



DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE HIDROGEL DE AMIDO CONTENDO CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DA BANANA PARA SORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE

Maia, L.S.¹; Pereira, P.H.F.²; Silva, A.I.C.³; Costa, T.B.¹; Mulinari, D.R.²; Rosa, D.S.¹

¹Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS), Universidade Federal do ABC (UFABC), Santo André, SP, Brasil

²Departamento de Mecânica e Energia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Resende, RJ, Brasil

³Departamento de Química e Meio Ambiente, Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Resende, RJ, Brasil

iana.maia@ufabc.edu.br; fernandes_eng@yahoo.com.br; tallesbarcelos@hotmail.com;
dmulinari@hotmail.com; derval.rosa@ufabc.edu.br

RESUMO

A contaminação por Cromo hexavalente (Cr^{6+}) na água, como resultado de atividades antropogênicas, representa uma preocupação global por aumentar a toxicidade da água doce e representar riscos à saúde humana e ao ecossistema. Dentre os métodos de tratamento de água aplicados, a adsorção por compósitos de hidrogel de amido têm se destacado como uma opção promissora para a remoção desse contaminante da água. O presente estudo propõe um novo hidrogel de amido (HA) contendo carvão ativado obtido a partir da casca da banana (CB) para a remoção de íons Cr^{6+} . Os hidrogéis foram caracterizados por MEV, FTIR, ensaios de adsorção-dessorção. Os resultados revelaram um processo de reticulação bem-sucedido. O CB, HA e HA+CB5% apresentaram eficiência de remoção de 26%, 83% e 98%, respectivamente, indicando o efeito positivo da inserção da carga de CB no HA. O compósito apresentou um interessante o potencial de reusabilidade, tornando-se um material sustentável e eficiente.

Palavra-chave: Hidrogel de amido, Carvão ativado da banana, Adsorção de cromo hexavalente

INTRODUÇÃO

A crise global da água está se intensificando, e com isso, cresce a urgência em desenvolver soluções inovadoras para mitigar os danos ambientais causados por graves contaminantes [1]. Dentre os possíveis contaminantes presentes em águas residuais, os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) são considerados nocivos devido à sua alta toxicidade, elevado potencial de bioacumulação e caráter não biodegradável. Esses elementos podem se acumular em organismos vivos e no ecossistema, resultando em desequilíbrios ambientais severos e ameaçando a biodiversidade e a saúde humana [2].

O Cromo hexavalente (Cr^{6+}), em particular, é um dos contaminantes mais preocupantes devido ao seu elevado potencial carcinogênico e mutagênico, causando sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente [3, 4]. Neste cenário, o desenvolvimento de tecnologias eficazes para a remoção desse contaminante tornou-se uma prioridade global.

Inúmeras técnicas têm sido relatadas para a remoção de EPTs como o processo de oxidação eletroquímica [5], precipitação química [6], filtração por membrana [7], troca-iônica [8] e adsorção [9]. Dentre os métodos citados, a adsorção com o uso de materiais adsorventes destaca-se como um processo simples de remoção de contaminantes devido à sua viabilidade econômica, alto desempenho. Além disso, é uma técnica que permite o reaproveitamento do adsorvente e apresenta eficácia na remoção de contaminantes em baixas concentrações [10].

A respeito de materiais adsorventes, estes desempenham um papel crucial na descontaminação da água, e os hidrogéis têm emergido como uma solução promissora para o tratamento e purificação do recurso hídrico [11–13]. Essas redes poliméricas tridimensionais, geralmente compostas por cadeias hidrofílicas, têm sido amplamente estudadas devido à sua interessante versatilidade, tanto em aplicações médicas quanto na remediação ambiental. Suas propriedades, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, elevada área superficial e potencial de reutilização, tornam os hidrogéis altamente eficientes na remoção de contaminantes [13].

Os polissacarídeos surgem como materiais promissores para a preparação de hidrogéis devido ao seu baixo custo, renovabilidade e biodegradabilidade. Exemplos de polissacarídeos incluem alginato, quitosana, celulose e amido. Dentre as possíveis matérias-primas, o amido tem atraído a atenção de pesquisadores por ser considerado um dos polissacarídeos mais abundantes e apresentar em sua estrutura química grupos hidroxilas disponíveis para adsorver íons metálicos presentes na água [13–15].

