas, biomassa e polímeros biodegradáveis (Kushwaha & Singh, 2023).

O uso de hidrogéis como agentes adsorventes de íons metálicos em águas industriais e efluentes emerge como uma alternativa viável, devido à capacidade de incorporar diversos grupos em sua estrutura polimérica, excelente capacidade de absorção de água e solutos, grande área superficial e estabilidade química (Shen *et al.*, 2023).

Este estudo propõe a síntese de hidrogéis de celulose (CEL) e alginato (AL), carboximetilcelulose (CMC) e alginato (AL), reticulados com epiclorigrina (ECH), para a remoção de íons Cd (II) e Ni (II) em soluções aquosas. A reticulação com ECH visa aumentar a estabilidade e durabilidade dos hidrogéis, melhorando sua coesão estrutural e, conseqüentemente, sua capacidade de sorção. O objetivo principal é avaliar a eficiência desses hidrogéis na remoção dos íons metálicos Cd (II) e Ni (II), além de compreender como a reticulação altera a estrutura dos hidrogéis. A reticulação também facilita a imobilização dos contaminantes em fase sólida, permitindo um descarte mais adequado e contribuindo para a redução dos impactos ambientais, oferecendo uma solução sustentável para a redução da contaminação hídrica.

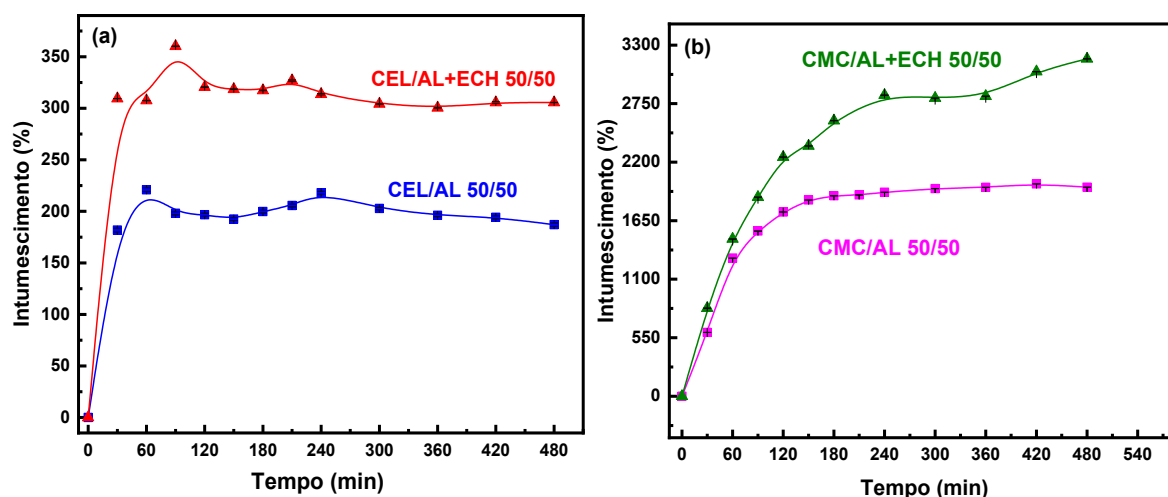
6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados experimentais do estudo referente aos hidrogéis reticulados com epiclorigrina (ECH), CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, produzidos conforme discorrido no item 4.4. **Síntese dos hidrogéis reticulados com epiclorigrina (ECH).**

6.2.1. Índice de intumescimento (I %)

O índice de intumescimento consiste na habilidade do hidrogel em sorver e reter grandes quantidades de água no interior de sua matriz polimérica (Mohammed, *et al.*, 2022; Sauerwein & Steeb, 2020). Foram analisados os hidrogéis reticulados com epiclorigrina (ECH), CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, e comparados aos hidrogéis não reticulados, CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50, conforme mostrado na Figura 22. O objetivo foi avaliar o impacto da reticulação com ECH na perda de massa e na afinidade dos hidrogéis em meio aquoso.

Figura 22. Índice de intumescimento (I %) dos hidrogéis de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e CEL/AL 50/50 (b) CMC/AL+ECH 50/50 e CMC/AL 50/50 em diferentes tempos a 25 °C.



Fonte: O autor.

Hidrogéis mais reticulados geralmente apresentam menor capacidade de intumescimento devido à maior densidade de ligações cruzadas, que limitam a expansão da rede polimérica (Bi *et al.*, 2024). Porém, é possível notar que o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 possui maior I % com 360 % em 90 min comparado ao hidrogel não reticulado CEL/AL 50/50 (194 %), como observado na Figura 22 (a). O mesmo comportamento foi observado para hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50,

com maior I % de 3.170 % em 480 min, comprado ao hidrogel CMC/AL 50/50 (1.999 %), Figura 22 (b).

Ao reticular hidrogéis de celulose e CMC com ECH, pode-se ter gerado uma rede polimérica mais porosa, favorecendo a absorção de água. A adição de ECH também introduz grupos hidrofílicos, como éteres e hidroxilas, que aumentam a afinidade do hidrogel por água. Assim, além de formar uma rede reticulada, a epiclorigrina modifica a estrutura química, tornando o hidrogel mais eficiente na absorção de água e no aumento do intumescimento. Esse aumento no índice de intumescimento resulta da combinação de novas interações químicas e maior estabilidade estrutural com menor perda de massa, como observado na Tabela 8. Isso torna a rede polimérica mais expansível que os hidrogéis não reticulados com ECH (Almeida *et al.*, 2022).

Tabela 8. Maior índice de intumescimento e perda de massa dos hidrogéis com e sem epiclorigrina (ECH).

Hidrogel	Índice de Intumescimento (%)	Perda de Massa no Intumescimento (%)
CEL/AL+ECH 50/50	360,00 ± 4,82	0,03 ± 0,07
CEL/AL 50/50	194,00 ± 19,80	6,87 ± 0,06
CMC/AL+ECH 50/50	3.170,00 ± 67,24	2,76 ± 0,78
CMC/AL 50/50	1.999,00 ± 18,10	8,63 ± 0,10

* Os resultados são expressos em (média ± desvio padrão). Fonte: O autor.

Nos primeiros 90 min para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e 180 min para o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50 existe uma rápida sorção de água devido ao espaço livre entre as cadeias de polímeros reticuladas com epiclorigrina (ECH). O índice de intumescimento pode ser analisado a partir de três momentos para ambos os hidrogéis, CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, onde os grupos hidrofílicos dos hidrogéis, como grupos hidroxila (-OH), são hidratados pela água formando as primeiras interações hidrogel-água (Corsaro *et al.*, 2021). Em um segundo momento a água também interage com os demais grupos hidrofílicos dos hidrogéis a partir de interações secundárias, como ácido carboxílico (CHOOH) e o grupos carboxilatos (CHOO⁻) (Corsaro *et al.*, 2021). E por fim na tentativa de diluição do meio, impedida pela rede tridimensional consolidada por meio da reticulação química com ECH entre as cadeias poliméricas, a pressão osmótica aumenta e mais água entra no sistema até se atingir um equilíbrio a partir de 120 min para o

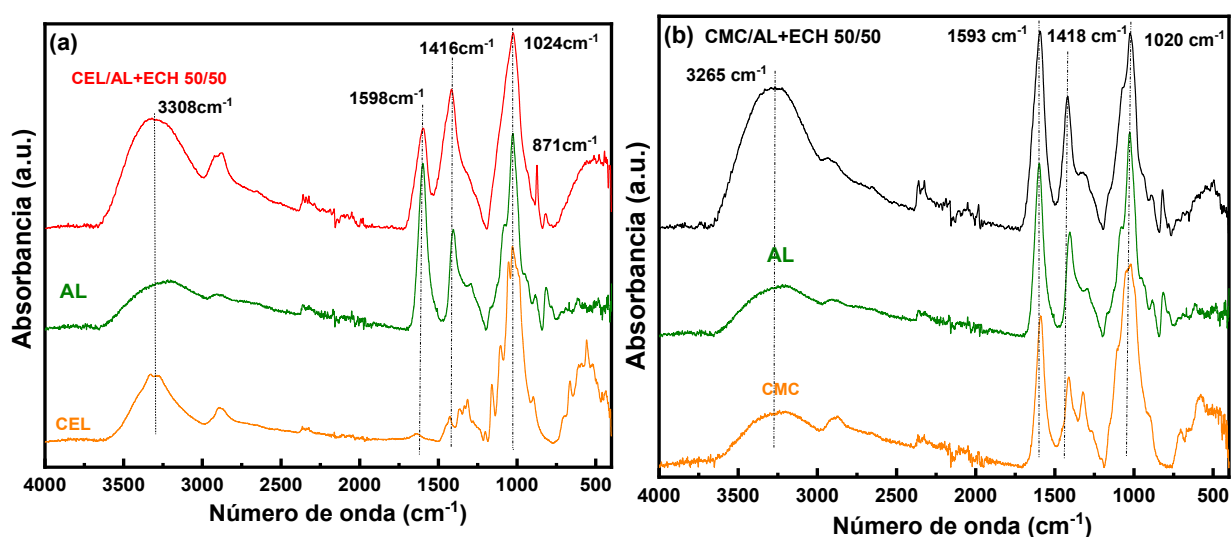
hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50, Figura 22 (a) e 480 min para o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50, Figura 22 (b) (Vasheghani-Farahani, 2010).

Adicionalmente, é notado que o índice de intumescimento do hidrogel CMC/AL+ECH 50/50 é a 9 vezes maior comparado ao hidrogel CEL/AL+ECH 50/50, devido a presença da CMC em sua estrutura. A molécula de CMC possui maior afinidade com a água comparado a molécula de celulose devido à presença de mais grupos hidrofílicos que atuam como sítios ativos disponíveis para interagir com a água (Uyanga & Daoud, 2021).

6.2.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A investigação por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi conduzida com intuito de identificar bandas relacionadas à composição química dos hidrogéis (Falsafi *et al.*, 2019). Os espectros de FTIR-ATR obtidos faixa de 4000–400 cm^{-1} das amostras de hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 estão representados na Figura 23. As regiões dos modos vibracionais mais característicos de cada grupamento presente nos hidrogéis, de acordo com a literatura, estão resumidas na Tabela 9 (Biswas *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2022).

Figura 23. Espectros de infravermelho (a) Celulose, alginato e hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC, alginato e hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50.



Fonte: O autor.

Tabela 9. Atribuições dos principais modos vibracionais (Biswas et al., 2022; Yang et al., 2022).

	Celulose micro.	Alginato de sódio	CMC	Hidrogel CEL/AL+ECH 50/50	Hidrogel CMC/AL+ECH 50/50
Número de onda:	cm⁻¹	cm⁻¹	cm⁻¹	cm⁻¹	cm⁻¹
Deformação O-H	3298	3280	3280	3308	3265
Deformação axial de grupos metileno	2884	2884	2884	2879	2884
Estiramento assimétrico de grupos carboxilatos (COO⁻)	-	1598	1588	1598	1593
Estiramento simétrico de grupos carboxilatos (COO⁻)	-	1408	1411	1416	1418
Estiramento da ligação C-O	1017	1026	1026	1024	1020
Ca (II)	-	-	-	873	-

Fonte: o próprio autor

Observa-se semelhança nos espectros referente aos polímeros, identificando todas as bandas características da celulose, carboximetilcelulose e alginato nos hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 (Figura 23 (a) (b)).

A presença do grupo OH em interações com hidrogênio é caracterizada por uma banda larga, devido as vibrações de deformação axial das ligações O-H centrada em 3308 cm⁻¹ para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50, Figura 23 (a), e 3265 cm⁻¹ para o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50, Figura 23 (b). Essa banda é bastante nítida e intensa nos espectros obtidos para ambos os hidrogéis, CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, resultante da associação entre os polímeros (Rhimi *et al.*, 2022; Melo *et al.*, 2018). Ainda, as interações com o grupo OH no hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 apresenta maior número de onda comparado ao hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50, devido a diferença estrutural da molécula de celulose comparada com a CMC.

A banda de intensidade média em 2879 cm⁻¹ presente no hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e 2884 cm⁻¹ presente no CMC/AL+ECH 50/50, Figura 23 (a) e (b) respectivamente, é referente a vibrações de deformação axial de grupo metileno (-CH₂-) (Yang *et al.*, 2022).

As bandas em 1598 cm⁻¹ (Figura 23 (a)) e em 1593cm⁻¹ (Figura 23 (b)), correspondem ao estiramento assimétrico de grupos carboxilatos (COO⁻) presentes na molécula de alginato e CMC

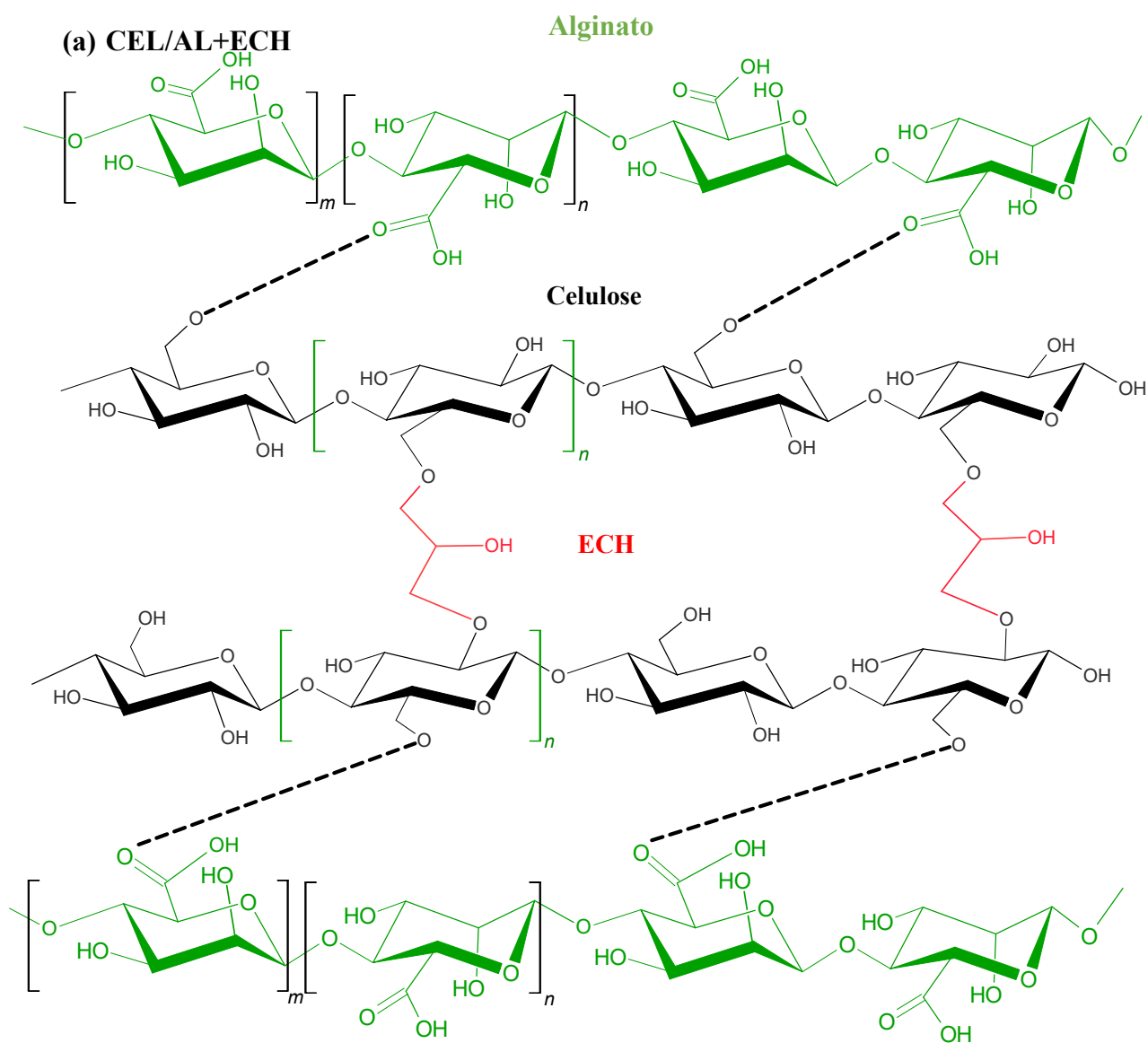
(Kumar *et al.*, 2019). Essa banda apresenta maior intensidade no hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50 (Figura 23 (b)) devido estes dois polímeros apresentarem esse grupo em sua estrutura. O estiramento simétrico do grupo carboxilato (COO^-) é identificado em 1416 cm^{-1} para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50, Figura 23 (a), e 1418 cm^{-1} para o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50, Figura 23 (b), com pequeno deslocamento para maiores número de onda em ambos hidrogéis comparados ao alginato, indicando que as interações entre as cadeias poliméricas são enfraquecidas na presença do reticulante ECH, uma vez que este promove o espaçamento entre as cadeias poliméricas, reduzindo a força de interação entre elas. (Bouazzaoui *et al.*, 2022; He *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021).

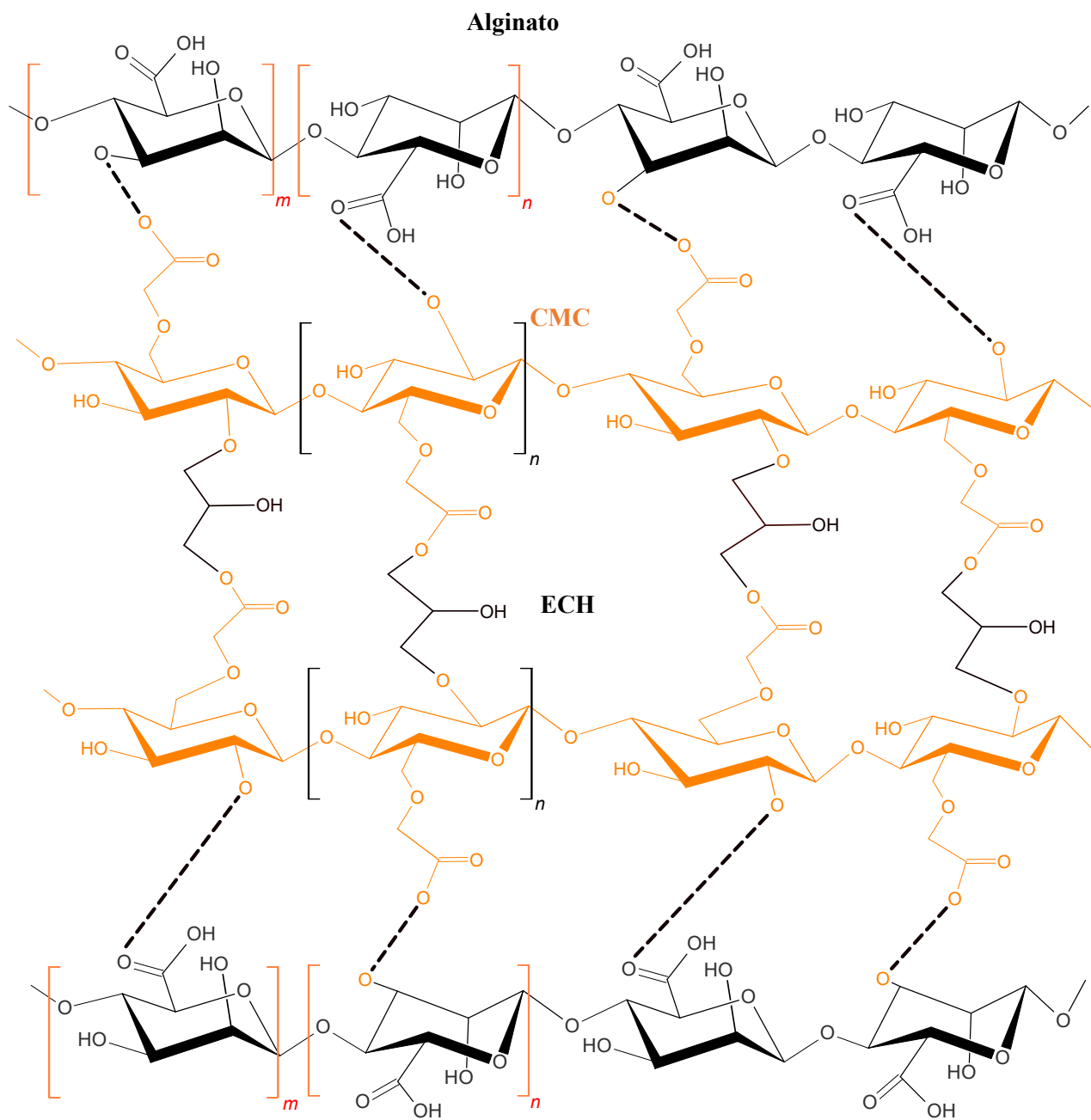
Em 1024 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} Figura 23 (a) e (b) respectivamente, é notada uma banda atribuída ao estiramento da ligação C-O-C presente no anel dos polissacarídeos presente em ambos os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 (Gholamali *et al.*, 2020).