A literatura evidencia uma forte tendência ao propor estratégias para otimizar o desempenho dos hidrogéis, e a incorporação de cargas na matriz polimérica tem se mostrado uma alternativa promissora [16, 17]. A modificação da matriz pode proporcionar melhorias em suas propriedades e reduzir custos. O uso de carvão ativado proveniente de resíduos agroindustriais, como a casca de banana, destaca-se por ser uma abordagem sustentável e economicamente viável [18].

Portanto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de hidrogel à base de amido reforçado com carvão ativado a partir da casca de banana e a avaliação dos materiais como adsorvente para remoção dos íons Cr^{6+} de águas residuais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais utilizados foram amido de milho Amidex 3001, adquirido da Ingredion Incorporated (São Paulo, Brasil). Hidróxido de sódio (NaOH) e Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) foram adquiridos da Dinâmica, Química Contemporânea Ltda. O carvão ativado obtido da casca de banana (CB) foi preparado a partir da metodologia desenvolvida pelos presentes autores.

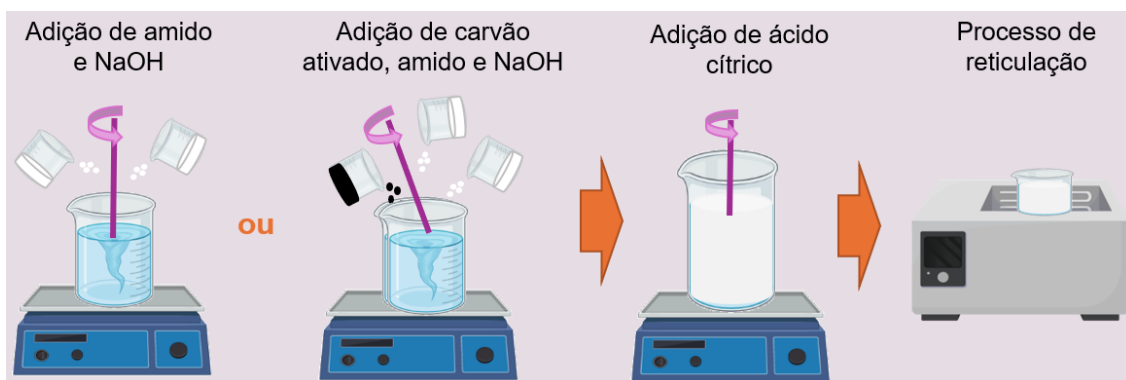
Preparo dos hidrogéis

Para obter o hidrogel puro (HA), uma quantidade adequada de amido de milho e água destilada foram misturados sob agitação constante (280 rpm) a 40 °C. Posteriormente, hidróxido de sódio (NaOH) foi adicionado à solução. Após um tempo de reação de 3 h, ácido cítrico foi adicionado. O tempo de reação após a adição do ácido é de 17 h. Em seguida, o gel formado foi submetido a um

banho-maria a 90 °C por 1 h. Por fim, o material preparado foi vertido em um molde plástico e seco em estufa a 70 °C por 48 h.

Similar procedimento foi adotado para obter o compósito de hidrogel. A inserção de 5% de CB foi realizada antes da adição do agente reticulante. A Figura 1 ilustra a metodologia adotada.

Figura 1 – Esquema ilustrativo da metodologia adotado de preparo do hidrogel de amido puro (HA) e compósito de hidrogel de amido contendo carvão ativado a partir da casca da banana (HA+CB5%).



Caracterização

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada para investigar a estrutura porosa do hidrogel puro e do hidrogel reforçado com 5% de CB em um microscópio (modelo TR-3000, HITACHI Ltda., Tóquio, Japão) com filamento de tungstênio, detector de elétrons secundários, 5 kV e baixo vácuo. A análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para estudar os grupos funcionais e bandas específicas das amostras estudadas por um espectrômetro (Frontier 94942, Perkins Elmer Inc., Massachusetts, EUA) com acessório de diamante de reflectância total atenuada (ATR), com 64 varreduras, 4 cm⁻¹ de resolução espectral, na faixa de 4000-500 cm⁻¹.