Em 873 cm^{-1} é notada uma banda discreta para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50, Figura 23 (a), atribuída a interação do íon $\text{Ca}(\text{II})$ com o alginato na formação do hidrogel. Devido à celulose não sofrer reticulação em solução de CaCl_2 , é provável que mesmo após a lavagem do hidrogel, ainda haja íons $\text{Ca}(\text{II})$ presentes na estrutura do material (Sheng *et al.*, 2021).

A interação da celulose e ECH, carboximetilcelulose e ECH é controlada por interações físicas e químicas, pois a formação de ligações éter e o emaranhamento da cadeia podem ocorrer simultaneamente. Na literatura é indicado que reações com ECH são do tipo SN_2 , ou seja, a quebra da ligação carbono-oxigênio e o ataque pelo nucleófilo são feitos em única etapa (Bouazzaoui *et al.*, 2022). Logo a ECH é um reagente de reticulação que liga covalentemente diferentes moléculas de CEL, e também de CMC, em uma rede, conforme proposto pela Figura 24 (a) (b). Ao adicionar alginato na solução de CEL+ECH e CMC+ECH espera-se que as interações entre a celulose e o alginato, e a carboximetilcelulose e o alginato ocorram nos blocos manurônicos (M) enquanto o processo de gelificação com CaCl_2 ocorra nos blocos de gulurônicos (G), como apresentado na Figura 12 (Nayak & Hasnain *et al.*, 2020).

Figura 24. Esquema proposto de reação para formação de (a) hidrogel de CEL/AL+ECH e (b) hidrogel de CMC/AL+ECH.



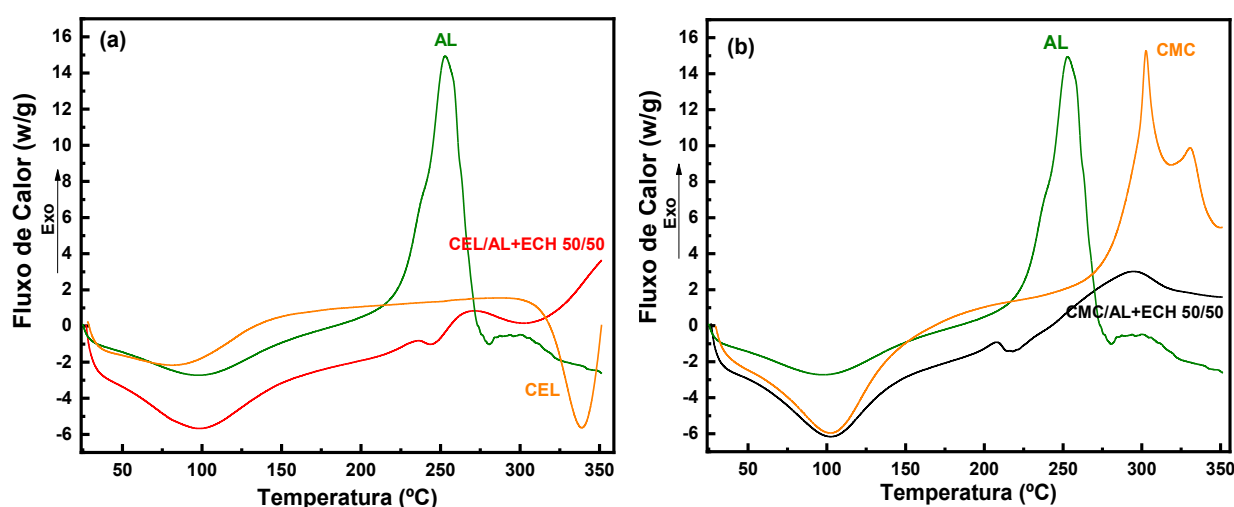
(b) CEL/AL+ECH

Fonte: O autor.

6.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras de hidrogéis submetidas à análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentaram eventos endotérmicos e exotérmicos que podem ocorrer em polímeros (Jena *et al.*, 2023), Figura 25.

Figura 25. Curvas obtidas de DSC para (a) Celulose, alginato e hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 (b) CMC, alginato e hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50.



Fonte: O autor.

O primeiro evento observado para o hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 em aproximadamente 100 °C trata-se de um evento endotérmico ligado à perda de água (Figura 25 (a)). A perda de água para o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50 ocorre na mesma temperatura de perda de água da CMC em 103 °C, (Figura 25 (b)), característica associada a CMC apresentar maior afinidade com a água (Uyanga & Daoud, 2021). O segundo evento endotérmico ocorre em 244 °C para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e 217 °C para o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50, Figura 25 (a) e (b) respectivamente. Este evento é atribuído a degradação do anel glicosídico presente na estrutura dos polímeros e quebra de ligações formadas pelas interações entre os polímeros e o reticulante ECH (Nayak & Hasnain, 2020; Nakamura *et al.*, 1995).

O terceiro evento é referente à degradação das cadeias poliméricas dos hidrogéis, que ocorre em temperaturas elevadas bem próximas da temperatura de degradação dos polímeros de origem, em 302 °C para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50, Figura 25 (a), e para o hidrogel de

CMC/AL+ECH 50/50 em 300 °C, Figura 25 (b). O evento em 339 °C para a celulose, Figura 25 (a), é referente a sua degradação, pois é impossível determinar seu ponto de fusão, uma vez que a celulose se degrada antes de fundir (Jaiswal *et al.*, 2022).

A reticulação reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, o que pode resultar em um aumento da temperatura de degradação, pois a reticulação cria uma rede polimérica mais rígida e estável, que requer mais energia para romper as ligações e iniciar a degradação, esse efeito foi observado no hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 (Chen *et al.*, 2023). Ao comparar a temperatura do segundo evento de degradação do hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 com o hidrogel não reticulado, item 5.5.3 e Tabela S1 no material suplementar, foi verificado um aumento de temperatura de 208 para 244 °C. O mesmo comportamento é observado no terceiro evento de degradação que apresentou um aumento significativo, passando de 270 para 300 °C no hidrogel CEL/AL+ECH, em comparação com o hidrogel CEL/AL 50/50, item 5.5.3 e Tabela S1 no material suplementar.

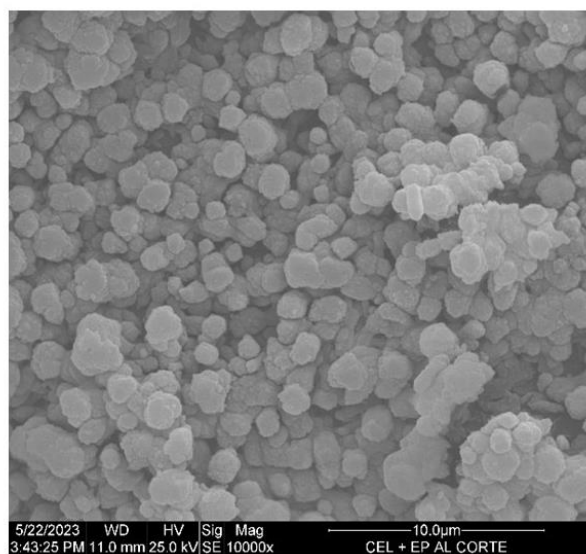
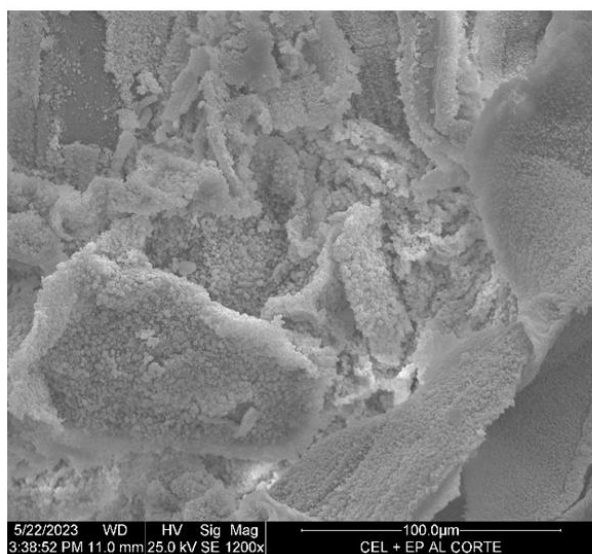
No hidrogel de CMC/AL+ECH não houve alterações na temperatura de degradação comparada ao hidrogel não reticulado, possivelmente devido a reticulação com ECH pode não ter a mesma eficácia na formação de uma rede densa ou estável na CMC comparada a celulose (Chen *et al.*, 2023).

6.2.4. Morfologia dos hidrogéis por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

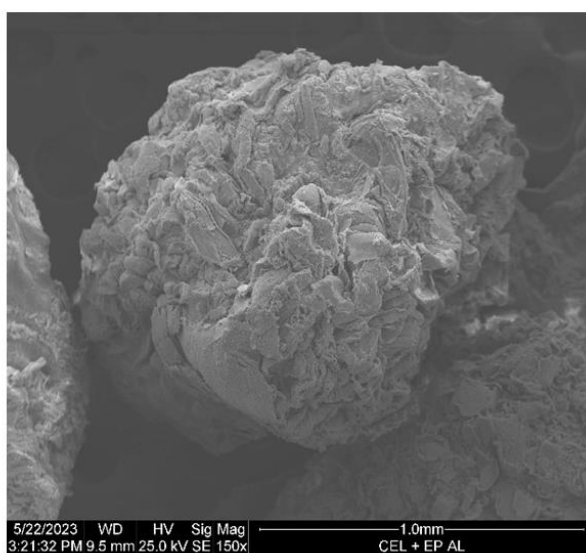
A morfologia externa e interna dos hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 foi analisada através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície dos hidrogéis e dos cortes transversais apresentados na Figura 26.

Figura 26. Imagens de MEV dos hidrogéis com seus respectivos aumentos e cortes transversais: (a) Imagens da superfície do corte transversal de CEL/AL+ECH 50/50 (b) Imagens da superfície do hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 (c) Imagens da superfície do corte transversal de CMC/AL+ECH 50/50 (d) Imagens da superfície do hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50.

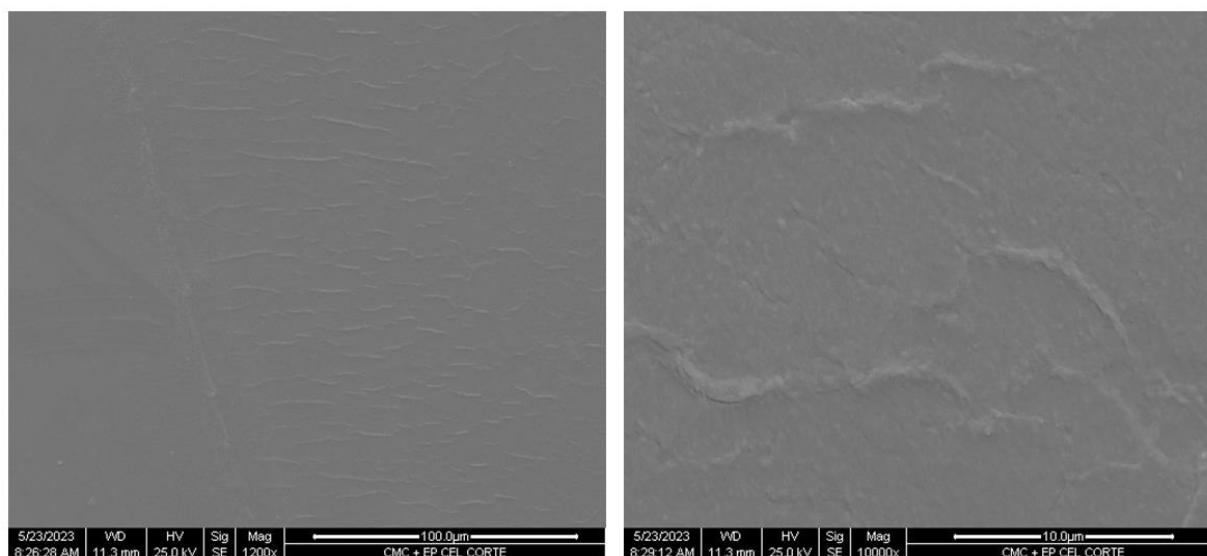
(a) CEL/AL+ECH 50/50 com corte transversal



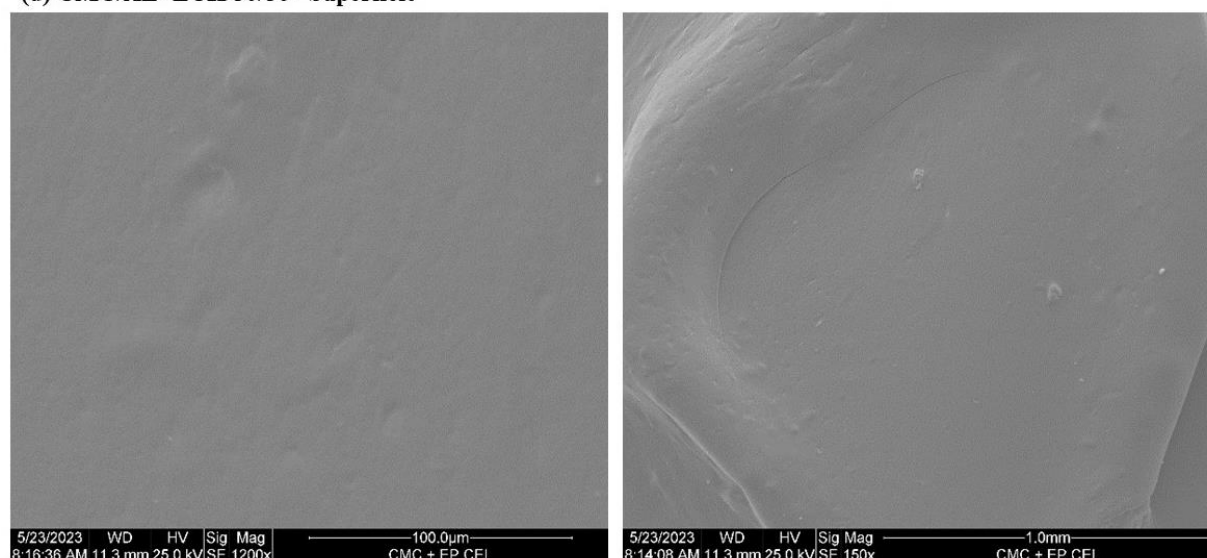
(b) CEL/AL+ECH 50/50 – Superfície



(c) CMC/AL+ECH 50/50 com corte transversal



(d) CMC/AL+ECH 50/50 –Superfície



Fonte: O autor.

As duas primeiras imagens do hidrogel CEL/AL+ECH 50/50, Figura 26 (a) são obtidas do corte transversal realizado em uma esfera do hidrogel CEL/AL+ECH 50/50, onde é notado que a morfologia interna possui aglomerados de partículas. Ao observar a terceira e quarta imagem do hidrogel CEL/AL+ECH 50/50, Figura 26 (b), que se trata da superfície externa, nota-se que este possui formato esférico irregular sem a presença de fissuras. Essas irregularidades trazem lacunas na superfície do material que tendem a favorecer o processo de sorção de compostos (Huang *et al.*, 2022; Fakhre & Ibrahim, 2018).

As propriedades de área superficial e porosidade dos hidrogéis, validadas por Fisissorção de Nitrogênio utilizando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Tabela S10 do material

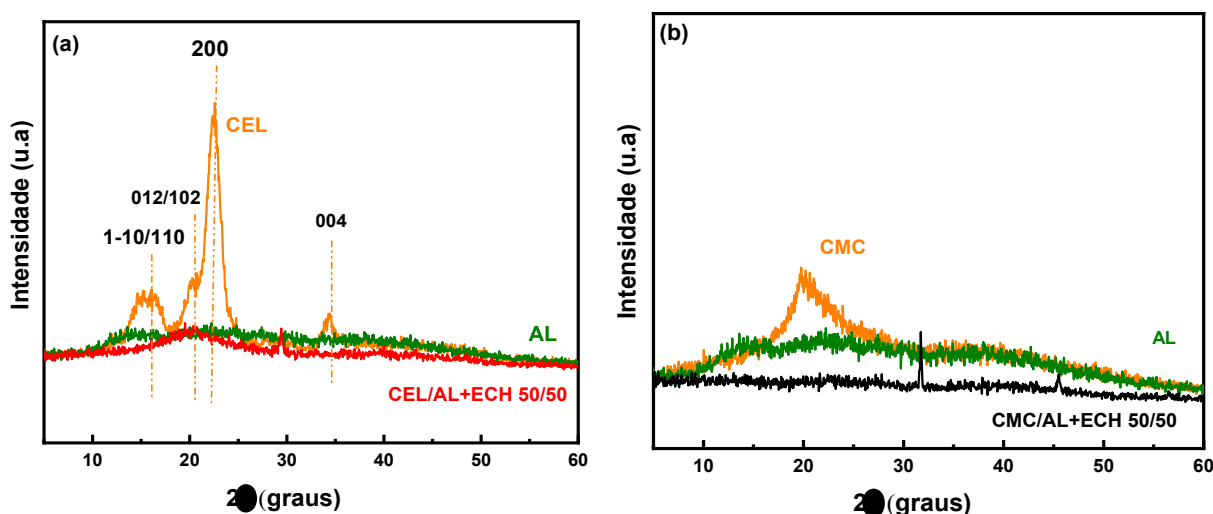
suplementar), apresentaram valores baixos em comparação com outros estudos semelhantes sendo esta análise não efetiva para avaliação da área superficial dos hidrogéis (Alam *et al.*, 2024; Salehi *et al.*, 2024; Wanga *et al.*, 2024; Salehi *et al.*, 2024; Wanga *et al.*, 2024).

Para o hidrogel CMC/AL+ECH 50/50, as duas primeiras imagens se trata do corte transversal Figura 26 (c), e diferente do hidrogel de hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50 apresenta uma superfície interna sem presença de aglomerados e com aparência lisa. Ao observar as duas últimas imagens obtidas da superfície externa do hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50 Figura 26 (d), nota-se que o hidrogel apresenta uma superfície compacta, lisa sem espaços vazios e sem a presença de fissuras. A área superficial específica e o volume específico de poros do hidrogel CMC/AL+ECH 50/50 são menores do que os do hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 (Tabela S10 do material suplementar), o que justifica seu aspecto mais compacto observado nas micrografias da Figura 26 (c) e (d). A superfície mais compacta do hidrogel CMC/AL+ECH 50/50 pode estar diretamente relacionada a sua menor capacidade de adsorção dos íons metálicos comparado ao hidrogel CEL/AL+ECH 50/50.

6.2.5. Difração de Raio X (DRX)

As propriedades de difração de raios X (DRX) ilustram a natureza amorfa ou cristalina das amostras. A Figura 27 apresenta os difratogramas dos polímeros, CEL, AL, CMC e dos hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50.

Figura 27. Difratograma de Raios X para (a) Celulose, alginato e hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC, alginato e hidrogel de CMC/AL+ECH.50/50.



Fonte: O autor.

No difratograma de DRX apresentado na Figura 27 (a) é possível notar que a celulose apresenta 4 picos característicos em $2\theta = 15,6^\circ$, $20,2^\circ$, $22,4^\circ$ e $34,4^\circ$, correspondentes aos índices de Miller (1-10/110), (012/102), (200) e (040), respectivamente. Os principais contribuintes de intensidade são os três índices de Miller (1-10), (110) e (200), que são característicos da celulose tipo I. (Pereira *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2010). No hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 não é possível notar os picos característicos da celulose, Figura 27 (a), podendo inferir que houve uma modificação na estrutura cristalina da celulose no processo de dissolução da celulose e na produção do hidrogel (Aichour; Zaghouane-Boudiaf, 2020).

A CMC apresenta um pico de difração característico em torno de $2\theta = 19,8^\circ$ que indica uma estrutura de baixa cristalinidade, Figura 27 (b) (Alsulami & Rajeh, 2023). No difratograma do hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50, Figura 27 (b), não foi possível observar o pico de difração característico da CMC em torno de $2\theta = 19,8^\circ$, porém foi notado dois picos discretos em torno de $2\theta = 31,8^\circ$, $45,5^\circ$, Figura 27 (b), provavelmente associado ao cálcio utilizado na produção do hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50, visto que estes picos não são característicos da CMC e do alginato.

A reticulação geralmente diminui a cristalinidade dos materiais poliméricos. Isso ocorre porque as ligações cruzadas (ou pontes) entre as cadeias poliméricas dificultam a organização das cadeias em uma estrutura altamente ordenada, que é característica dos materiais cristalinos (Ozka; Guner, 2024). A reticulação com ECH traz para os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 uma estrutura em rede tridimensional mais rígida, limitando a mobilidade das cadeias e impedindo o arranjo regular necessário para a cristalização. Portanto, com a reticulação a tendência dos hidrogéis é ser mais amorfo, permitindo um maior número de interações hidrofílicas entre as cadeias poliméricas e as moléculas de água, justificando o maior índice de intumescimento comparado aos hidrogéis não reticulados, como discutido no item 6.2.1.