Para o ensaio de adsorção dos hidrogéis, a solução de íons Cr⁶⁺ foi preparada a partir da dissolução do sal metálico K₂Cr₂O₇ em água ultrapura a pH 3,5– 4,0 e concentração de 3,0 mmol/L. Os ensaios foram realizados sob agitação (150 rpm) à temperatura ambiente (25 °C), com dosagem de 1,0 g L⁻¹ e pH 3,5–4,0 em frascos Erlenmeyer (125 mL). Após 24 h, a concentração do

metal foi medida por cromatografia iônica, IC (940 Professional IC Vario, Metrohm, Suíça). A eficiência de remoção (%) foi calculada pela Equação (1).

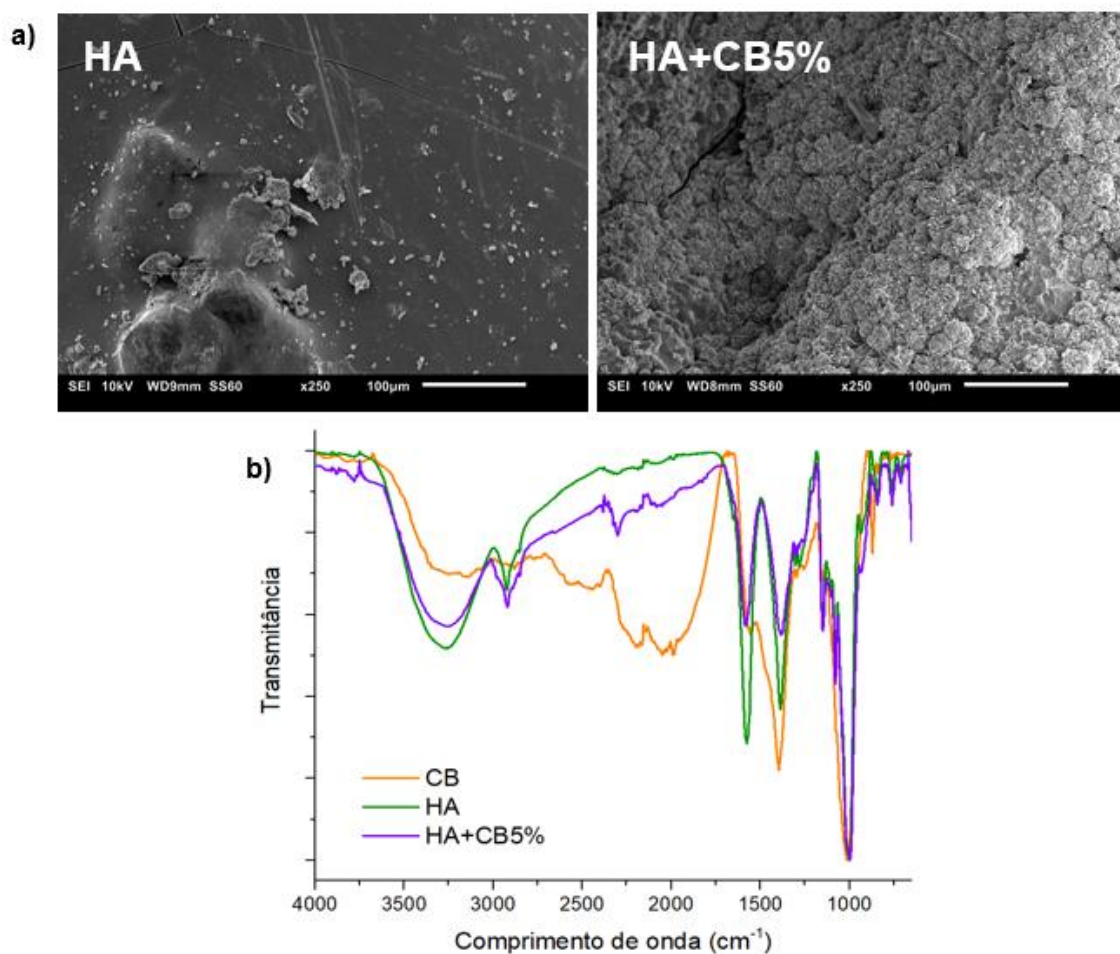
$$Eficiência (\%) = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Para o ensaio de dessorção, 200 mL de solução de Cr^{6+} foram misturados com 0,2 g de material (HA+CB5%) a dosagem de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ por 24 h sob agitação magnética. Em seguida, o hidrogel carregado com Cr^{6+} foi seco em estufa a 90°C e lavados em 40mL de solução de HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ por 6h sob agitação magnética. Antes do próximo ciclo de regeneração, os hidrogéis regenerados serão lavados com água ultrapura até a neutralização do pH (5,0) e secos em estufa a 90°C . No final de cada ciclo de sorção/dessorção, amostras da fase fluida foram coletadas e filtradas, e a concentração de Cr^{6+} foi determinada por cromatografia iônica. A taxa de recuperação (%) em cada ciclo foi calculada pela Equação (1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 (a) evidencia o perfil morfológico do hidrogel de amido puro (HA) e do hidrogel reforçado com CB (HA+5%CB). Nas imagens, pode-se notar que HA possui uma superfície relativamente lisa, com algumas irregularidades. Após a incorporação de CB na matriz polimérica, é possível notar uma boa dispersão, resultando em uma superfície mais rugosa e porosa. Zhang e colaboradores reportaram tendência similar ao estudar hidrogéis à base de grafeno [19]. Esta característica é essencial para que o processo de remoção de íons Cr^{6+} seja eficiente. A Figura 2 (b) destaca os espectros de FTIR dos materiais, evidenciando a diminuição e/ou desaparecimento de bandas como 3293 , 2923 , 1576 , 1386 , 1150 , 1077 e 1014 cm^{-1} . Estas mudanças de intensidade sugerem a redução de grupos hidroxilas livres na superfície do amido, como resultado da formação de novas interações químicas entre a HA e CB. Deng e colaboradores observaram resultados semelhantes ao investigar a produção de compósito de hidrogel a partir de celulose/goma de linhaça [20].

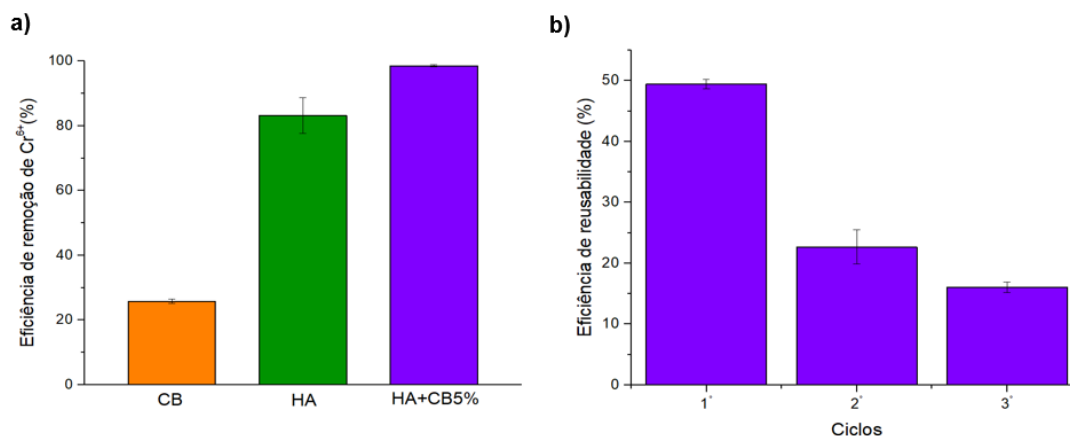
Figura 2 – (a) Imagens de MEV e (b) Espectro de infravermelho dos hidrogéis de amido puro (HA) e seu compósito (HA+CB5%).



A Figura 3 (a) mostra a eficiência de remoção de Cr^{6+} dos materiais CB, HA e HA+CB5%. Pode-se observar que o CB, isoladamente, apresenta uma eficiência de remoção de 26%, enquanto o HA alcança uma eficiência de 83%. Com a inserção de 5% de CB na matriz do hidrogel (HA+CB5%), a eficiência de remoção atinge 98% de eficiência de remoção. Esses resultados indicam que a adição de CB aumenta significativamente a capacidade de adsorção do hidrogel, tornando-o mais eficaz na remoção dos íons Cr^{6+} . Outro fator importante para tal resultado é que o íon Cr^{6+} existe na forma de ânions, como CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ou HCrO_4^- (dependendo do pH), em soluções aquosas. A superfície do HA, com grupos funcionais carregados positivamente (provenientes de grupos hidroxila e outras funcionalidades na estrutura do amido e do carvão ativado), pode atrair esses ânions por meio de interações eletrostáticas, favorecendo a adsorção. Similar comportamento foi relatado por Solis-Ceballos e colaboradores ao

investigar a adsorção seletiva de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} por hidrogéis de amido e enxerto de ácido itacônico [21].