6.2.6. Estudo de adsorção de íons metálicos Cd (II) e Ni (II)

Experimentos iniciais em batelada foram conduzidos para avaliar o uso potencial de hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 como adsorventes para remoção de cádmio (Cd (II)) e também de níquel (Ni (II)), a partir de soluções aquosas. Os efeitos da massa dos hidrogéis e pH da solução adsorvente foram otimizados (Tabela S11 e S12 material suplementar), o tempo de contato e concentração adsorvente foram avaliados para estimar a taxa de adsorção e eficiência de remoção de cádmio (Cd (II)) e níquel (Ni (II)). No estudo de adsorção, a concentração dos metais foi expressa em

mmol para permitir uma comparação mais precisa, pois que o cádmio (MM ~112,4 g/mol) e o níquel (MM ~58,7 g/mol) possuem massas molares diferentes, Tabela 10.

Tabela 10. Concentrações iniciais dos íons Cd (II) e Ni (II) em miligramas por litro (mg.L^{-1}) e milimols por litro (mmol.L^{-1}) utilizadas nos experimentos de sorção.

Concentração Inicial de íons Cd (mg.L^{-1})	Concentração Inicial de íons Cd (II) (mmol.L^{-1})	Concentração Inicial de íons Ni (mg.L^{-1})	Concentração Inicial de Ni (II) (mmol.L^{-1})
5,00	0,04	5,22	0,09
10,00	0,09	10,00	0,17
15,00	0,13	15,00	0,26
20,00	0,18	20,00	0,34
25,00	0,22	25,00	0,43
30,00	0,27	30,00	0,51
35,00	0,31	35,00	0,60
40,00	0,36	40,00	0,68
50,00	0,45	-	-

Fonte: o próprio autor

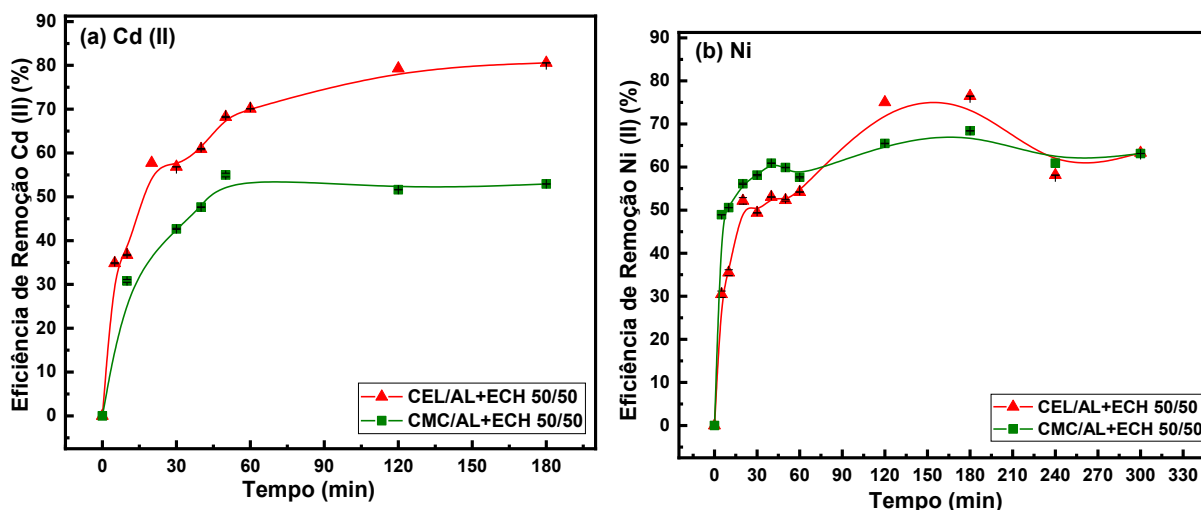
6.2.6.1. Efeito do tempo de contato e cinética de adsorção

A influência do tempo de contato no processo de adsorção de íons Cd (II) e Ni (II) foi avaliada em diferentes intervalos de tempo para os hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50. Para adsorção de íons Cd (II), os tempos variaram entre 5 a 180 min com concentração inicial de $0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$ (10 mg.L^{-1}), 0,4 g de hidrogel, pH inicial da solução de 5,9 e pH final entre 8,0 e 9,0, à temperatura ambiente (25°C), conforme Figura 28 (a). Para a adsorção de Ni (II), os tempos variaram entre 5 a 300 min, com concentração inicial de $0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($5,22 \text{ mg.L}^{-1}$), 0,5 g de hidrogel, pH inicial da solução de 6,0 e pH final entre 8,0 e 9,0, também à temperatura ambiente (25°C), conforme Figura 28 (b).

Nos primeiros minutos, o processo de sorção de íons Cd (II) e Ni (II) acontece de forma rápida para ambos os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL 50/50+ECH (Figura 28 (a) (b)), conforme a disponibilidade da área superficial (Li *et al.*, 2020). A eficiência de remoção dos íons Cd (II) entra em equilíbrio a partir de 120 min com 79 % de remoção para o hidrogel de

CEL/AL+ECH 50/50 (Figura 28 (a)) e 51 % para o hidrogel de CMC/AL 50/50+ECH (Figura 28 (a)). A eficiência de remoção dos íons Ni (II) entra em equilíbrio a partir de 180 min com 76 % de remoção para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 (Figura 28 (b)) e 68 % para o hidrogel de CMC/AL 50/50+ECH (Figura 28 (b)). A partir de 120 e 180 minutos, não há diferenças significativas ($P < 0,05$) na eficiência de remoção de íons Cd (II) e Ni (II) para ambos os hidrogéis, devido à diminuição dos sítios ativos disponíveis com a saturação dos sítios adsorventes do hidrogel em condições de equilíbrio do sistema (Raman *et al.*, 2021).

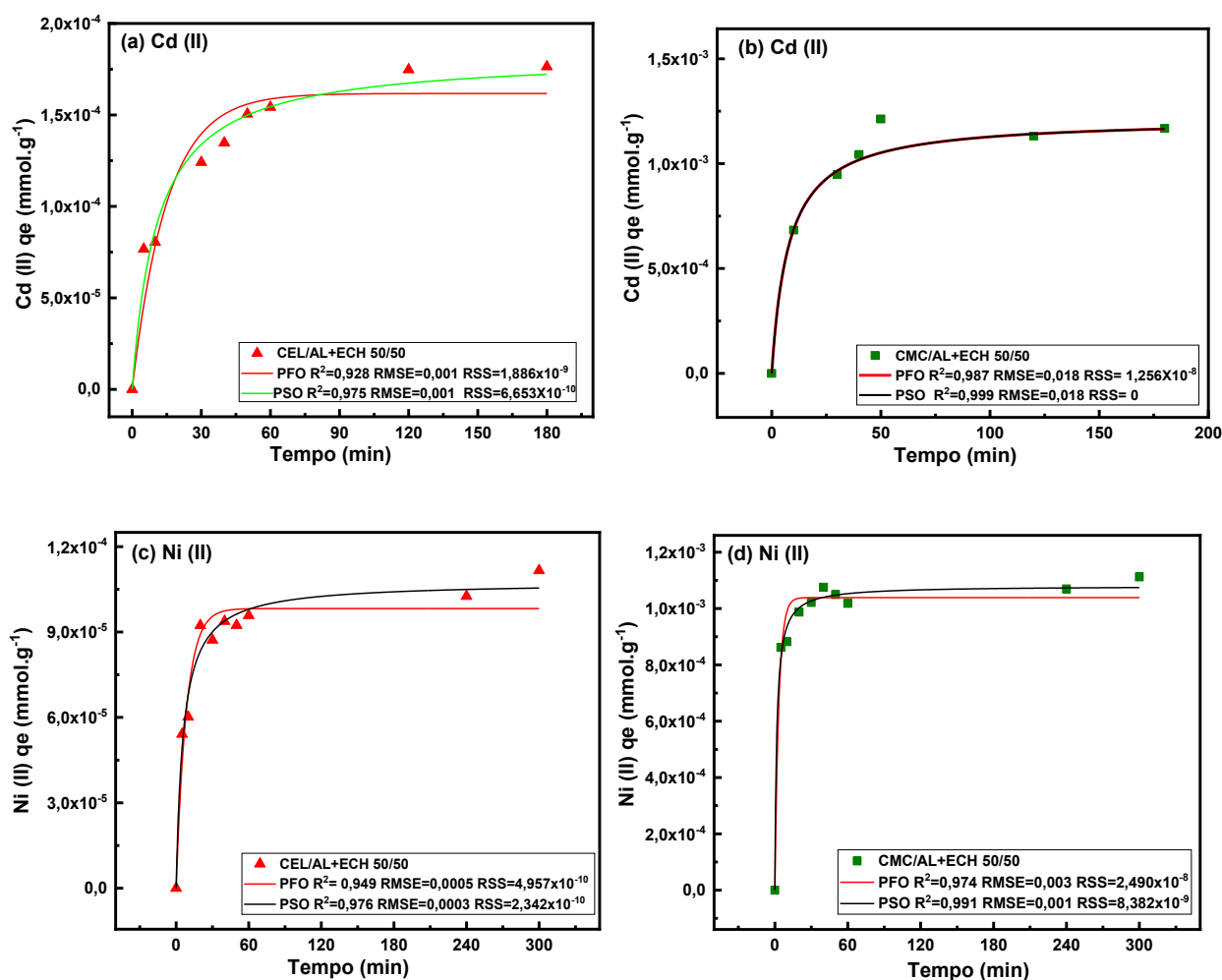
Figura 28. Eficiência de remoção (ER%) dos íons Cd (II) $0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$ em diferentes tempos, 0,4 g de hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, pH inicial natural da solução $\cong \text{pH } 5,9$ e pH final da solução $\text{pH } 8,0-9$ a 25°C para os hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 (a). ER% dos íons Ni (II) $0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$ em diferentes tempos, 0,5 g de hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução ($\cong \text{pH } 6,0$) e pH final entre $8,0$ e $9,0$, a 25°C para os hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 (b).



Fonte: O autor.

Os modelos cinéticos foram utilizados analisar como os íons metálicos interagem com a superfície dos hidrogéis ao longo do tempo, os dados experimentais foram correlacionados com os modelos matemáticos de pseudo-primeira (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) não linear e difusão intrapartícula (DF) na adsorção de íons Cd (II) e Ni (II), Figura 29 (Tabela S13 e S14 material suplementar).

Figura 29. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem não linear para sorção de íons metálicos em diferentes tempos a 25 °C. Íons Cd (II) 0,09 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final da solução 8,0-9,0 a 25°C. Íons Ni (II) 0,09 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (c) CEL/AL+ECH 50/50 e (d) CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução (pH \cong 6,0) e pH final da solução 8,0-9,0 a 25°C.

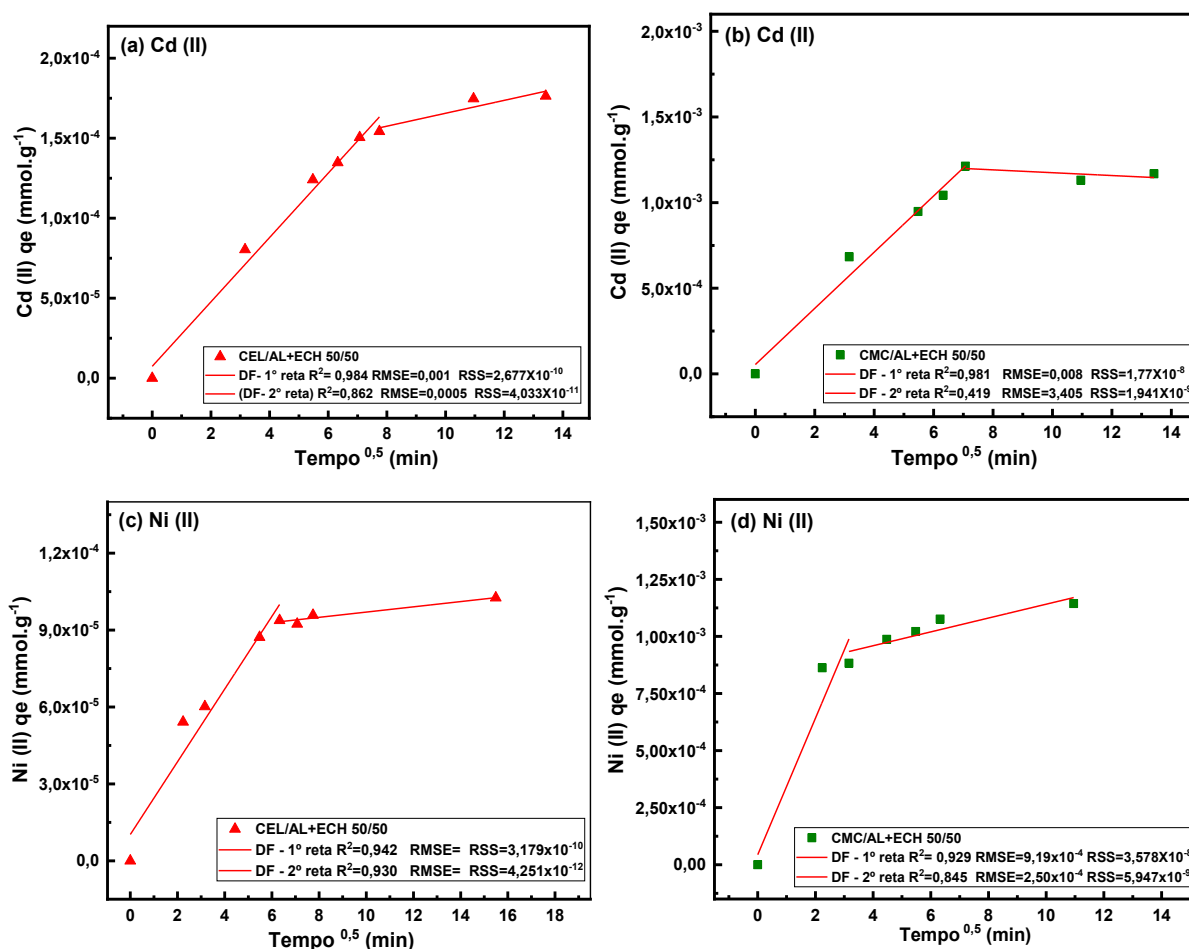


Fonte: O autor.

Os modelos cinéticos de adsorção de íons Cd (II) e Ni (II) foram avaliados comparando os coeficientes de correlação (R^2), q_e experimental com o q_e obtido pela modelagem, soma dos erros ao quadrado (RSS) e raiz quadrada do erro-médio (RMSE). Conforme observado na Figura 29 (Tabela S13 e S14 material suplementar), o modelo PSO ajustou-se melhor aos dados de adsorção dos íons Cd (II) e Ni (II) para ambos hidrogéis, CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50. O melhor ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem (PSO) indicou que a velocidade de adsorção é dependente do número de espécies químicas adsorvidas na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (PRAJAPATI & MONDAL, 2020; ZHANG et al., 2022).

A fim de identificar o mecanismo de difusão foi analisado o modelo de difusão intrapartícula (DF) no estudo cinético, que auxilia a interpretação do processo de sorção, representado nos gráficos de q_e versus $t^{0,5}$ ilustrados na Figura 30.

Figura 30. Modelo de DF a 25 °C para: Íons Cd (II) 0,09 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final da solução 8,0-9,0 a 25°C. Íons Ni (II) 0,09 mmol.L⁻¹, 0,4 g de hidrogel de (c) CEL/AL+ECH 50/50 e (d) CMC/AL+ECH 50/50, pH natural da solução (\cong pH 6,0) e pH final da solução 8,0-9,0 a 25°C.



Na cinética de adsorção dos íons Cd (II) utilizando o modelo de difusão intrapartícula (DF), Figura 30 (a) e (b), os dados foram divididos em duas etapas para o hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/ALECH 50/50, representadas pelas retas. A primeira etapa ocorre de 5 a 60 minutos para ambos hidrogéis, com maior velocidade observado pelo primeiro valor obtido de k_{dif} (mmol g⁻¹ min^{-0,5}), R^2 mais próximo de 1, a constante C (mg g⁻¹) no modelo de difusão intrapartícula, que indica a espessura da camada limite, tem valores de C próximos de zero na adsorção de íons Cd (II) nos dois hidrogéis sugerindo que a resistência à difusão externa é mínima, e que a adsorção é controlada principalmente pela difusão intrapartícula, Tabela S13 material suplementar. Essa etapa

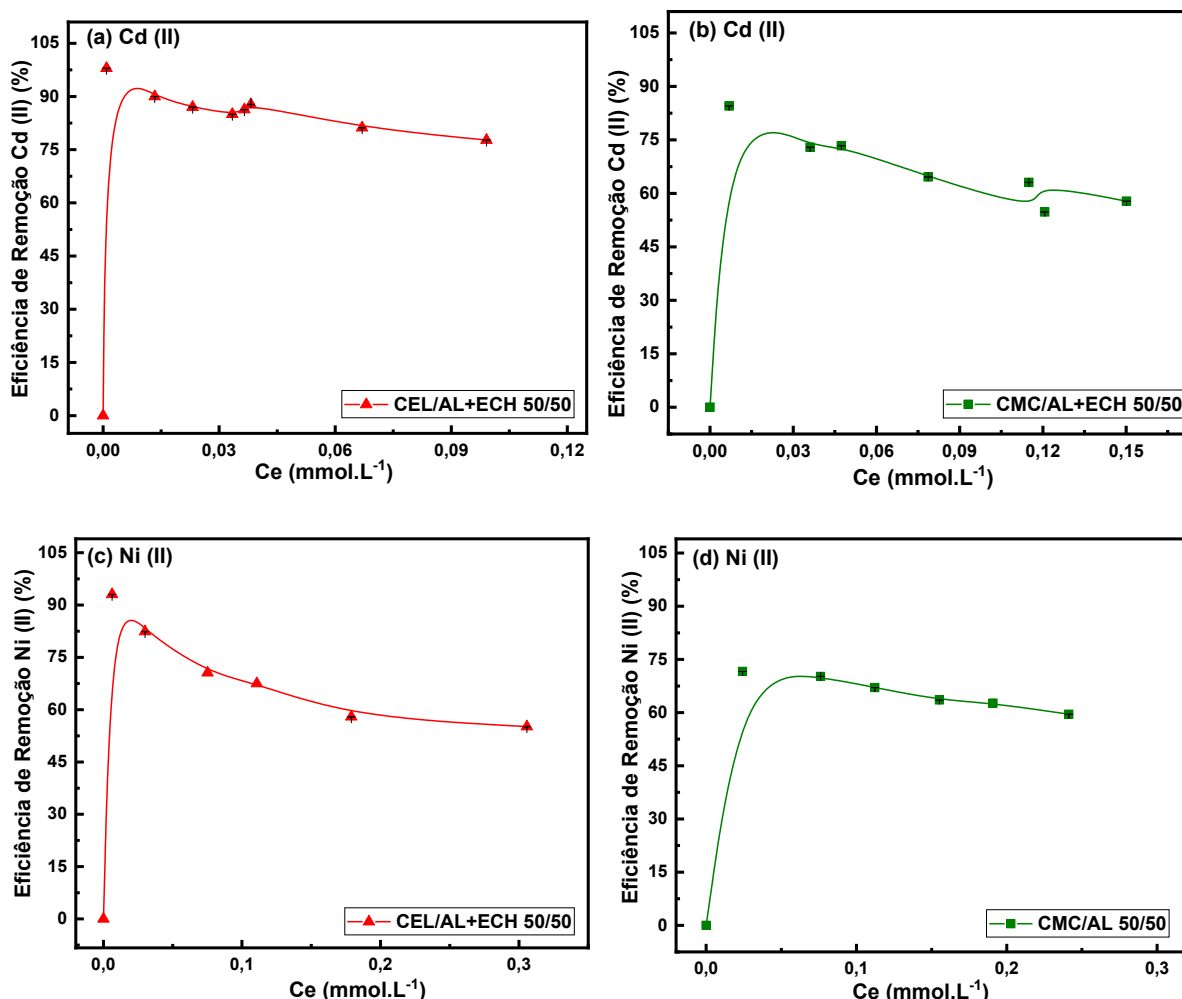
é referente a difusão de íons Cd (II) na camada externa do hidrogel e possui uma curva mais acentuada, Figura 30 (a) (b), sugerindo que há forte atração entre os íons Cd (II) e os grupamentos de cargas negativas (-COO e -OH) presentes nos hidrogéis (Weber & Morris 1963; Wang & Guo 2020). A segunda etapa foi estabelecida de 60 a 180 min para ambos hidrogéis, essa etapa corresponde ao estágio de equilíbrio, Figura 30 (a) e (b) (Wang et al., 2022).

Para os resultados de adsorção de Ni (II) foi observado um comportamento semelhante a cinética de adsorção dos Cd (II), sendo a cinética dividida em duas etapas para os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, conforme mostrado nas Figuras 30 (c) e (d). A primeira etapa, ocorrendo entre 5 e 40 minutos, apresenta a maior velocidade de adsorção, evidenciada pelo valor elevado de k_{dif} ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$), um R^2 mais próximo de 1 e um valor de C (mmol g^{-1}) próximo de 0, conforme indicado na Tabela S14 material suplementar. Durante essa fase, os íons Ni (II) difundem-se na camada externa do hidrogel, resultando em uma curva mais acentuada nas Figuras 30 (c) e (d), o que sugere uma adsorção rápida e uma forte atração entre os íons Ni (II) e os grupos de cargas negativas presentes nos hidrogéis (Weber & Morris, 1963; Wang & Guo, 2020). A segunda etapa, ocorre entre 40 e 300 minutos para ambos hidrogéis, corresponde ao estágio de equilíbrio, Tabela S14 do material suplementar (WANG et al., 2022).