Figura 3 – (a) Estudo de afinidade dos hidrogéis pelo íon Cr^{6+} e Potencial de reusabilidade do compósito de hidrogel.



A avaliação da reusabilidade desses materiais é fundamental minimizar a geração de resíduos e promover soluções sustentáveis para o futuro [22]. A Figura 3 (b) demonstra o potencial de reusabilidade do hidrogel HA+CB5% em diferentes ciclos de adsorção-dessorção. O primeiro ciclo de reuso apresenta uma eficiência de remoção de 49%, diminuindo progressivamente nos ciclos seguintes (2º ciclo: 23% e 3º ciclo: 16%). Essa redução pode ser justificada pela liberação incompleta de íons Cr^{6+} dos sítios ativos, reduzindo assim os sítios disponíveis para a adsorção. Além disso, o processo de dessorção pode comprometer a estrutura do material, prejudicando sua propriedade adsorptiva. Tais afirmações também foram relatadas por Costa e colaboradores, ao estabelecer um estudo de equilíbrio, termodinâmico e de regeneração de partículas de alginato/sericina reticuladas para bioadsorção de itérbio [23].

CONCLUSÃO

O presente estudo propôs desenvolver HA e HA+CB5%, caracterizar quanto as suas propriedades morfológica e química, e avaliar seu potencial de aplicação como material adsorvente na remoção de íons Cr^{6+} da água residuais. A análise morfológica revela que a adição de carvão ativado aumenta a porosidade e rugosidade da matriz polimérica, favorecendo a adsorção dos

poluentes. A análise química confirma a formação de novas ligações químicas entre HA e CB. O material compósito demonstra excelente desempenho na remoção de íons Cr^{6+} , alcançando uma eficiência de até 98%, e um bom potencial de reusabilidade, o que o torna uma solução promissora para a descontaminação de águas residuais contendo íons Cr^{6+} .

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada pela Fundação Carlos Chagas de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ (E-26/210.092/2022 e E-26/210.450/2021), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (nº 2020/13703-3, nº 2022/11133-0, nº 2023/11783-8, e nº 2023/14598-7), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (bolsa nº 308053/2021-4 e bolsa nº 403934/2021-4) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES (Código Financeiro 001). Os autores agradecem ao suporte técnico do Centro Experimental Multiusuário da UFABC (CEM-UFABC), CECS (UFABC) e REVALORES pela assistência. Os autores também agradecem à Ingredion Company por uma doação de amido de milho.

REFERÊNCIAS

1. Ahmad A, Kamaruddin MA, H.P.S. AK, et al (2023) Recent Advances in Nanocellulose Aerogels for Efficient Heavy Metal and Dye Removal. *Gels* 9:416. <https://doi.org/10.3390/gels9050416>
2. Balçioğlu İlhan EB, İnnal D, Çavuş-Arslan H, Çağlar Balkıs N (2024) Risk assessment and pollution loads of potentially toxic elements in water of four rivers flowing into the Mediterranean Sea. *Reg Stud Mar Sci* 73:103451. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103451>
3. Wise JP, Young JL, Cai J, Cai L (2022) Current understanding of hexavalent chromium [Cr(VI)] neurotoxicity and new perspectives. *Environ Int* 158:106877. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106877>
4. Morifi E, Chimuka L, Richards H, et al (2022) Modified Macadamia nutshell nanocomposite for selective removal of hexavalent chromium from wastewater. *S Afr J Chem Eng* 42:176–187. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.09.001>