6.2.6.2. Efeito da concentração inicial e isothermas de adsorção dos íons Cd (II) e Ni (II)

Com a determinação da massa de adsorvente, pH da solução do adsorvato e o tempo de contato até o equilíbrio de adsorção, foi avaliado a influência da concentração inicial de íons Cd (II) e Ni (II) no processo de sorção. O efeito da concentração da solução de íons Cd (II) foi com concentrações iniciais de 0,044 a 0,445 mmol.L^{-1} (5 a 50 mg.L^{-1}), 0,4 g de hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 (Tabela S15 material suplementar) em 180 min com pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final 8,0-9,0. Para os íons Ni (II) foi utilizado 0,5 g de hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, com concentrações iniciais de 0,09 a 0,682 mmol.L^{-1} (5 a 40 mg.L^{-1}), em 300 min com pH natural da solução (\cong pH 6,0) e pH final 8,0-9,0, em temperatura ambiente (\cong 25 °C), Figura 31.

Figura 31. Eficiência de remoção (ER%) a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$), em diferentes concentrações de: Íons Cd (II) 0,044 a 0,445 mmol.L^{-1} , 0,4 g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50 em 180 min com pH natural da solução ($\cong \text{pH } 5,9$) e pH final 8,0-9,0. Íons Ni (II) 0,09 a 0,682 mmol.L^{-1} , 0,5g de hidrogel de (c) CEL/AL+ECH 50/50 e (d) CMC/AL+ECH 50/50 em 300 min com pH natural da solução ($\cong \text{pH } 6,0$) e pH final 8,0-9,0.

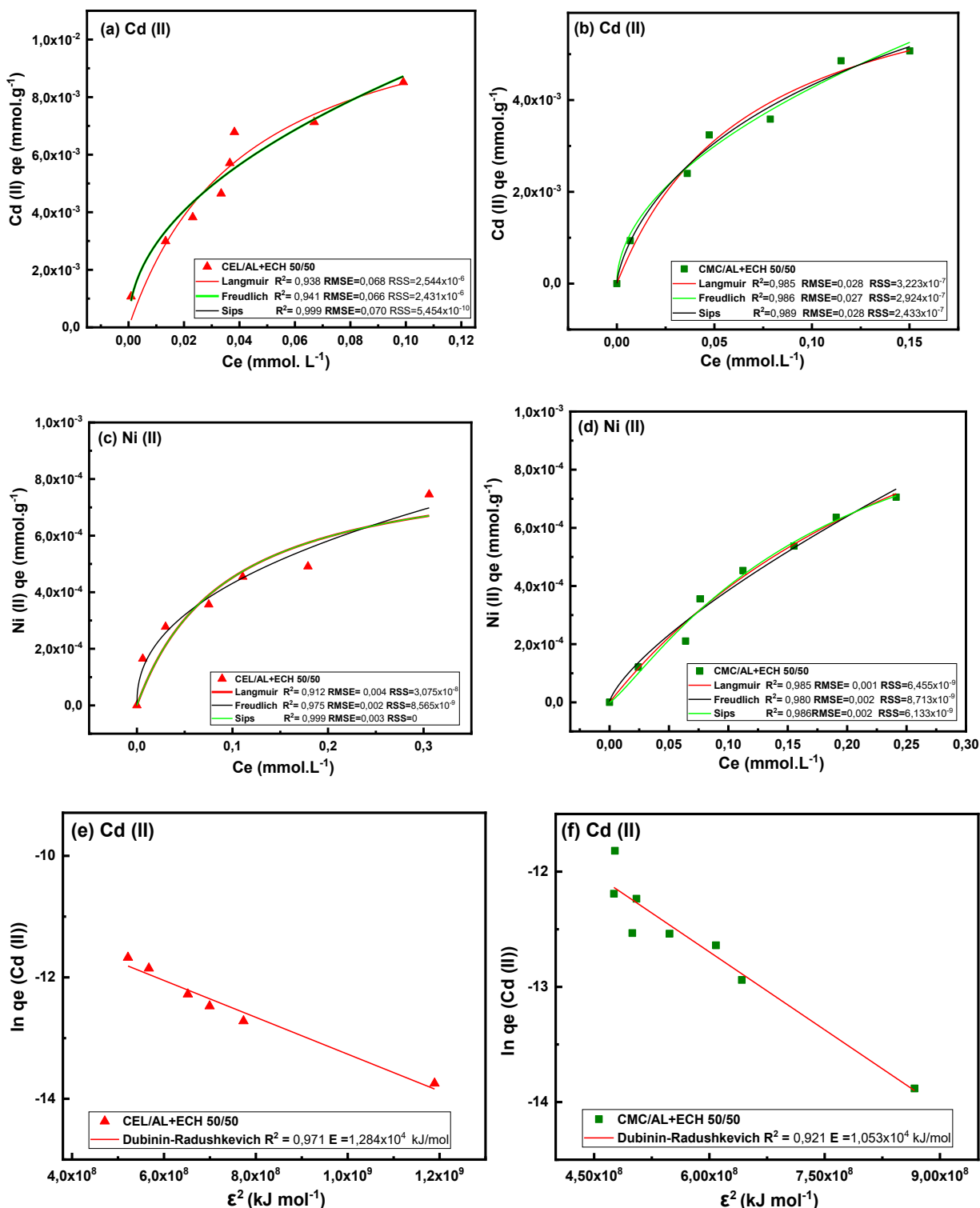


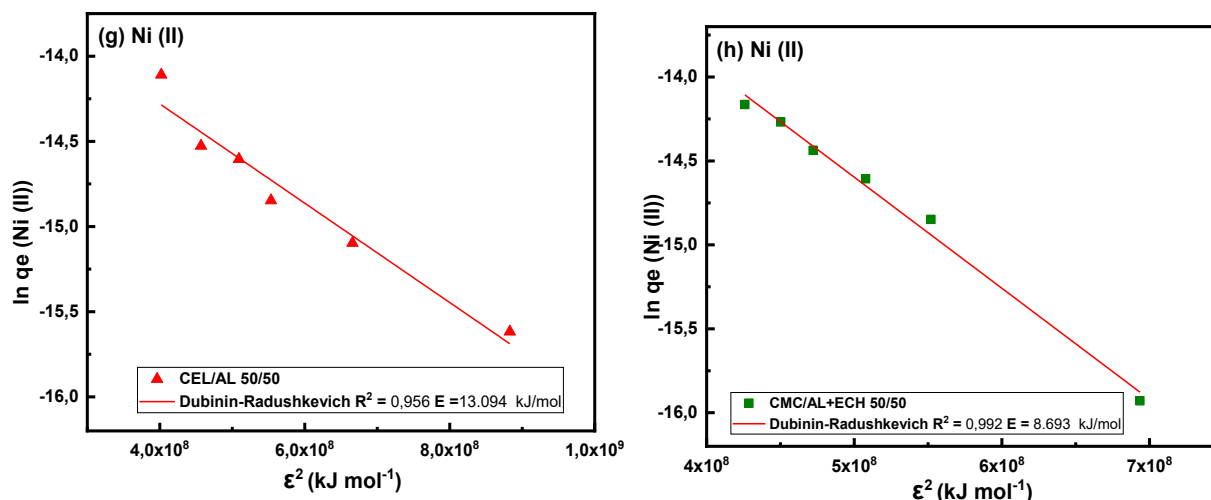
Para o ambos os hidrogéis, é notado que com $0,044 \text{ mmol.L}^{-1}$ (5 mg.L^{-1}) tem-se maior eficiência de remoção de íons Cd (II) com 97 % para CEL/AL+ECH 50/50 e 84 % para CMC/AL+ECH 50/50. Na adsorção de íons Ni (II) tem-se maior eficiência de remoção com a concentração de $0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$ (5 mg.L^{-1}), com 92 % para CEL/AL+ECH 50/50 e 71 %, CMC/AL+ECH 50/50 ($P < 0,05$), Figura 31. Em baixa concentração de íons Cd (II) e Ni (II) podem existir inúmeros locais de adsorção disponíveis nos hidrogéis, essa situação muda com o aumento da concentração dos íons devido à forte competição pelos sítios de adsorção, podendo ser observada pela diminuição da eficiência de remoção com aumento da concentração dos íons Cd (II) e Ni (II), Figura 31 e Tabela S15 material suplementar (Ayouch *et al.*, 2021).

Foi realizado o estudo dos modelos isotérmicos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips, e o modelo linear Dubinin-Radushkevich (DR), que descrevem a adsorção de solutos em

superfícies sólidas, para as concentrações de íons Cd (II) e Ni (II) estudadas com intuito de avaliar o comportamento experimental, Figura 32, Tabela S16 e S17 material suplementar.

Figura 32. Isotermas de adsorção de Cd (II), em diferentes concentrações de solução de íons Cd (II) em 180 min com pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final (\cong pH 8,0-9,0) a 25°C para hidrogel de: (a) CEL/AL+ECH 50/50 (b) CMC/AL+ECH 50/50. Isotermas de adsorção de íons Ni (II), em diferentes concentrações de solução de íons Ni (II) em oito horas com pH natural da solução (\cong pH 5,9) pH final (\cong pH 8,0-9,0) a 25°C para hidrogel de: (c) CEL/AL+ECH 50/50 (d) CMC/AL+ECH 50/50 e modelo linear de DR para adsorção de íons Cd (II) (II) (e) CEL/AL+ECH 50/50 (f) CMC/AL+ECH 50/50 modelo linear de DR para adsorção de íons Ni (II) (g) CEL/AL+ECH 50/50 (h) CMC/AL+ECH 50/50.





Fonte: O autor.

A adsorção dos íons Cd (II) no hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 foi melhor representada pelo modelo não linear de Freundlich, Figura 32 (a), indicando uma sorção favorável, com a constante "n" igual a 2,087 encontrando-se dentro da faixa de 1 a 10, sugerindo interação entre o adsorvato e o adsorvente. O R^2 foi de 0,941 e o RMSE de 0,066, Tabela S16 material suplementar, reforçando que o modelo de Freundlich foi satisfatório e indicando que a superfície desse hidrogel é energeticamente heterogênea e os fenômenos de fisissorção e quimissorção podem ocorrer simultaneamente durante a formação da multicamada dos íons Cd (II) adsorvidos no hidrogel (Tong et al., 2018).

Para o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50 o modelo não linear de Langmuir foi o mais adequado na adsorção dos íons Cd (II), Figura 32 (b), sendo observado um coeficiente de determinação (R^2) mais próximo de 1, valores de RL (parâmetro de equilíbrio de Langmuir) entre 0 e 1, obtendo a capacidade máxima da adsorção ($q_{\text{máx}}$) dos íons Cd (II) de $0,007 \text{ mmol.g}^{-1}$, sendo mais próxima do valor de capacidade máxima da adsorção obtido experimentalmente q_{exp} de $0,007 \text{ mmol.g}^{-1}$, comparada aos outros modelos, Tabela S16 material suplementar (Redlich & Peterson, 1959). De acordo com o modelo de Langmuir, a distribuição homogênea dos sítios de adsorção na superfície do hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50 favorecem a formação da monocamada íons Cd (II) (Hu et al., 2023; Facchi, 2018).

A adsorção dos íons Ni (II) no hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH foi melhor descrita pelo modelo Sips, Figura 32 (c) e (d), com R^2 mais próximo de 1, menor RMSE e a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) obtida pela equação de Sips próxima do valor q_{max} obtido experimentalmente, Tabela S17 material suplementar. O valor de n, relacionado à heterogeneidade da superfície dos hidrogéis foi \geq que 1,0 para o modelo Sips, indicando que a superfície é

energeticamente heterogênea com adsorção dos íons Ni (II) em múltiplas camadas na superfície dos hidrogéis (Zhu *et al.*, 2023; Redlich & Peterson, 1959; Redlich e Peterson, 1958).

O pH no Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro crucial na adsorção, pois indica o pH no qual a superfície do hidrogel não possui carga líquida. Para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 o pH (pH_{PCZ}) foi de 9,0 enquanto para o CMC/AL+ECH 50/50 o pH (pH_{PCZ}) foi 7,0 (Tabela S18 material suplementar). Em valores acima do valor de pH no ponto de carga zero, a superfície dos hidrogéis torna-se negativamente carregada, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas como os íons metálicos Cd (II) e Ni (II) (Huang & Stumm, 1973).

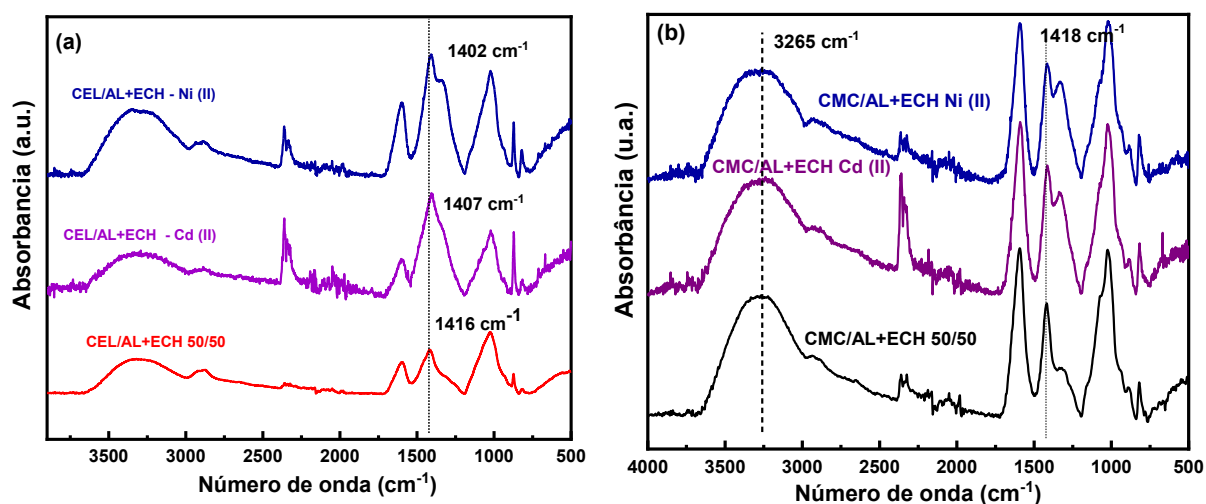
A solução de íons Cd (II) apresentou pH inicial de 5,9 e Ni (II) com pH inicial de 6,0, durante o equilíbrio de adsorção ocorre o aumento do pH entre 8,0 - 9,0 indicando possíveis interações entre os íons metálicos e os grupos funcionais na superfície do adsorvente (Yang *et al.*, 2022). Este aumento de pH favorece a desprotonação dos grupos funcionais dos hidrogéis, aumentando a capacidade de adsorção dos íons catiônicos, como íons Cd (II) e Ni (II) (Yang *et al.*, 2022), esse fenômeno pode ser observado na eficiência de remoção desse contaminantes pelos hidrogéis, Figura 29.

Com o modelo de isoterma Dubinin-Radushkevich (DR), foi notado que o valor de E, que indica à energia envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução até a superfície adsorvente, foi superior a 16 kJ.mol^{-1} na adsorção de íons Cd (II), Figura 32 (e) e (f), e na adsorção de íons Ni (II), Figura 32 (g) e (h), para CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 indicando que a adsorção é predominantemente de natureza química (Wang *et al.*, 2007). Dessa forma, a adsorção dos íons metálicos Cd (II) e Ni (II) na superfície dos hidrogéis poliméricos ocorre devido às interações entre os grupos hidroxila presentes na superfície dos hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 e os íons metálicos. Essas hidroxilas podem atuar como sítios de coordenação, facilitando a formação de ligações com os íons metálicos. Além disso, a complexação dos íons Cd (II) e Ni (II) com os grupos carboxilato (COO^-) do alginato reforça essas interações, formando complexos estáveis. A análise dos espectros de FTIR-ATR dos hidrogéis após a adsorção dos íons metálicos pode fornecer indícios da complexação, embora não seja suficiente para confirmar a interação de forma definitiva, conforme mostrado na Figura 33. (Yang *et al.*, 2022; Lin *et al.*, 2023). Esses dados concordam com o modelo de pseudo-segunda ordem, que representou melhor os dados de cinética na adsorção de íons Cd (II) e Ni (II) para ambos os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, indicando que a taxa de adsorção é controlada pela quantidade de íons adsorvidos na superfície, esses íons adsorvidos podem

dificultar ou facilitar a ocupação dos sítios adjacentes, ou seja, sugere-se assim a existência de interações adsorvato-adsorvato.

Na Figura 33, estão apresentados os espectros de FTIR-ATR dos hidrogéis após o processo de adsorção dos íons Cd (II) e Ni (II).

Figura 33. Espectros de FTIR-ATR dos hidrogéis: (a) CEL/AL+ECH 50/50 (b) CMC/AL+ECH 50/50 após a adsorção dos íons Cd (II) e Ni (II).



Fonte: O autor.

O hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 após o processo de sorção de íons Cd (II) e Ni (II), apresentou um alargamento e pequeno deslocamento na banda de 1416 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico do grupo COO⁻ para região de 1402 cm⁻¹ na sorção de íons Cd (II) e 1407 cm⁻¹ para adsorção de íons Ni (II), Figura 33 (a). O deslocamento observado pode ser relacionado com o processo de quimissorção com a complexação dos íons Cd (II) e Ni (II) com os grupos COO⁻ do alginato (Shen *et al.*, 2022). Quanto ao comportamento do hidrogel CMC/AL+ECH 50/50 apresentado na Figura 33 (b), não foi possível verificar deslocamentos entre os espectros antes e após a adsorção de íons Cd (II) e Ni (II), mas é possível observar o alargamento da banda em 3265 cm⁻¹ resultante da associação entre os polímeros e em 1418 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico do grupo COO⁻ (Maaloul *et al.*, 2021; Kasbaji *et al.*, 2023). Adicionalmente, é importante destacar que somente o FTIR-ATR não permite reconhecer se o processo adsorção ocorre por quimissorção ou fisissorção, no entanto, oferece suporte para sugestões de mecanismo discutidas no presente trabalho.

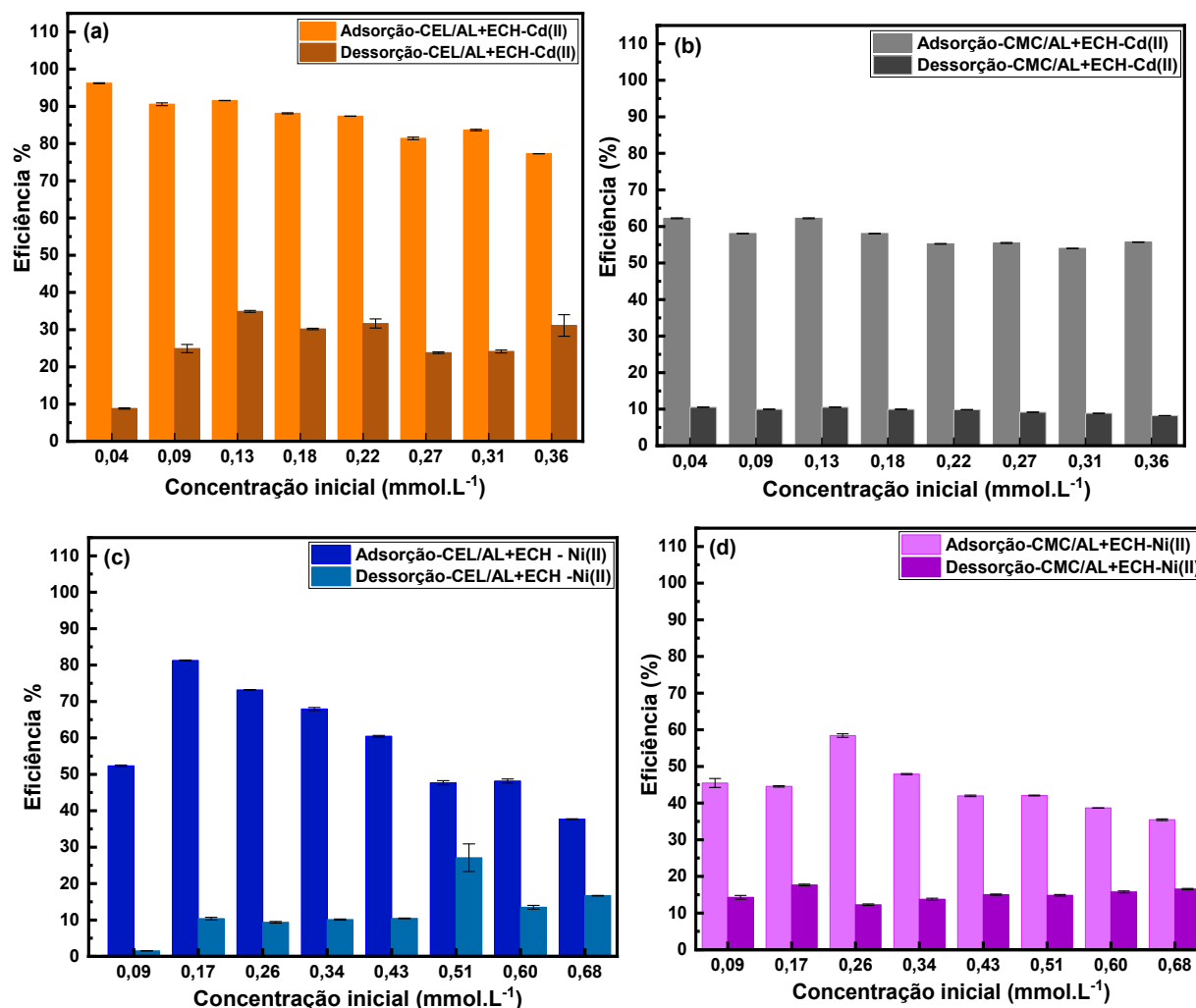
6.2.6.3. Ensaio de Dessorção

Nessa etapa do trabalho foi realizado o estudo da eficiência de dessorção dos íons metálicos Cd (II) e Ni (II) adsorvidos nos hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 utilizando como eluente uma solução ácida de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ conforme discutido no item 4.5.8.5. A dessorção pode concentrar os íons metálicos e permitir a reutilização dos hidrogéis em novos ciclos de adsorção-dessorção, desde que sua capacidade de adsorção não seja comprometida e não haja danos significativos ao material. Além disso, os dados de dessorção fornecem informações valiosas sobre a intensidade e a natureza das interações que controlam o processo de adsorção. Na Figura 34 são apresentados os resultados obtidos dos ensaios de dessorção.

A maior dessorção de íons Cd (II) (35 %) para o hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 ocorre com $0,133 \text{ mmol.L}^{-1}$ (15 mg.L^{-1}), Figura 34 (a) e para o hidrogel CMC/AL+ECH 50/50 (10 %) com $0,044 \text{ mmol.L}^{-1}$ (5 mg.L^{-1}), Figura 34 (b), indicando que embora a dessorção seja baixa, essa concentração favorece a liberação parcial de íons Cd (II). Na dessorção de íons Ni (II) tem-se menores eficiências, sendo o hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 com maior dessorção (27 %) com $0,511 \text{ mmol.L}^{-1}$ (30 mg.L^{-1}), Figura 34 (c), e para o hidrogel CMC/AL+ECH 50/50 maior dessorção (18 %) com $0,170 \text{ mmol.L}^{-1}$ (10 mg.L^{-1}), Figura 34 (d).

A baixa eficiência de dessorção dos íons Cd (II), Figura 34 (a) (b) e Ni (II), Figura 34 (c) (d) (< 50%), observada em ambos hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, sugere que no processo de adsorção tenha ocorrido por quimiossorção, corroborando com os dados discutidos no item anterior (6.2.3. Efeito da concentração inicial e isothermas de adsorção dos íons Cd (II) e Ni (II)).

Figura 34. Eficiência de adsorção-dessorção (%) a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$), em diferentes concentrações de: Íons Cd (II) 0,044 a 0,445 mmol.L^{-1} , 0,4 g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50 em 180 min com pH natural da solução ($\cong \text{pH } 5,9$) e pH final 8,0-9,0. Íons Ni (II) 0,088 a 0,682 mmol.L^{-1} , 0,5g de hidrogel de (c) CEL/AL+ECH 50/50 e (d) CMC/AL+ECH 50/50 em 300 min com pH natural da solução ($\cong \text{pH } 6,0$) e pH final 8,0-9,0. Eluente para dessorção HNO_3 (0,1 mol.L^{-1}) em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 mol.L^{-1}) com agitação de 30 rpm à 25°C .



* Os resultados são expressos em (média \pm desvio padrão). **Fonte:** O autor.

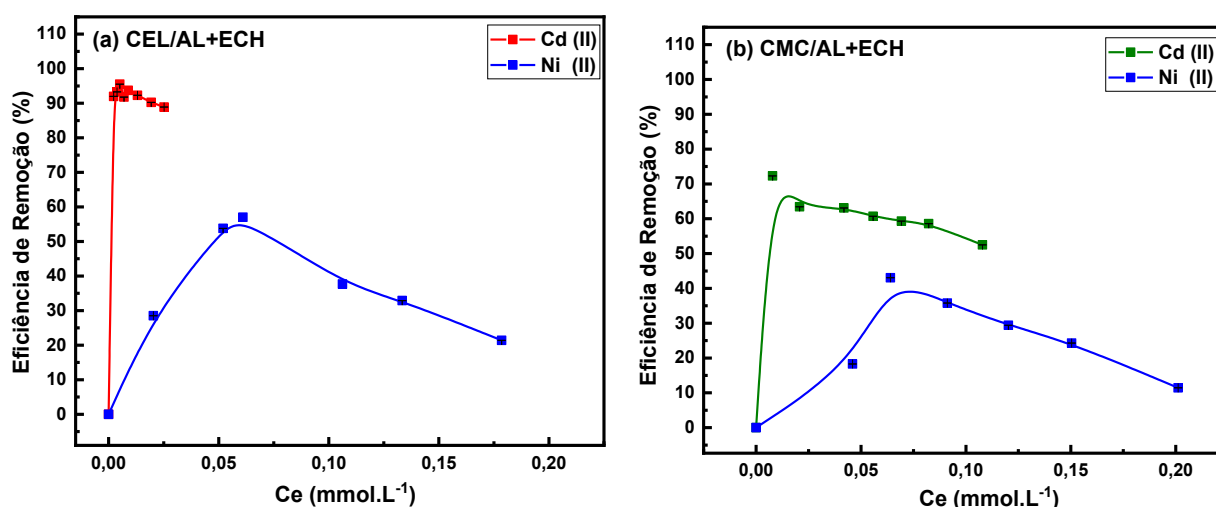
Embora os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 não apresentem uma dessorção eficiente nas condições avaliadas, eles ainda se mostram excelentes adsorventes para a remoção de contaminantes do meio ambiente. Isso reforça o seu potencial para aplicações na descontaminação, mesmo que a reutilização em novos ciclos de adsorção não seja uma prática viável. Uma possível solução seria explorar novos eluentes para liberação dos íons metálicos presentes nos hidrogéis, como ácido sulfúrico ou clorídrico (Li *et al.*, 2025; Bayuo, *et al.*, 2024). Além disso, a calcinação dos hidrogéis contendo os contaminantes surge como uma alternativa interessante para a destinação final desses materiais. O resíduo resultante da calcinação pode ser

reaproveitado na produção de concretos, tijolos, cerâmicas e placas de argamassa, reduzindo custos e agregando valor a resíduos que, de outra forma, seriam descartados (Jankovský *et al.*, 2024; Jia *et al.*, 2024).

6.2.6.4. Adsorção Competitiva dos íons Cd (II) e Ni (II)

A adsorção competitiva entre íons Cd (II) e Ni (II) foi conduzida com o objetivo de compreender como esses diferentes íons metálicos competem por sítios de adsorção na superfície dos hidrogéis. Esse tipo de estudo é fundamental para simular condições mais próximas da realidade, uma vez que em muitos sistemas, ambientais e industriais, há presença simultânea de múltiplos contaminantes metálicos (Bashiri *et al.*, 2024). Na Figura 35 é apresentada a eficiência de remoção (%) dos íons metálicos em um sistema competitivo.

Figura 35. Eficiência de remoção (ER%) a temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$), em diferentes concentrações de: Íons Cd (II) 0,04 a 0,45 mmol.L^{-1} , 0,4 g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50 em 300 min com pH natural da solução ($\cong \text{pH } 5,9$) e pH final 8,0-9,0. Íons Ni (II) 0,09 a 0,68 mmol.L^{-1} , 0,5g de hidrogel de (a) CEL/AL+ECH 50/50 e (b) CMC/AL+ECH 50/50 em 300 min com pH natural da solução ($\cong \text{pH } 6,0$) e pH final 8,0-9,0.



Fonte: O autor.

O hidrogel CEL/AL+ECH 50/50, em um sistema de adsorção competitiva de íons metálicos, apresentou maior eficiência de remoção (ER%) com 96 % para íons Cd (II) e 57 % para os íons Ni (II), Figura 35 (a). Em relação a adsorção de íons Ni (II) em um sistema competitivo, observou-se uma tendência de diminuição na eficiência de remoção à medida que a concentração de íons Cd (II) e Ni (II) aumenta, com isso, pode-se inferir que a adsorção de íons Ni (II) foi

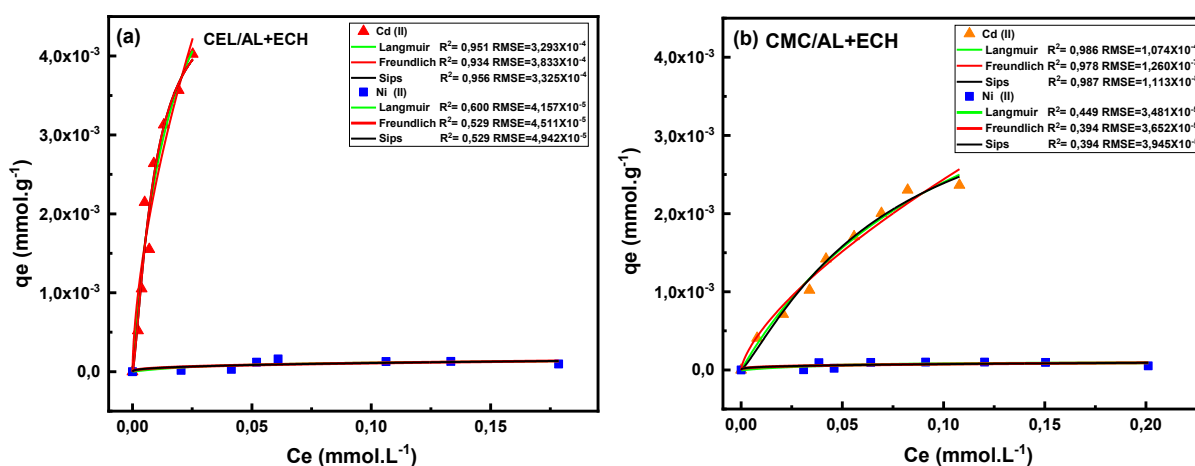
prejudicada pela presença de íons Cd (II). Visto que, em um sistema não competitivo a eficiência de remoção de Ni (II) para o hidrogel CEL/AL+ECH foi significativamente maior (92 %) como descrito no item 6.2.6.2. Na adsorção de íons Cd (II), tem-se eficiência de remoção elevada, similar ao observado no sistema não competitivo, item 6.2.6.2.

Para o hidrogel CMC/AL+ECH 50/50, em um sistema de adsorção competitivo de íons metálicos, observou-se maior eficiência de remoção (ER%) de 72 % para íons Cd (II) e 43 % para Ni (II), Figura 35 (b). Novamente foi notado uma tendência de diminuição na eficiência de remoção de íons Ni (II) à medida que a concentração de íons Cd (II) e Ni (II) aumenta, indicando que a remoção de Ni (II) foi prejudicada pela presença de íons Cd (II) em um sistema competitivo, sendo a eficiência de remoção de íons Cd (II) (84 %) e Ni (II) (71 %) para o hidrogel CMC/AL+ECH significativamente maior em um sistema de adsorção não competitiva, como descrito no item 6.2.6.2.

Ao comparar os valores de q_e na adsorção não competitiva com os da adsorção competitiva (Tabela S16, S17 e S19, S20 material suplementar), observou-se que a adsorção dos íons Cd (II) e Ni (II) para os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 apresentaram um efeito antagônico, evidenciado por valores de efeito das interações (EI) menores que 1 (Santos, 2019). Isso sugere que a interação entre os íons reduziu a capacidade de adsorção em comparação com a soma dos efeitos individuais de cada íon, resultando em menor eficiência no processo conjunto, como observado pela eficiência de remoção dos íons metálicos, Figura 35.

Foi realizado o estudo dos modelos isotérmicos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips, na adsorção competitiva de íons Cd (II) e Ni (II), Figura 36, Tabela S19 e S20 material suplementar.

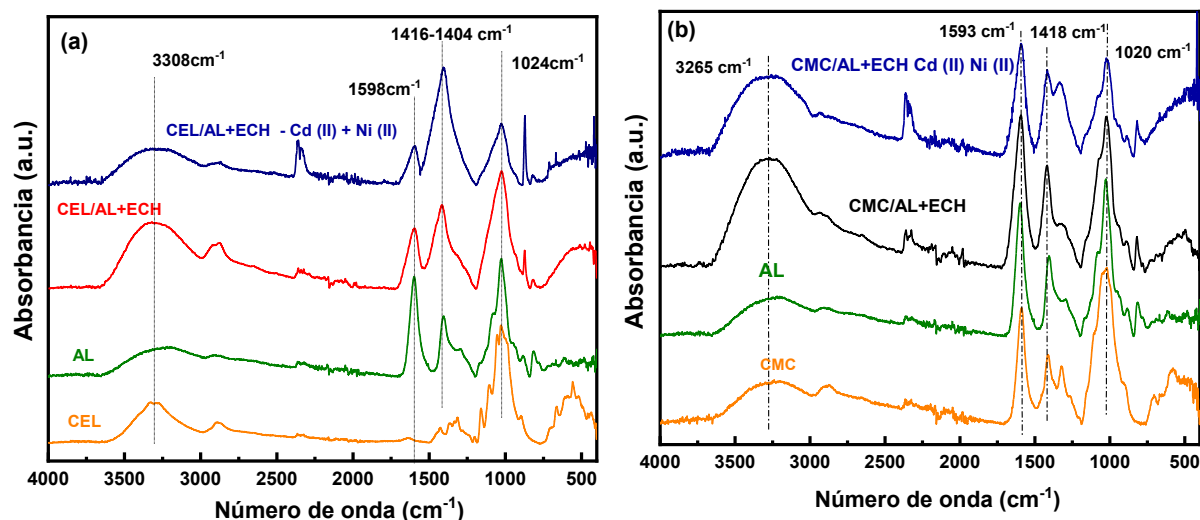
Figura 36. Isotermas de adsorção competitiva de íons Cd (II) e Ni (II), em diferentes concentrações de solução de íons Cd (II) e Ni (II) em 300 min com pH inicial natural da solução (\cong pH 6,0) e pH final (\cong pH 8,0-9,0) a 25 °C para hidrogel de: (a) CEL/AL+ECH 50/50 (b) CMC/AL+ECH 50/50.



Fonte: O autor.

Os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips apresentaram comportamento semelhante no sistema competitivo de adsorção de íons metálicos pelos hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, Figura 36 (a) (b). Os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 exibiram maior afinidade pelos íons Cd (II), com seletividade (Sel) íons Cd (II) >1 , coeficiente de determinação (R^2) mais próximo de 1 e menor erro quadrático médio (RMSE), em todos os modelos comparados a adsorção do Ni (II), Figura 36, Tabelas S19 e S20 do material suplementar. O tamanho dos íons Cd (II) e Ni (II) podem ter influência nas interações com os grupos funcionais dos hidrogéis, o íon Cd (II) possui um raio iônico (0,95 Å) maior do que o íon Ni (II) (0,69 Å), o que pode favorecer sua adsorção, pois íons maiores podem interagir mais efetivamente com os sítios de adsorção do hidrogel. Adicionalmente, o cádmio tem uma eletronegatividade menor em comparação ao níquel, o que pode facilitar a formação de ligações com os grupos funcionais do hidrogel, como as carboxilas e hidroxilas, aumentando sua afinidade pelo material (Park *et al.*, 2016; Mahdi *et al.*, 2018; Ni *et al.*, 2019). Foi avalizado FTIR-ATR após o processo de adsorção competitiva a fim de monitorar possíveis alterações nas bandas associadas a grupos funcionais como hidroxilas (-OH) e carboxilas (-COOH), os espectros obtidos estão apresentados na Figura 37.

Figura 37. Espectros de FTIR-ATR dos hidrogéis de (a) CEL/AL+ECH 50/50 (b) CMC/AL+ECH 50/50, após a adsorção competitiva dos íons Cd (II) e Ni (II).



Fonte: O autor.

Ao analisar os espectros apresentados na Figura 37, é possível notar uma diminuição na intensidade e alargamento na banda em 3308 cm^{-1} para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 Figura 37 (a), e 3265 cm^{-1} para o hidrogel de CMC/AL+ECH 50/50, Figura 37 (b), com íons Cd (II) e Ni (II) adsorvidos. Essas bandas estão relacionadas a presença do grupo OH em interações com hidrogênio e é caracterizada por uma banda larga, devido as vibrações de deformação axial das ligações O-H, sendo bastante nítida e intensa nos espectros obtidos para ambos os hidrogéis dos CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, Figura 37 (a) e (b) sem os íons adsorvidos. O mesmo comportamento é notado em 1024 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} Figura 37 (a) e (b) respectivamente, atribuída ao estiramento da ligação C-O-C presente no anel dos polissacarídeos em ambos os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 (Gholamali *et al.*, 2020).

As bandas em 1598 cm^{-1} (Figura 37 (a)) e em 1593 cm^{-1} (Figura 37 (b)), são correspondentes ao estiramento assimétrico de grupos carboxilatos (COO^-) e também tiveram uma diminuição de intensidade nítida, para hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50, Figura 37 (a) e CMC/AL+ECH 50/50, Figura 37 (b), com íons Cd (II) e Ni (II) adsorvidos, indicando que este grupo pode ter interagido com íons metálicos. O estiramento simétrico do grupo carboxilato (COO^-), identificado em 1416 cm^{-1} para o hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50, Figura 37 (a), teve um pequeno deslocamento para menor número de onda após a adsorção dos íons metálicos, 1404 cm^{-1} , logo a vibração das ligações COO^- está ocorrendo em uma frequência menor, indicando que existe fortes interações das ligações COO^- com os íons metálicos (Bouazzaoui *et al.*, 2022; He *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021).

6.3. CONCLUSÃO

Este estudo concentrou-se na síntese e caracterização de hidrogéis à base de celulose (CEL) e alginato (AL), carboximetilcelulose (CMC) e alginato (AL), reticulados com epícloridrina (ECH), com o objetivo de avaliar suas capacidades de adsorção de íons Cd (II) e Ni (II). A análise por FTIR-ATR indica a interação entre os polímeros e o agente reticulante, com um deslocamento da banda referente ao grupo carboxilato (COO^-) em ambos os hidrogéis, comparados ao polímero de alginato.

A reticulação também modificou as propriedades físico-químicas dos hidrogéis, como evidenciado pela menor perda de massa e pelo maior índice de intumescimento, em comparação aos hidrogéis não reticulados. Os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 apresentaram boa estabilidade térmica, com aumento na temperatura de degradação em relação aos hidrogéis não reticulados. Isso demonstra a eficiência da reticulação, que acarretou em uma rede polimérica mais rígida e estável. A cristalinidade dos hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, foi reduzida tornando-os mais amorfos com a reticulação, permitindo um maior número de interações hidrofílicas entre as cadeias poliméricas e as moléculas de água, justificando o maior índice de intumescimento comparado aos hidrogéis não reticulados.

Embora o hidrogel CMC/AL+ECH 50/50 tenha apresentado maior índice de intumescimento, o hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 demonstrou maior eficiência na remoção de íons Cd (II) e Ni (II) indicando que a interação com os íons metálicos é diferente da interação dos hidrogéis com a água. Com base nos dados obtidos, conclui-se que os hidrogéis CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 apresentam boa eficiência na adsorção de íons metálicos Cd (II) e Ni (II), evidenciando um processo predominantemente químico, corroborando com os modelos de isotermas, indicado pelos valores de energia de adsorção superiores a 16 kJ/mol e pelas bandas obtidas por FTIR dos hidrogéis carregados com íons metálicos Cd (II) e Ni (II). A interação entre os grupos hidroxila e carboxilato dos hidrogéis com os íons metálicos sugere a formação de complexos estáveis, reforçando o mecanismo de quimissorção.

Observou-se maior afinidade dos hidrogéis pelos íons Cd (II) em relação ao Ni (II), influenciada pelo maior tamanho do raio iônico e menor eletronegatividade do cádmio. Essa diferença facilitou a interação dos íons Cd (II) com os grupos funcionais dos hidrogéis, resultando em maior seletividade e eficiência de adsorção. Embora a dessorção dos metais seja limitada (< 50%), os hidrogéis demonstram grande potencial para a remoção desses contaminantes, sendo uma

alternativa eficaz para a remoção de íons metálicos em meio aquoso. Em conclusão, os hidrogéis desenvolvidos demonstraram potencial como materiais adsorventes para a remoção de íons metálicos em soluções aquosas, com propriedades distintas que favorecem aplicações específicas na descontaminação de efluentes.

Material Suplementar: 6. Desenvolvimento de hidrogéis de celulose e alginato, carboximetilcelulose e alginato reticulados com epícloridrina para adsorção de e íons metálicos cádmio (Cd (II)) e níquel (Ni (II))

Tabela S10. Áreas superficiais calculadas por BET para os hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50.

Hidrogel CEL/AL+ECH 50/50	Área superficial Específica (m²/g) BET	Volume específico de poros (cm³/g) BET	Tamanho médio de Poros (nm) BET
	0,89	<0,01	11,27
Hidrogel CMC/AL+ECH 50/50	Área superficial Específica (m²/g) BET	Volume específico de poros (cm³/g) BET	Tamanho médio de Poros (nm) BET
	<0,01	<0,01	66,77

*Valores obtidos pelo método BHJ; **Fonte:** O autor.

Tabela S11. Eficiência de remoção (ER%) em oito horas a temperatura ambiente (25 °C) de: Íons Cd (II) em diferentes massas de hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, concentração inicial da solução de Íons Cd (II) 0,09 mmol.L⁻¹ (10 mg.L⁻¹), pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final da solução 8,0-9,0. Íons Ni (II) em diferentes massas de hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, concentração inicial da solução de íons Ni (II) 0,09 mmol.L⁻¹ (5 mg.L⁻¹), pH natural da solução (\cong pH 6,0) e pH final da solução 8,0-9,0.

Quantidade em gramas CEL/AL+ECH 50/50 (g)	ER% Cd (II)	ER% Ni (II)
0,10	76,23 ^c \pm 1,31	64,70 ^d \pm 0,37
0,20	87,57 ^b \pm 2,04	68,82 ^c \pm 0,32
0,30	90,36 ^{ab} \pm 0,43	76,32 ^b \pm 0,55
0,40	93,82 ^a \pm 1,78	76,71 ^b \pm 0,05
0,50	89,12 ^{ab} \pm 1,55	78,92 ^a \pm 0,28
0,60	-	55,07 ^f \pm 0,35
0,70	-	60,82 ^c \pm 0,14
Quantidade em gramas CMC/AL+ECH 50/50 (g)	ER% Cd (II)	ER% Ni (II)
0,10	41,52 ^a \pm 1,24	21,14 ^c
0,20	48,03 ^a \pm 2,42	18,32 ^c \pm 2,30
0,30	47,98 ^a \pm 3,69	48,11 ^b \pm 0,48
0,40	63,67 ^a \pm 5,60	54,29 ^a \pm 0,07
0,50	45,17 ^a \pm 19,95	53,41 ^{ab} \pm 1,97
0,60	-	57,19 ^a \pm 1,21
0,70	-	58,66 ^a \pm 3,14

* Os resultados são expressos em (média \pm desvio padrão). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05) de acordo com o teste de Tukey. **Fonte:** O autor.

Tabela S12. Eficiência de remoção (ER%) em oito horas a temperatura ambiente (25°C) em: Diferentes pH de solução de Íons Cd (II) com 0,4g de hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, concentração inicial da solução de íons Cd (II) 0,09 mmol.L⁻¹ (10 mg.L⁻¹), pH final da solução 8,0-9,0. Diferentes pH de solução de íons Ni (II) 0,5g de hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, concentração inicial da solução de íons Ni (II) 0,09 mmol.L⁻¹ (5,22 mg L⁻¹) pH final da solução 8,0-9,0.

pH Inicial	CEL/AL+ECH 50/50 ER% Cd (II)	CMC/AL+ECH 50/50 ER% Cd (II)	CEL/AL+ECH 50/50 ER (%) Ni (II)	CMC/AL+ECH 50/50 ER (%) Ni (II)
4	78,42 ^e ± 0,13	36,92 ^d ± 1,81	74,00 ^c ± 0,14	97,19 ^b
5	90,34 ^b ± 0,30	37,89 ^d ± 1,66	71,86 ^d ± 0,23	96,85 ^b
6	89,92 ^b ± 0,36	33,49 ^d ± 4,16	78,91 ^a ± 0,28	91,59 ^d ± 0,21
7	82,57 ^d ± 0,83	45,99 ^c ± 1,56	71,01 ^e ± 0,18	97,02 ^b ± 0,14
8	81,76 ^d ± 0,57	81,30 ^b ± 0,21	73,78 ^c ± 0,32	95,83 ^c
9	87,25 ^c ± 0,39	97,01 ^a ± 0,35	75,87 ^b ± 0,28	98,14 ^a ± 0,05
10	98,39 ^a ± 0,03	98,32 ^a ± 0,11		-

* Os resultados são expressos em (média ± desvio padrão). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05) de acordo com o teste de Tukey. **Fonte:** O autor.

Tabela S13. Parâmetros obtidos da cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem não linear e difusão intrapartícula em diferentes tempos de contato com íons **Cd (II)** 0,09 mmol.L⁻¹ em pH natural da solução (\cong 5,9) e pH final 8,0-9,0 a 25°C para os hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50.

Pseudo primeira ordem	CEL/AL+ECH 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
$q_{e,exp}$ (mmol g ⁻¹)	1,760x10 ⁻⁴	0,001
q_e (mmol g ⁻¹)	1,617x10 ⁻⁴	0,001
k_1 (min ⁻¹)	0,066	0,083
R ²	0,928	0,987
RSS	1,888x10 ⁻⁹	1,256x10 ⁻⁸
RMSE	0,001	0,018
Pseudo segunda ordem	CEL/AL+ECH 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
$q_{e,exp}$ (mmol g ⁻¹)	1,760x10 ⁻⁴	0,001
q_e (mmol g ⁻¹)	1,82610 ⁻⁴	0,001
K_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	4,794	0,910
R ²	0,975	0,999
RSS	6,653x10 ⁻¹⁰	0
RMSE	0,001	0,018
Intrapartícula	CEL/AL+ECH 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
k_{dif} (mmol g ⁻¹ min ^{-0,5})	2,012x10 ⁻⁵	1,640x10 ⁻⁴
	4,033 x 10 ⁻⁶	-8,286x10 ⁻⁶
C (mmol g ⁻¹)	7,478 x 10 ⁻⁶	5,450x10 ⁻⁵
	1,252x10 ⁻⁴	1,260x10 ⁻³
R ²	0,984	0,981
	0,864	0,419
RMSE	0,001	0,008
	5,000x10 ⁻⁴	3,405

* $q_{e,exp}$: capacidade máxima de sorção experimental; k_1 , k_2 , k_{dif} : constantes de velocidade para a sorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e constante de difusão intrapartícula, respectivamente; Q_e : capacidade máxima de sorção teórico; C: intercepto. R²: coeficiente de determinação, RSS= soma dos erros ao quadrado; RMSE =Raiz quadrada do erro-médio. **Fonte:** O autor.

Tabela S14. Parâmetros obtidos da cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem não linear e difusão intrapartícula em diferentes tempos de contato com íons **Ni (II)** 0,09 mmol.L⁻¹ em pH natural da solução pH 6,0 e pH final 8,0-9,0 \cong 25 °C para os hidrogéis de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50.

Pseudo primeira ordem	CEL/AL+ECH 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
$q_{e,exp}$ (mmol g ⁻¹)	1,110x10 ⁻⁴	0,001
q_e (mmol g ⁻¹)	9,82x10 ⁻⁵	0,001
k_1 (min ⁻¹)	0,119	0,306
R ²	0,949	0,974
RSS	4,957X10 ⁻¹⁰	2,490x10 ⁻⁸
RMSE	5,000x10 ⁻⁴	0,003
Pseudo segunda ordem	CEL/AL+ECH 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
$q_{e,exp}$ (mmol g ⁻¹)	0,000111	0,001
q_e (mmol g ⁻¹)	1,074x10 ⁻⁴	0,001
K_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	27,260	10,190
R ²	0,976	0,991
RSS	2,342X10 ⁻¹⁰	8,382x10 ⁻⁹
RMSE	3,000x10 ⁻⁴	0,002
Intrapartícula	CEL/AL+ECH 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
k_{dif} (mmol.g ⁻¹ min ^{-0,5})	1,418 x10 ⁻⁵	2,988x10 ⁻⁴
	8,677x 10 ⁻⁵	3,032 x 10 ⁻⁵
C (mmol.g ⁻¹)	1,029x10 ⁻⁵	4,399x10 ⁻⁵
	8,677x10 ⁻⁵	8,379x10 ⁻⁴
R ²	0,952	0,979
	0,931	0,845
RMSE	6,054x10 ⁻⁴	9,190x10 ⁻⁴
	0,878x10 ⁻⁴	2,500x10 ⁻⁴

* $q_{e,exp}$: capacidade máxima de sorção experimental; k_1 , k_2 , k_{dif} : constantes de velocidade para a sorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e constante de difusão intrapartícula, respectivamente; q_e : capacidade máxima de sorção teórico; C: intercepto. R²: coeficiente de determinação, RSS= soma dos erros ao quadrado; RMSE =Raiz quadrada do erro-médio. **Fonte:** O autor.

Tabela S15. Eficiência de remoção (%) de íons **Cd (II)** com 0,4g de hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 em diferentes concentrações iniciais da solução de íons Cd (II) em 180min com pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final na adsorção (\cong pH 8,0-9,0) a \cong 25°C. Eficiência de remoção (%) de íons **Ni (II)** com 0,5g de hidrogel de CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 em diferentes concentrações iniciais da solução de íons Ni (II) em 300 min com pH natural da solução (\cong pH 6,0) a \cong 25°C.

Concentração inicial Íons Cd (II) (mmol.L ⁻¹)	CEL/AL+ECH 50/50 Eficiência de remoção Cd (II)%	CMC/AL+ECH 50/50 Eficiência de remoção Cd (II)%
0,04	97,97 ^a ± 0,04	84,49 ^a ± 0,12
0,09	80,57 ^{de} ± 0,06	52,92 ^f ± 0,22
0,13	89,99 ^b ± 0,33	72,93 ^b ± 0,08
0,18	86,99 ^{bc} ± 0,21	73,37 ^b ± 0,09
0,22	84,98 ^c ± 0,22	64,62 ^{cd} ± 1,30
0,27	86,31 ^c ± 0,24	54,78 ^f ± 0,61
0,31	87,73 ^{bc} ± 2,78	63,08 ^d ± 1,01
0,36	81,18 ^d ± 0,32	57,80 ^e ± 0,93
0,45	77,71 ^d ± 0,02	66,65 ^c ± 0,48
Concentração inicial Ni (II) (mmol.L ⁻¹)	CEL/AL+ECH 50/50 Eficiência de remoção % Ni (II)	CMC/AL+ECH 50/50 Eficiência de remoção % Ni (II)
0,09	92,74 ^a ± 0,43	71,59 ^a ± 0,21
0,17	82,40 ^b ± 0,53	62,40 ^{de} ± 3,20
0,26	70,58 ^d	70,20 ^{ab} ± 0,99
0,34	67,49 ^e	67,06 ^{bc} ± 0,62
0,43	57,98 ^f ± 0,49	63,55 ^{cde} ± 0,85
0,51	80,94 ^b ± 1,42	62,66 ^{de}
0,60	73,22 ^c ± 0,61	59,54 ^e ± 0,35
0,68	55,13 ^g ± 0,62	64,49 ^{cb} ± 0,27

* Os resultados são expressos em (média ± desvio padrão). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05) de acordo com o teste de Tukey. **Fonte:** O autor.

Tabela S16. Coeficientes calculados para os modelos isotérmicos da capacidade de adsorção (q_e) dos íons Cd (II) com 0,4 g de hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 em diferentes concentrações iniciais da solução dos íons Cd (II) em 180min com pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final (\cong pH 7,8) a temperatura ambiente (\cong 25 °C).

Modelo	Forma não linear	Parâmetros	CEL/AL+EC H 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{1/n}$	k_f (mmol.g ⁻¹ (L mmol ⁻¹) ^{1/n})	0,026	0,014
		n	2,087	1,950
		R ²	0,941	0,986
		RSS	2,431x10 ⁻⁶	2,924x10 ⁻⁷
		RMSE	0,066	0,027
Langmuir	$q_e = k_L * q_{max} * C_e / (1 + k_L C_e)$	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,012	0,007
		q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,008	0,007
		k_L (L.mmol ⁻¹)	23,604	14,54
		R_L	0 < RL < 1	0 < RL < 1
		R ²	0,938	0,985
		RSS	2,544x10 ⁻⁶	3,233x10 ⁻⁷
		RMSE	0,068	0,028
Sips	$q_{max} = (k_s * C_e^n) / 1 + (k_s C_e^n)$	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	2,269	0,012
		q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,008	0,007
		n	0,480	0,713
		k_{SIPS}	0,011	2,835
		R ²	0,999	0,989
		RSS	5,4554x10 ⁻¹⁰	2,433x10 ⁻⁷
		RMSE	0,070	0,028

q_e =capacidade adsortiva no equilíbrio (mmol. g⁻¹).

q_{max} = capacidade adsortiva máxima (mmol. g⁻¹).

q_{exp} =capacidade adsortiva máxima obtida experimentalmente (mmol. g⁻¹)

k_f , k_L , k_s =constante de adsorção de Freundlich, constante de adsorção de Langmuir e constante de adsorção de SIPS.

R_L = parâmetro de equilíbrio de Langmuir.

C_e = concentração em equilíbrio (mmol. L⁻¹).

n= parâmetro que representa a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

RSS= soma dos erros ao quadrado

RMSE =Raiz quadrada do erro-médio.

Fonte: O autor.

Tabela S17. Coeficientes calculados para os modelos isotérmicos da capacidade de adsorção (q_e) dos íons Ni (II) com 0,5g de hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 e 0,4g de hidrogel CMC/AL+ECH 50/50 em diferentes concentrações iniciais da solução dos íons Ni (II) em 300 min com pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final (\cong pH 7,8) a temperatura ambiente (\cong 25 °C).

Modelo	Forma não linear	Parâmetros	CEL/AL+ECH 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{1/n}$	k_f (mg.g ⁻¹ (L mmol ⁻¹) ^{1/n})	0,011	0,002
		n	2,318	1,367
		R ²	0,975	0,980
		RSS	8,565x10 ⁻⁹	8,713x10 ⁻⁹
		RMSE	0,002	0,002
Langmuir	$q_e = k_L * q_{max} * C_e / (1 + k_L C_e)$	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	8,757x10 ⁻⁴	0,001
		q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	8,757x10 ⁻⁴	8,700x10 ⁻⁴
		k_L (L.mmol ⁻¹)	10,66	3,029
		R_L	0 < RL < 1	0 < RL < 1
		R ²	0,912	0,985
		RSS	3,075x10 ⁻⁸	6,455x10 ⁻⁹
		RMSE	0,004	0,001
Sips	$q_{max} = (k_s * C_e^n) / 1 + (k_s C_e^n)$	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	8,757x10 ⁻⁴	0,001
		q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	8,757x10 ⁻⁴	8,700x10 ⁻⁴
		n	1	1,197
		k_{SIPS}	10,66	7,719
		R ²	0,999	0,986
		RSS	0	6,133x10 ⁻⁹
		RMSE	0,003	0,002

q_e =capacidade adsortiva no equilíbrio (mmol. g⁻¹).

q_{max} = capacidade adsortiva máxima (mmol. g⁻¹).

q_{exp} =capacidade adsortiva máxima obtida experimentalmente (mmol. g⁻¹)

k_f , k_L , k_s =constante de adsorção de Freundlich, constante de adsorção de Langmuir e constante de adsorção de SIPS.

R_L = parâmetro de equilíbrio de Langmuir.

C_e = concentração em equilíbrio (mmol. L⁻¹)

n= parâmetro que representa a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

RSS= soma dos erros ao quadrado

RMSE =Raiz quadrada do erro-médio.

Fonte: O autor

Tabela S18. pH no Ponto de carga zero (pH_{pcz}) para os hidrogéis de CEL /AL+ECH 50/50 e CMC /AL+ECH 50/50 a temperatura ambiente.

Hidrogéis CEL/AL+ECH	pH (PCZ)
50/50	9,4±0,4
Hidrogéis CMC/AL+ECH	pH (PCZ)
50/50	7,3±0,4

* Os resultados são expressos em (média ± desvio padrão). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P <0,05) de acordo com o teste de Tukey. **Fonte:** O autor.

Tabela S19. Coeficientes calculados para os modelos isotérmicos da capacidade de adsorção (q_e) dos **íons Cd (II) em um sistema competitivo de íons metálicos** com 0,4 g de hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50 em diferentes concentrações iniciais da solução do íon Cd (II) em 300 min com pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final (\cong pH 7,80) a temperatura ambiente (\cong 25°C).

Modelo	Forma não linear	Parâmetros	CEL/AL+ECH 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{1/n}$	k_f (mg.g ⁻¹ (L mmol ⁻¹) ^{1/n})	0,039	0,012
		n	1,650	1,458x10 ⁻⁹
		R ²	0,934	0,978
		RSS	<0,001	<0,001
		RMSE	3,833x10 ⁻⁴	1,342 x 10 ⁻⁴
Langmuir	$q_e = k_L * q_{max} * C_e / (1 + k_L C_e)$	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,007	0,006
		q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,004	0,002
		k_L (L. mmol ⁻¹)	62,180	8,659
		R_L	0 < RL <1	0 < RL <1
		R ²	0,951	0,986
		RSS	<0,001	<0,001
		RMSE	3,293 x 10 ⁻⁴	1,074 x x10 ⁻⁴
		Sips	$q_{max} = (k_s * C_e^n) / 1 + (k_s C_e^n)$	q_{max} (mmol.g ⁻¹)
q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,004	0,002		
n	1,389	1,193		
k_{SIPS}	733,700	23,840		
R ²	0,956	0,987		
RMSE	3,362 x 10 ⁻⁴	1,113 x 10 ⁻⁴		

q_e =capacidade adsorptiva no equilíbrio (mmol. g⁻¹).

q_{max} = capacidade adsorptiva máxima (mmol. g⁻¹).

q_{exp} =capacidade adsorptiva máxima obtida experimentalmente (mmol. g⁻¹)

k_f , k_L , k_s =constante de adsorção de Freundlich, constante de adsorção de Langmuir e constante de adsorção de SIPS.

R_L = parâmetro de equilíbrio de Langmuir.

C_e = concentração em equilíbrio (mmol. L⁻¹)

n= parâmetro que representa a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

RSS= soma dos erros ao quadrado

RMSE =Raiz quadrada do erro-médio.

Tabela S20. Coeficientes calculados para os modelos isotérmicos da capacidade de adsorção (q_e) dos **íons Ni (II) em um sistema competitivo de íons metálicos** com 0,5g de hidrogel CEL/AL+ECH 50/50 e 0,4g de hidrogel CMC/AL+ECH 50/50 em diferentes concentrações iniciais da solução do íon Ni (II) em 300 min com pH natural da solução (\cong pH 5,9) e pH final (\cong pH 7,8) a temperatura ambiente (\cong 25 °C).

Modelo	Forma não linear	Parâmetros	CEL/AL+ECH 50/50	CMC/AL+ECH 50/50
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{1/n}$	k_f (mmol.g ⁻¹ (L mmol ⁻¹) ^{1/n})	2,586 x 10 ⁻⁴	1,477 x 10 ⁻⁹
		n	2,683	3,385
		R ²	0,529	0,394
		RSS	<0,001	<0,001
		RMSE	4,511x10 ⁻⁵	3,652x 10 ⁻⁵
Langmuir	$q_e = k_L * q_{max} * C_e / (1 + k_L C_e)$	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	1,656 x 10 ⁻⁴	1,090 x 10 ⁻⁴
		q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	1,605 x 10 ⁻⁴	1,005 x 10 ⁻⁴
		k_L (L.mg ⁻¹)	22,725	25,38
		R_L	0 < R_L < 1	0 < R_L < 1
		R ²	0,600	0,450
		RSS	<0,001	<0,001
		RMSE	4,158 x 10 ⁻⁵	3,481 x10 ⁻⁵
		Sips	$q_{max} = (k_s * C_e^n) / 1 + (k_s C_e^n)$	q_{max} (mmol.g ⁻¹)
q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	1,605 x 10 ⁻⁴	1,005 x 10 ⁻⁴		
n	0,373	0,295		
k_{SIPS}	4,003 x 10 ⁻¹⁴	4,919 x 10 ⁻⁴		
R ²	0,529	0,394		
RSS	<0,001	<0,001		
RMSE	4,942 x 10 ⁻⁵	3,945 x 10 ⁻⁵		

q_e =capacidade adsortiva no equilíbrio (mmol. g⁻¹).

q_{max} = capacidade adsortiva máxima (mmol. g⁻¹).

q_{exp} =capacidade adsortiva máxima obtida experimentalmente (mmol. g⁻¹)

k_f , k_L , k_s =constante de adsorção de Freundlich, constante de adsorção de Langmuir e constante de adsorção de SIPS.

R_L = parâmetro de equilíbrio de Langmuir.

C_e = concentração em equilíbrio (mmol. L⁻¹)

n= parâmetro que representa a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

RSS= soma dos erros ao quadrado.

RMSE =Raiz quadrada do erro-médio.

7. CONCLUSÃO GERAL

A síntese e caracterização dos hidrogéis de celulose (CEL), alginato (AL) e carboximetilcelulose (CMC), com e sem reticulação com epícloridrina (ECH), resultaram em materiais promissores para adsorção de corantes e íons metálicos. Os hidrogéis CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50 foram selecionados para adsorção de corante MB e íons Cd (II) devido o maior índice de intumescimento (I%) em comparação à outras formulações estudadas. Com o objetivo de reduzir a perda de massa observada no I%, esses hidrogéis foram reticulados com epícloridrina (ECH). A reticulação com ECH aprimorou suas propriedades físico-químicas, resultando em menor perda de massa no I%, maior intumescimento e melhor estabilidade térmica em comparação aos hidrogéis não reticulados. A reticulação também reduziu a cristalinidade, tornando os hidrogéis mais amorfos e com maior capacidade de interação com a água.

A análise de FTIR-ATR revelou interações estruturais importantes nos hidrogéis sem ECH (CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50), como o alargamento da banda atribuída às vibrações de deformação axial das ligações O-H que indicam associações poliméricas, também se notou deslocamentos na banda referente aos grupos carboxilato (COO^-) do alginato indicando interações entre os polímeros. Nos hidrogéis reticulados com ECH, houve deslocamento da banda do grupo carboxilato sugerindo ligações químicas mais fortes e rígidas, devido à reticulação.

Os hidrogéis não reticulados, CEL/AL 50/50 e CMC/AL 50/50, apresentaram boa eficiência na remoção do corante azul de metileno (MB) e íons Cd (II), com o processo de adsorção predominantemente por interações eletrostáticas, conforme indicado pelos modelos isotérmicos. Os hidrogéis reticulados, CEL/AL+ECH 50/50 e CMC/AL+ECH 50/50, apresentaram boa eficiência na remoção dos íons Cd (II) e Ni (II) com melhor ajuste aos modelos isotérmicos de Freundlich e Sips, em uma adsorção competitiva os hidrogéis apresentam afinidade seletiva por íons Cd (II), sugerindo adsorção heterogênea e seletividade.

Esses hidrogéis são uma solução interessante e ambientalmente amigável, devido terem um impacto negativo reduzido no meio ambiente, para a descontaminação de águas residuais. Após o uso na adsorção de contaminantes, esses materiais podem ser reaproveitados na fabricação de compósitos para construção, ampliando suas aplicações em soluções sustentáveis.

REFERÊNCIAS

- AGUERO, L.; ALPDAGTAS, S.; ELIFILHAN; SILVA, D.Z.; GUNDUZ, O. Functional role of crosslinking in alginate scaffold for drug delivery and tissue engineering: A review. **European Polymer Journal**.v.160. 110807, 2021.
- AGUILLAR, C. N. SOARES, L. Q.; MENDERS, F. Q.; CARVALHO, A. M. X.; NASSER, V. G. Avaliação do teor de metais pesados na água de Rio Paranaíba – MG. **Brazilian Journal of Development**.v.6. 64781-64880, 2020.
- AHMADIAN, M.; DERAKHSHANKHAH, H.; JAYMAND, M. Recent Advances in Adsorption of Environmental Pollutants Using Metal–Organic Frameworks-Based Hydrogels. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.231. 123333, 2023.
- AHMARUZZAMAN, MD.; SEE, R. P.; PETRICIOLET, A. B.; BADAWI, M.; GANACHARI, S.V.; SHETTY, N. P.; AMINABHAVI, T. M. Polymeric hydrogels-based materials for wastewater treatment. **Chemosphere**.v.331. 138743, 2023.
- AHMED, RASHA S.; ABUARAB, M. E.; IBRAHIM, M. M.; BAIIOUMY, A.; MOKHTAR, A. Assessment of Environmental and Toxicity Impacts and Potential Health Hazards of Heavy Metals Pollution of Agricultural Drainage Adjacent to Industrial Zones in Egypt. **Chemosphere**.v.318. 137872, 2023.
- AICHOOR, A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H. Single and competitive adsorption studies of two cationic dyes from aqueous mediums onto cellulose-based modified citrus peels/calcium alginate composite. **International journal of biological macromolecules**.v.154. 1227-1236, 2020.
- ALDACO-MANNER, L.; MOHTAR, R.; PORTNEY, K. Analysis of four governance factors on efforts of water governing agencies to increase water reuse in the San Antonio Region. **Science of the Total Environment**. v.647. 1498–1507, 2019.
- AL-HARBY, N.; ALBAHLY, E. F.; MOHAMED, N. A. Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies for Efficient Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution onto Novel Cyanoguanidine-Modified Chitosan Adsorbent. **Polymers**.v.13. n. 24, 4446, 2021.
- ALMEIDA, A. P.C.; SARAIVA, J. N.; CAVACO, G.; PORTELA, R. P.; LEAL, C. R.; SOBRAL, R. G.; ALMEIDA, P. L. Crosslinked bacterial cellulose hydrogels for biomedical applications. **European Polymer Journal**.v.177. 111438, 2022.
- ALSULAMI Q.A., & RAJEH A. Modification and development in the microstructure of PVA/CMC-GO/Fe3O4 nanocomposites films as an application in energy storage devices and magnetic electronics industry. **Ceramics International**.v.49. 14399–14407, 2023.
- ASLANI, C. K.; & AMIK, O. Active Carbon/PAN composite adsorbent for uranium removal: Modeling adsorption isotherm data, thermodynamic and kinetic studies. **Applied Radiation and Isotopes**.v.168. 109474, 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3418-15: Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.

ATA, S.; RASOOL, A.; ISLAM, A.; BIBI, I.; RIZWAND, M.; AZEEM, M.K.; QURESHI, A.R.; IQBAL, M. Loading of Cefixime to pH sensitive chitosan based hydrogel and investigation of controlled release kinetics. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.155. 1236-1244, 2020.

AYOUCHE, I. et al. Impact of the drying process on the efficiency of alginate beads for cadmium removal from water: Kinetic, isotherm and thermodynamic study. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101157, 2020.

AYOUCHE, I.; KASSEM, I.; KASSAB, Z.; BARRAK, I.; BARHOUN, A.; JACQUEMIN, J.; DRAOUI, K.; EL ACHABY, M. Crosslinked carboxymethyl cellulose-hydroxyethyl cellulose hydrogel films for adsorption of cadmium and methylene blue from aqueous solutions. **Surfaces and Interfaces**.v.24. 101124, 2021.

AZAB, S. M. A comprehensive structural comparison between cellulose and starch polymers functionalized cobalt nanoparticles sensors for the nanomolar detection of paracetamol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**.v.840. 319–327, 2019.

AZEVEDO, C. A., SILVA, J. L., & ROSA, M. F. Polysaccharide-based hydrogels for wastewater treatment: A review. **Carbohydrate Polymers**.v.251. 117032, 2021.

BALAN, E. K.; BOZTEPE, C.; KUNKUL, A. Modeling the effect of physical crosslinking degree of pH and temperature responsive poly (NIPAAm-co-VSA)/alginate IPN hydrogels on drug release behavior. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**.v.75. 103671, 2022.

BAYUO, J. RWIZA, M.J.; CHOI, J.W.; MTEI, K.M.; BANDEGHARAEI, A.H.; SILLANPÄÄ, M. Adsorption and desorption processes of toxic heavy metals, regeneration and reusability of spent adsorbents: Economic and environmental sustainability approach. **Advances in Colloid and Interface Science**.v.329. 2024.

BHARDWAJ, J. K.; BIKAL, P; SACHDEVA, S. N. Cadmium as an ovarian toxicant: A review. **Journal of Applied Toxicology**. v. 44. 129-147, 2024.

BILAL, M.; IQBAL, H. M. N. Naturally-Derived Biopolymers: Potential Platforms for Enzyme Immobilization. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.130. 462-482, 2019.

BIRD, E.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT E.N. Transport phenomena. **New York: John Wiley & Sons**. 780, 1960.

BISWAS, S.; RAHAMAN, T.; GUPTA, P.; MITRA, R.; DUTTA, S.; KHARLYNGDOH, E.; GUHA, S.; GANGULY, J.; PAL, A.; DAS, M. Cellulose and lignin profiling in seven, economically important bamboo species of India by anatomical, biochemical, FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**.v.158. 106362, 2022.

BONI, R.; BLACKBURN, E.A.; KLEINJAN, D.J.; JONAITIS, M.; HARRIS, H. F.; MURDOCH, M. ROSSER, S.; HAY, D. C. REGAN, L. Chemically cross-linked hydrogels from repetitive protein arrays. **Journal of Structural Biology**.v.215. 107981, 2023.

BOUAZZAOU, Y. E.; HABSAOUI, A.; TOUHAMI, M. E. Hydrogel synthesis using extracted cellulose from *Opuntia Ficus indica* seeds and its application in methylene blue dye removal. **Chemical Data Collections**.v.41. 100918, 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução N° 430 de 13/05/2011 (Federal)** - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011.

BRUNDLE, C. R.; EVANS, Jr. C.A.; WILSON S. **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**. ISBN-13:978-7506-9168-0, ISBN-10:0-7506-9168-9. 1992.

BUTT, A.; JABEEN, S.; NISAR, N.; ISLAM, A.; GULL, N.; IQBAL, S. S.; KHAN, S. M.; YAMEEN, B. Controlled release of cephadrine by biopolymers based target specific crosslinked hydrogels. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.121. 104–112, 2019.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8° ed. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares, Revisão técnica de José Roberto Moraes d'Almeida. Rio de Janeiro: Cp 14, p.454, 2012.

CHEN, Q.; HOU, Y.; LAI, X.; SHEN, K.; GU, H.; WANG, Y.; GUO, Y.; LU, L.; HAN, X.; ZHENG, Y. Evaluating environmental impacts of different hydrometallurgical recycling technologies of the retired nickel-manganese-cobalt batteries from electric vehicles in China. **Separation and Purification Technology**.v.311. 123277, 2023.

CHEN, S., HUANG, L., ZHENG, M., & LIU, Y. Recent progress in polysaccharide-based hydrogels for water treatment. **Chemical Engineering Journal**.v.382. 122926, 2020.

CHEN, X.; HOSSAIN, MD. F.; DUAN, C.; LU, J.; TSANG, Y. F.; ISLAM, M. S.; ZHOU, Y. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**.v.307. Part 1, 135545, 2022.

CHEN; X.; LIN, J.; WANG, H.; YANG, Y.; WANG, C.; SUN, Q.; SHEN, X.; LI, Y. Epoxy-functionalized polyethyleneimine modified epichlorohydrin-cross-linked cellulose aerogel as adsorbents for carbon dioxide capture. **Carbohydrate Polymers**.v.302. 120389, 2023.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Lewis Publishers, Boca Raton, Fl. e 1999.

CORSARO, C.; MALLAMACE, D.; NERI, G.; FAZIO, E. *Physica A: Mecânica Estatística e suas Aplicações*.v. 580. 126189, 2021.

COSTA, V. L. D. da C. **Produção de novos materiais de elevado desempenho a partir de celulose vegetal nano/microfibrilada**. Tese para obtenção do Grau de Doutor em Química (3° ciclo de estudos). Universidade Beira Interior. Julho, 2020.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science, Amsterdam**.v. 93. 135-224, 2001.

DACRORY, S.; YOUSEF, H. A.; ABOUZEID, R. E.; KAMEL, S.; ABDEL-AZIZ, M. S.; EL-BADRY, M. Antimicrobial cellulosic hydrogel from olive oil industrial residue. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.117. 179–188, 2018.

DENG, Y., ZHANG, G., ZHANG, Y., ZHANG, J., WANG, L., & LIU, H. Efficient removal of heavy metals from industrial wastewater by adsorption: A review. **Chemosphere**.v.282. 131078, 2021.

DING, W.; LIANG, H.; ZHANG, H.; SUN, H.; GENG, Z; XU, C. A cellulose/bentonite grafted polyacrylic acid hydrogel for highly-efficient removal of Cd (II). **Journal of Water Process Engineering**.v.51. 103414, 2023.

DONG Y-D, ZHANG H, ZHONG G-J, YAO G, LAI B. Cellulose/carbon composites and their applications in water treatment –a review. **Chem Eng J**.405:126980, 2021.

DU, H.; SHI, S.; LIU, W.; et al. Processing and modification of hydrogel and its application in emerging contaminant adsorption and in catalyst immobilization: a review. **Environmental Science and Pollution Research**.v.27. 12967– 12994, 2020.

DUBEY, S.; GUSAIN, D.; SHARMA, Y. C; BUX, F. Adsorbents: Classification, Characteristics, Chemical Nature, and Interaction with Contaminants. In: GUSAIN, Deepak; BUX, Faisal (org.). **Batch Adsorption Process of Metals and Anions for Remediation of Contaminated Water**. New York: CRC Press. 20-25, 2021.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR Physical Chemistry Section**, 55, 331-337, 1947.

EL-WAKEEL, S. T.; FATHY, N. A.; TAWFIK, M. E. Porous carbons prepared from a novel hard wood composite waste for effective adsorption of Pb (II) and Cd (II) ions. **Royal Society of Chemistry RSC**.v.13. 49, 34935-34946, 2023.

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

FAKHRE, N. A.; & IBRAHIM, B.M. The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption. **Journal of Hazardous Materials**.v.343. 324-331, 2018.

FALSAFI, S. R. et al. Physicochemical and morphological properties of resistant starch type 4 prepared under ultrasound and conventional conditions and their in-vitro and in-vivo digestibilities. **Ultrasonics Sonochemistry**.v.53. 110 – 119, 2019.

FERFERA-HARRAR, H., & DAIRI, N. Green nanocomposite films based on cellulose acetate and biopolymer-modified nanoclays: studies on morphology and properties. **Polymer Journal**.v.23. 917–931. 2014.

FILHO, S. P. C. CARASCHI, J. C. Influence of the degree of substitution and substituent distribution on the equilibrium properties of carboxymethylcellulose in aqueous solution. USP, Instituto de Química de São Carlos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Abr/Jun – 1999.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**.v.57. 385-470, 1906.

GAO, X.; GUO, C.; HAO, J.; ZHAO, Z.; LONG, H.; LI, M. Review Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.164. 4423–4434, 2020.

GHOLAMALI, I. & YADOLLAHI, M. Doxorubicin-loaded carboxymethyl cellulose/Starch/ZnO nanocomposite hydrogel beads as an anticancer drug carrier agente. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.160. 724–735, 2020.

GHORPADE, V. S. Chapter 4 - Preparation of hydrogels based on natural polymers via chemical reaction and cross-Linking. **Hydrogels Based on Natural Polymers**. 91-118, 2020.

GHORPADE, V. S.; YADAV, A. V.; DIAS, R. J.; MALI, K. K.; PARGAONKAR, S. S.; SHINDE, P. V.; DHANE, N. S. Citric acid crosslinked carboxymethylcellulose-poly (ethylene glycol) hydrogel films for delivery of poorly soluble drugs. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 118. 783-791, 2022.

GOBI, M.; KUMAR, A.; SINGH, J. SINGH, S.; RAMAMURTHY, P. C. Nanocellulose-Based Adsorption for the Removal of Heavy Metal from Wastewater - A Review. **Water Conservation Science and Engineering**.v.9.1-25, 2024.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. **I&EC Fundamental**.v.5. 2, 1966.

HASNAIM S. MD.; JAMEEL, E.; MONHANTA, B.; DHARA, A. K.; ALKAHTANI, S.; NAYAK, A. K. Cap.1 Alginates: sources, structure, and Properties. **Alginates in Drug Delivery**. 1-17, 2020.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**.v. 25. 171-193, 1999.

HONG, T. T.; OKABE, H.; HIDAKA, Y.; OMONDI, Y. B.; HARA, K. Radiation induced modified CMC-based hydrogel with enhanced reusability for heavy metal ions adsorption. **Polymer**.v.181. 121772, 2019.

HU, C.; LU, W.; SUN, C.; ZHAO, Y.; ZHANG, Y.; FANG, Y. Gelation behavior and mechanism of alginate with calcium: Dependence on monovalent counterions. **Carbohydrate Polymers**.v.294. 119788, 2022.

HUANG, C.P., & STUMM, W. Specific adsorption onto hydrous g-Al₂O₃ surface. **J. Colloid Interface Sci**.v.43. 409–420, 1973.

HUSSEIN, M. A.; KAMALAKKANNAN, A.; VALINEZHAD, K.; KANNAN, J.; PALEATI, N.; SAAD, R.; KAJDACS-BALLA, A.; MUNIRATHINAM, G. The dynamic face of cadmium-induced Carcinogenesis: Mechanisms, emerging trends, and future directions. **Current Research in Toxicology**.v.6. 100166, 2024.

IARC-International Agency for Research on Cancer Evaluation of Carcinogenic. **International Agency for Research on Cancer Evaluation of Carcinogenic, Glass**.58.119–130, 1993.

IKOKIDE, E. J.; OYAGBEMI, A. A.; OYEYEMI, M. O. Impacts of cadmium on male fertility: Lessons learnt so far. **Andrologia**.v.54.n. 9. 14516, 2022.

JADOUN, S.; FUENTES, J. P.; URBANO, B. F.; YÁÑEZ, J. A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**.v.11. n. 1. 109226, 2023.

JAISWAL, D.; DEVNANI, G. L.; KUMAR, G. R.; SANJAY, M.R; SIENGCHIN, S. Review on extraction, characterization, surface treatment and thermal degradation analysis of new cellulosic fibers as sustainable reinforcement in polymer composites. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**.v.5. 100271, 2022.

JANKOVSKÝ, O.; PAVLÍK, Z.; ZÁLESKÁ, M.; PAVLÍKOVÁ, M.; PIVÁK, A.; NÁBĚLKOVÁ, J.; LAUERMANNOVÁ, M.A.; JIŘÍČKOVÁ, A.; SEDMIDUBSKÝ, D. Fly ash admixture originating from lignite combustion in construction mortars – Time evolution of technical parameters and heavy metals leachability. **Results in Engineering**.v.24. 102945, 2024.

JENA, H.; PRADHAN, P.; PUROHIT, A. Chapter 4 - Dielectric properties, thermal analysis, and conductivity studies of biodegradable and biocompatible polymer nanocomposites. **Biodegradable and Biocompatible Polymer Nanocomposites Processing, Characterization, and Applications**. 113-140, 2023.

JIA, K.; ZHOU, Z.; SINGH, V.S.; WANG, C. A review of the engineered treatment of red mud: Construction materials, metal recovery, and soilization revegetation. **Results in Engineering**.v.24. 102927, 2024.

JIANG, X.; DING, W.; LI, H.; ZHANG, Z.; ZHONG, Z.; LIU, H.; ZHENG, H. Facile synthesis of Poly(epichlorohydrin-diethylenetriamine) hydrogel for highly selective diclofenac sodium removal. **Separation and Purification Technology**.v.283. 120215, 2022.

JIN, M.; IKEDA, S.; ZHONG, Q. Strengthening soy protein hydrogels filled with protein-coated montmorillonite nanoclay by glutaraldehyde crosslinking. **LWT - Food Science and Technology**.v.51. 23-29, 2013.

KARTHI, S; SANGEETHA, R.K.; ARUMUGAM, K.; KARTHIKA, T.; VIMALA S. Removal of methylene blue dye using shrimp shell chitin from industrial effluents. **Materials Today: Proceedings**.v.66. 1945-1950, 2022.

KASBAJI, M.; MENNANI, M.; GRIMI, N.; OUBENALI, M.; MOHAMED MBARKI, M.; ZAKHEM, H. E.; AMINE MOUBARIK, A. Adsorption of cationic and anionic dyes onto coffee grounds cellulose/sodium alginate double-network hydrogel beads: Isotherm analysis and recyclability performance. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.239. 124288, 2023.

KOLLURU, S.; THAKUR, A.; TAMAKUWALA, D.; KUMAR, V. V.; RAMAKRISHNA, S.; CHANDRAN, S. Sustainable recycling of polymers: a comprehensive review. **Polymer Bulletin**. v.81.n.11. 9569-9610, 2024.

KUMAR, A.; KHANDELWAL, M.; GUPTA, S. K.; KUMAR, V.; RANI, R. Chapter 6 - Fourier transform infrared spectroscopy: Data interpretation and applications in structure elucidation and analysis of small molecules and nanostructures. **Data Processing Handbook for Complex Biological Data Sources**. 77-96, 2019.

KUMAR, N. G.; K. RAJESH, K.; M. RAO, M. R. D.; SAI, KP.; MANIKANTA, J. M. A review on mechanical properties of hybrid polymer composites. **Materials Today: Proceedings**. 2023.

KUNDU, S.; BARMAN, S.; GHOSH, B.; DAS, D.; AND S. HALDER. Polysaccharide-based hydrogels for water purification: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**.v.8. 104147, 2020.

KUSHWAHA, J. & SINGH, R. Cellulose hydrogel and its derivatives: A review of application in heavy metal adsorption. **Inorganic Chemistry Communications**.v.152. 110721, 2023.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Proceedings of the Royal Swedish Academy of Sciences. 24: 1–39, 1898.

LAN, Y.; XIE, Z.; WANG, T.; LU, J.; LI, P.; JIANG, J. Characterization of Cross-Linking in Guar Gum Hydrogels via the Analysis of Thermal Decomposition Behavior and Water Uptake Kinetics. **Sustainability**. v. 15, 9778, 2023.

LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38. 2221-2295, 1916.

LEE, J. W.; HAN, J.; CHOI, Y. K.; PARK, S.; LEE, S.H. Reswellable alginate/activated carbon/carboxymethyl cellulose hydrogel beads for ibuprofen adsorption from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.249. 126053, 2023.

LEI, C.; BIAN, Y.; ZHI, F.; HOU, X.; CHONGNING, L.; HU, Q. Enhanced adsorption capacity of cellulose hydrogel based on corn stalk for pollutants removal and mechanism exploration. **Journal of Cleaner Production**.v.375. 134130, 2022.

LI, B.; ZHOU, J.; LIU, H.; ZHOU, L.; LIU, Z. Efficient adsorption and desorption of elemental mercury by ordered mesoporous cerium oxide nanoparticles derived from Ce-based metal–organic frameworks. **Separation and Purification Technology**.v.354. 129139, 2025.

LI, H.; BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H.; NORTH, M.; WU, X. Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons®: Mechanism and porosity dependence. **Journal of Hazardous Materials**.v.436. 129174, 2022.

LI, H.; KONG, J.; ZHANG, H.; GAO, J.; FANG, Y.; SHI, J.; GE, T.; FANG, T.; SHI, Y.; ZHANG, R.; ZHANG, N.; DONG, X.; ZHANG, Y.; LI, H. Mechanisms and adsorption capacities of ball milled biomass fly ash/biochar composites for the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**.v.53. 103713, 2023.

LIN, Z.; LI, F.; LIU, X.; SU, J. Preparation of corn starch/acrylic acid/itaconic acid ion exchange hydrogel and its adsorption properties for copper and lead ions in wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**.v.671. 131668, 2023.

LIU, D.; SHI, Q.; LIU, C.; SUN, Q.; ZENG, X. Effects of Endocrine-Disrupting Heavy Metals on Human Health. **Toxics**. v. 11, p. 322, 2023.

LIU, G.; CHEN L.; ZHANG, X.; NIU D.; CHEN C.; YUAN, S.; BEI, Y.; ZHU, Q. Molecular dynamics studies on the aggregating behaviors of cellulose molecules in NaOH/urea aqueous solution. **Colloids and Surfaces**.v.594. 124663, 2020.

LIU, G.; CHEN L.; ZHANG, X.; NIU D.; CHEN C.; YUAN, S.; BEI, Y.; ZHU, Q. Molecular dynamics studies on the aggregating behaviors of cellulose molecules in NaOH/urea aqueous solution. **Colloids and Surfaces**.v.594. 124663, 2020.

LIU, Y.; WANG, J.; WANG, Q.; GUO, H.; MA, J.; ZHANG, W. Synthesis of a modified polysaccharide-based hydrogel for removal of heavy metal ions and dyes from wastewater. **Carbohydrate Polymers**.v.244:116490, 2020.

LUO, T.; HU, Y.; ZHANG, M.; JIA, P.; ZHOU, Y. Recent advances of sustainable and recyclable polymer materials from renewable resources. **Resources Chemicals and Materials**. 2024.

MAALOUL, N.; OULEGO, P.; RENDUELES, M.; GHORBAL, A.; DÍAZ, M. Enhanced Cu (II) adsorption using sodium trimetaphosphate–modified cellulose beads: equilibrium, kinetics, adsorption mechanisms, and reusability. **Environmental Science and Pollution Research**.v.28.n. 34. 46523-46539, 2021.

MAHANTY, B.; BEHERA, S. K.; SAHOO, N. K. Misinterpretation of Dubinin–Radushkevich isotherm and its implications on adsorption parameter estimates. **Separation Science and Technology**.v.58.n.7. 1275-1282, 2023.

MANZOOR, A.; DAR, A.H.; PANDEY, V. K.; SHAMS, R.; KHAN, S.; PANESAR, P.S.; KENNEDY, J.F.; FAYAZ, U.; KHAN, A.S. Recent insights into polysaccharide-based hydrogels and their potential applications in food sector: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.213. 987-1006, 2022.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. Introdução a polímeros. 1. ed. São Paulo: Blucher; 2ª edição, 1999.

MARTINS, A. C; CAITO, S. W.; BELLINGER, D.C.; LUCCHINI, R. G.; ASCHNER, M. Chapter 20 - Neurotoxicology of metals. Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition).v.I. **General Considerations**. 445-458, 2022.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. **Boca Raton: CRC Press**. 1996.

MELO, B. C.; PAULINO, F. A. A.; CARDOSO, V. A.; PEREIRA, A. G. B.; FAJARDO, A. R.; RODRIGUES, F. H.A. Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly (acrylic acid) hydrogel. **Carbohydrate Polymers**.v. 358–367, 2018.

MOHAMMED, M.; RAHMAN, R.; MOHAMMED, A.M.; ADAM, T.; BETAR, B. O.; OSMAN, A. F.; DAHHAM, O. S. Surface treatment to improve water repellence and compatibility of natural fiber with polymer matrix: Recent advancement. **Polymer Testing**. 107707, 2022.

MORADIAN, M.; WIEBE, H.; VEM, T. G. M. V. Ultrathin ultrastrong transparent films made from regenerated cellulose and epichlorohydrin. **Carbohydrate Polymers**. 121131, 2023.

MOREIRA, J. C. et al. Synthesis of zeolite 4A for obtaining zeolite 5A by ionic exchange for full utilization of waste from paper industry. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**.v.35. 623-630, 2018.

MORRISH, C.; TEIMOURI, S.; ISTIVAN, T.; KASAPIS, S. Molecular characterisation of hot moulded alginate gels as a delivery vehicle for the release of entrapped caffeine. **Food Hydrocolloids**.v.109.106142, 2020.

NAKAMURA, K.; NISHIMURA, Y.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Thermal properties of water insoluble alginate films containing di- and trivalent cations. **Thermochimica Acta**.v.267. 343-353, 1995.

NASERI-NOSAR, M., EBRAHIMI, M., & EBRAHIMI, M. Carboxymethyl cellulose (CMC) applications in food industries: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.169. 94-103, 2021.

NAYAK, K. A. & HASNAIN, S. MD. Chapter 9 – Ionotropically gelled alginate particles in sustained drug release. **Alginates in Drug Delivery**. 203-230, 2020.

NEMERY, B. Chapter 19 - Metals and the respiratory tract. Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition).v.I. **General Considerations**. 421-443, 2022.

OLADOYE, P. O.; AJIBOYE, T. O.; OMOTOLA, E. O.; OYEWOLA, O. L. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**.v.16. 100678, 2022.

OZKAN, B., C.; GUNER, M. Adjustable dielectric and bioactivity characteristics of chitosan-based composites via crosslinking approach and incorporation of graphene. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.270. 132125, 2024.

PANDA, S. K.; AGGARWAL, I.; KUMAR, H.; PRASSAD, L.; KUMAR, A.; SHARMA, A.; VO, D. V. N.; THUAN, D. V.; MISHRA, V. Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. **Environmental Chemistry Letters**.v.19. 2487-2525, 2021.

PAPAGEORGIU, S. K.; KOUVELOU, E. P.; FAVVAS, E. P.; SAPALIDIS, A. A.; ROMANOS, G. E.; KATSAROS F. K. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**.v.345. 469-473, 2010.

PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. RCeseealrlcuh lose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**. 3:10, 2010.

PEREIRA, P. H.; VOORWALD, H. C.; CIOFFI, M. O.; PEREIRA, M. L. d. S. Preparação e caracterização de materiais híbridos celulose/nbopo4. nh2o a partir de celulose branqueada de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros**. **SciELO Brasil**, v. 22. 88-95, 2012.

PIEPER, C. M. **Desenvolvimento de curativos flexíveis de alginato/celulose/hidroxiapatita sensíveis à presença de óxido de grafeno e chalconas**. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Odontologia, área de concentração Dentística. Pelotas, 2017.

PILIPENKO, N.; GONÇALVES, O. H.; BONA, E.; FERNANDESA, I. P.; PINTO, J. A.; SORITA, G. D.; LEIMANN, F. V.; BARREIRO, M. F. Tailoring swelling of alginate-gelatin hydrogel microspheres by crosslinking with calcium chloride combined with transglutaminase. **Carbohydrate Polymers**.v.223. 115035, 2019.

POURSHADLOU, S.; MOBASHERPOUR, I.; MAJIDIAN, H.; SALAHI, E. Facile preparation of bentonite/nano-gamma alumina composite as a cost-effective adsorbent for Ca²⁺ removal from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**.v.127.496-508, 2023.

PRABHU, D. M. Li. W. The most abundant natural resource: cellulose and its derivatives and their applications. In: Cellulose and Cellulose Derivatives. **Nova Science Publishers**. 3- 15. ISBN 978-1-63483-127-7, 2015.

PRAJAPATI, A.K., & MONDAL, M.K. Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell. **Engineering, Chemistry Journal of Molecular Liquids**. 2020.

QI, D.; ZHANG, H.; ZHOU, Z.; REN, Z. Cadmium ion-imprinted polymers for adsorption and detection of cadmium ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 110804, 2023.

RABBAT C.; PINNA, A.; ANDRES, Y.; VILLOT, A.; AWAD, S. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution onto a raw and steam-activated biochar derived from recycled textiles insulation panels at end-of-life: Kinetic, isotherm and fixed-bed experiments. **Journal of Water Process Engineering**.v.53. 103830, 2023.

RAHMAYANTI, M. Synthesis of magnetite nanoparticles using the reverse co-precipitation method with NH₄OH as precipitating agent and its stability test at various pH. **Natural Science: Journal of Science and Technology**.v.9. 54-58, 2020.

RAJI, Z.; KARIM, A.; KARAM, A.; KHALLOUFI, S. Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. **Waste**. v.1.n.3. 775-805, 2023.

RASHID, R.; SHAFIQ, I.; AKHTER, P.; IQBAL, M. J.; HUSSAIN, M. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. **Environmental Science and Pollution Research**.v.28. 9050-9066, 2021.

RAY, P.; MAITY, M.; BARIK, H.; SAHOO, G. S.; HASNAIN, S. MD; HODA, M. N.; NAYAK, A. K. Chapter 3 - Alginate-based hydrogels for drug delivery applications. **Alginates in Drug Delivery**.v. 41-70, 2020.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **Journal of Physical Chemistry**.v.63. 1024–1024, 1958.

RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005* (RETIFICADA – AO FINAL). SATURINO, I. M. **ESTUDO DA ADSORÇÃO NO TRAMENTO DE CORANTES PRESENTES EM EFLUENTES TÊXTEIS**. “UMA REVISÃO SISTEMÁTICA DAS MONOGRAFIAS DA UFRN” Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para a obtenção do título de Engenheiro Químico. NATAL/RN 2020.

ROQUERO, D. M.; OTHMAN, A.; MELMAN, A.; KATZ; E. Iron (III)-cross-linked alginate hydrogels: **A critical review**. **Materials Advances**.v.3. 1849-1873, 2022.

RUTHVEN, M. D. **Encyclopedia of Separation Technology**.v.1. 94-126, 1997.

SAHARAN, B. S.; KAMAL, N.; BADONI, P.; KUMAR, R.; SAINI, M.; KUMAR, D.; SHARMA, D.; TYAGI, S.; RANGA, P.; PARSHAD, J.; GOYAL, C.; KUMAR, R.; NEHRA, M.; SETH, C. S.; DUHAN, J. S.; MANDAL, N. K. Biopolymer and polymer precursor production by microorganisms: applications and future prospects. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**.v.99. 17-30, 2024

SALEK, A. T. & ARNOLD, M. Trehalose-stabilisation of osmophilicity and viability of baker's and distiller's yeast: Applications to storage and drying. **Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm**.v.17.14-21, 1995.

SANTOS, B. A. Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos. 2019. 100 f. **Dissertação (Mestrado em Química)** - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SATHIAN, S. P., UNNIKRISHNAN, B., SAHA, S., & RANE, A. Biodegradable Polymers – A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. **Polymer Reviews**.v.60. 684-725, 2020.

SAUERWEIN, M. & STEEB, H. Modeling of dynamic hydrogel swelling within the pore space of a porous médium. **International Journal of Engineering Science**.v.155. 103353, 2020.

SELIVERSTOVA, T. S.; KUSHNERA, M. S.; MATUSEVICH, L. G. Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Benzyl Ether Bonds in Aqueous–Organic Media. **chemical kinetics and catalysis**. V.94. 310–316, 2020.

SHEN, J.; XU, X.; OUYANG, X. K.; JIN, M. C. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using nanocrystalline cellulose/sodium alginate/K-carrageenan composite hydrogel beads. **Journal of Polymers and the Environment**. 1-12, 2022.

SHENG, Y.; GAO, J.; YIN, Z.Z.; KANG, J.; KONG, Y. Dual-drug delivery system based on the hydrogels of alginate and sodium carboxymethyl cellulose for colorectal cancer treatment. **Carbohydrate Polymers**.v.269. 118325, 2021.

SHIN, D. Y.; LEE, S. M.; JANG, Y.; LEE, J.; LEE, C. M.; CHO, E-M.; SEO, Y. R. Adverse Human Health Effects of Chromium by Exposure Route: A Comprehensive Review Based on Toxicogenomic Approach. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 24, n. 4, 2023.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**.v.16:5. 490-495, 1948.

SOLEIMANI, S.; HEYDARI, A.; FATTAHI, M.; MOTAMEDISADE, A. Calcium alginate hydrogels reinforced with cellulose nanocrystals for methylene blue adsorption: Synthesis, characterization, and modelling. **Industrial Crops and Products**.v.192. 115999, 2023.

SZÉCSÉNYI, M.K. & HOLLÓ, B.B. Chapter 6 - Simultaneous DSC Techniques. The Handbook of Differential Scanning Calorimetry Techniques. **Instrumentation, Inorganic, Organic and Pharmaceutical Substances.** 659-791, 2023.

TAN, J.; LUO, Y.; GUO, Y.; ZHOU, Y.; LIAO, X.; LI, D.; LAI, X.; LIU, Y. Development of alginate-based hydrogels: Crosslinking strategies and biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules.**v.239. 124275, 2023.

TANG, S.; ZHAO, L.; YUAN, J.; CHEN, Y.; LENG, Y. Chapter 3 - Physical hydrogels based on natural polymers. **Hydrogels Based on Natural Polymers.** 51-89, 2020.

TANG, X.; XIA, W.; QU, X.; WANG, C.; WANG, W.; LIANG, Y.; ZENG, Y.; XIONG, W.; CHENG, M.; SONG, B.; ZHOU, C.; ZHAO, X. Structure–performance correlation guided cerium-based metal–organic frameworks: superior adsorbents for fluoride removal in water. **Chemosphere.**v.312. 1-6, 2023.

TANG, X.; XIA, W.; QU, X.; WANG, C.; WANG, W.; LIANG, Y.; ZENG, Y.; XIONG, W.; CHENG, M.; SONG, B.; ZHOU, C.; ZHAO, X. Structure–performance correlation guided cerium-based metal–organic frameworks: superior adsorbents for fluoride removal in water. **Chemosphere.**v.312. 1-6, 2023.

UMOREN, S. A & SOLOMON, M. M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites. **Progress in Materials Science.**v.104. 380–450, 2019.

UYANGA, B. A. & DAOUD, W. A. Carboxymethyl cellulose-chitosan composite hydrogel: Modelling and experimental study of the effect of composition on microstructure and swelling response. **International Journal of Biological Macromolecules.**v.181. 1010-1022, 2021.

UYSAL, E.; ATES, S.; SAFALTIN, S.; DIKMETAS, D.N.; DEVECIOGLU, D.; GULER, F. K.; GURMEN, S. Synthesis of calcium, copper and iron alginate hydrogels doped with Ag nanoparticles produced by chemical reduction method. **Materials Chemistry and Physics.**v.281. 125843, 2022.

VIANA, F. P.; SANTOS, K. R. A.; AMORIM, A. M. A.; OLIVEIRA, V. A.; MONTEIRO, A. C. M. O; LIMA, E. C. Sustainable crosslinked pectin/hyaluronic acid hydrogels as adsorbent for heavy metal ions removal from water. **International Journal of Biological Macromolecules.**v.191: 222–232, 2021.

WANG, X.S.; HUANG, J.; HU, H.Q.; WANG, J.; QIN, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. **Journal of Hazardous Materials.**v.142. 468-476, 2007.

WANG Y, WANG X, XIE Y, ZHANG K. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: A review of chemistry and application. **Cellulose.** 25:3703-21, 2018.

WANG, C.; FENG, X.; SANG, S.; LIU, H.; SONG, Z.; ZHANG, H. Lignin/sodium alginate hydrogel for efficient removal of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.237. 124200, 2023.

WANG, C.; FENG, X.; TIAN, Y.; HUANG, X.; SHANG, S.; LIU, H.; SONG, Z.; ZHANG, H. Facile synthesis of lignin-based Fe-MOF for fast adsorption of methyl orange. **Environmental Research**.v.251. 118651, 2024.

WANG, F.; BAO, K.; HUANG, C.; ZHAO, X.; HAN, W.; YIN, Z. Adsorption and pH values determine the distribution of cadmium in terrestrial and marine soils in the Nansha area, Pearl River Delta. **International Journal of Environmental Research and Public Health**.v.19. 793, 2022.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous materials**.v.390. 122156, 2020.

WANG, J.; & GUO, X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. **Chemosphere**.v.309. 136732, 2022.

WANG, Y.; FENG, C.; GUO, R.; MA, Y.; YUAN, Y.; LIU, Y. Cellulase immobilized by sodium alginate-polyethylene glycol-chitosan for hydrolysis enhancement of microcrystalline cellulose. **Process Biochemistry**.v.107. 38-47, 2021.

WEBER, W. J. & MORRIS, J. C. Cinética de adsorção de carbono da solução. **Journal of the Sanitary Engineering Division**.v.89. 101-1 31, 1963.

WU, H., WANG, Y., & MA, J. Recent advances in electrochemical treatment of dye wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**.v.399. 125728, 2020.

XUE, X.; HU, Y.; WANG, S.; CHEN, X.; JIANG, Y. SU, J. Fabrication of physical and chemical crosslinked hydrogels for bone tissue engineering. **Bioactive Materials**.v.12. 327-339, 2022.

YANG, Y.; YU, X.; ZHU, Y.; ZENG, Y.; FANG, C.; LIU, Y.; HU, S.; GE, Y.; JIANG, W. Preparation and application of a colorimetric film based on sodium alginate/sodium carboxymethyl cellulose incorporated with rose anthocyanins. **Food Chemistry**.v.393. 133342, 2022.

YU., X.; ZHANG, J.; ZHENG, Y. Perchlorate adsorption onto epichlorohydrin crosslinked chitosan hydrogel beads. **Science of The Total Environment**.v.761. 143236, 2021.

ZENG, Y.; TANG, X.; QIN, Y.; MAIMAITI, A.; ZHOU, X.; GUO, Y.; LIU, X.; ZHANG, W.; GAO, J.; ZHANG, L. Enhanced removal of methylene blue from wastewater by alginate/carboxymethyl cellulose-melamine sponge composite. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.244. 125280, 2023.

ZHANG, H.; PENG, B.; LIU, Q.; WU, C.; LI, Z. Preparation of porous biochar from heavy bio-oil for adsorption of methylene blue in wastewater. **Fuel Processing Technology**.v.238. 2022.

ZHANG, L., ZHAO, Y., LIU, X., LIU, S., & ZHANG, L. Adsorption of copper ions by modified activated carbon and its adsorption mechanism. **Journal of Environmental Sciences**.v.109. 64-75, 2021.

ZHANG, T.; XIAO, S.; FAN, K.; HE, H.; QIN, Z. Preparation and adsorption properties of green cellulose-based composite aerogel with selective adsorption of methylene blue. **Polymer**.v.258. 14, 125320, 2022.

ZHANG, X., LIU, S., & YANG, H. (2021). Polysaccharide-based hydrogels for efficient removal of pollutants from water: A review. **Carbohydrate Polymers**.v.253. 117270, 2021.

ZHANG, Y.; KASSEM, I.; KASSAB, Z.; BARRAK, I.; BARHOUN, A.; JACQUEMIN, J.; DRAOUI, K.; ACHABY, M. E. Crosslinked carboxymethyl cellulose-hydroxyethyl cellulose hydrogel films for adsorption of cadmium and methylene blue from aqueous solutions. **Surfaces and Interfaces**.v.24. 101124, 2021.

ZHOU, J.; ZHANG, L. Solubility of cellulose in naoh/urea aqueous solution. **Polymer journal, Nature Publishing Group**.v.32. 866–870, 2000.

ZHOU, Q.; YANG, N; LI, Y.; REN, B.; DING, X.; BIAN, H.; YAO, X. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. **Global Ecology and Conservation**.v.22. e00925, 2022.

ZHU, H.; CHEN, S.; DUAN, H.; HE, J.; LUO, Y. Removal of anionic and cationic dyes using porous chitosan/carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels: Optimization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. **International Journal of Biological Macromolecules**.v.231. 123213, 2023.

ZHU, H.; CHEN, S.; LUO, Y. Adsorption Mechanisms of Hydrogels for Heavy Metal and Organic Dyes Removal: A Short Review. **Journal of Agriculture and Food Research**.v.12. 100552, 2023.