5. Najafinejad MS, Chianese S, Fenti A, et al (2023) Application of Electrochemical Oxidation for Water and Wastewater Treatment: An Overview. *Molecules* 28:4208. <https://doi.org/10.3390/molecules28104208>
6. Xu H, Wei S, Li G, Guo B (2024) Advanced removal of phosphorus from urban sewage using chemical precipitation by Fe-Al composite coagulants. *Sci Rep* 14:4918. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-55713-2>
7. Barbosa RFS, Souza AG, Maltez HF, Rosa DS (2020) Chromium removal from contaminated wastewaters using biodegradable membranes containing cellulose nanostructures. *Chemical Engineering Journal* 395:125055. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125055>
8. Jasim AQ, Ajjam SK (2024) Removal of heavy metal ions from wastewater using ion exchange resin in a batch process with kinetic isotherm. *S Afr J Chem Eng* 49:43–54. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.04.002>
9. Fito J, Abewaa M, Mengistu A, et al (2023) Adsorption of methylene blue from textile industrial wastewater using activated carbon developed from *Rumex abyssinicus* plant. *Sci Rep* 13:5427. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32341-w>
10. Momina, Ahmad K (2023) Feasibility of the adsorption as a process for its large scale adoption across industries for the treatment of wastewater: Research gaps and economic assessment. *J Clean Prod* 388:136014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136014>
11. Salahuddin B, Aziz S, Gao S, et al (2022) Magnetic Hydrogel Composite for Wastewater Treatment. *Polymers (Basel)* 14:1–14. <https://doi.org/10.3390/polym14235074>
12. Zhang Z, Fu H, Li Z, et al (2022) Hydrogel materials for sustainable water resources harvesting & treatment: Synthesis, mechanism and applications. *Chemical Engineering Journal* 439:135756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135756>
13. Aniagor CO, Afifi MA, Hashem A (2022) Rapid and efficient uptake of aqueous lead pollutant using starch-based superabsorbent hydrogel. *Polymer Bulletin* 79:6373–6388. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03817-4>
14. Hazrol MD, Sapuan SM, Ilyas RA, et al (2023) Effect of corn husk fibre loading on thermal and biodegradable properties of kenaf/cornhusk fibre reinforced corn starch-based hybrid composites. *Heliyon* 9:e15153. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15153>
15. Abdullah AHD, Chalimah S, Primadona I, Hanantyo MHG (2018) Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 160:. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/160/1/012003>

16. El Sayed MM (2023) Production of Polymer Hydrogel Composites and Their Applications. *J Polym Environ*. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02796-z>
17. Pereira AGB, Rodrigues FHA, Paulino AT, et al (2021) Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review. *J Clean Prod* 284:.. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124703>
18. Raheel F, Rafay A, Bibi B, et al (2024) Synthesis and Characterization of Activated Carbon and Its Application for Wastewater Treatment. In: *CEMP 2023*. MDPI, Basel Switzerland, p 4
19. Zhang L, Su T, Luo Z, et al (2023) A graphene-based porous composite hydrogel for efficient heavy metal ions removal from wastewater. *Sep Purif Technol* 305:122484. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122484>
20. Deng Y, Chen J, Huang J, et al (2020) Preparation and characterization of cellulose/flaxseed gum composite hydrogel and its hemostatic and wound healing functions evaluation. *Cellulose* 27:3971–3988. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03055-3>
21. Solis-Ceballos A, Roy R, Golsztajn A, et al (2023) Selective adsorption of Cr(III) over Cr(VI) by starch-graft-itaconic acid hydrogels. *Journal of Hazardous Materials Advances* 10:100255. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100255>
22. Hoseini M, Greenwood SC, Eman S, et al (2024) Integrating behavioural, material and environmental science to inform the design and evaluation of a reuse system for takeaway food. *Resour Conserv Recycl* 209:107815. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107815>
23. da Costa TB, da Silva MGC, Vieira MGA (2020) Crosslinked alginate/sericin particles for bioadsorption of ytterbium: Equilibrium, thermodynamic and regeneration studies. *Int J Biol Macromol* 165:1911–1923. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.072>

DEVELOPMENT OF A STARCH HYDROGEL COMPOSITE CONTAINING ACTIVATED CARBON FROM BANANA PEEL FOR HEXAVALENT CHROMIUM SORPTION

ABSTRACT

Hexavalent chromium (Cr^{6+}) contamination in water, as a result of anthropogenic activities, represents a global concern because it increases the toxicity of freshwater and poses risks to human health and the ecosystem. Among the water treatment methods applied, adsorption by starch hydrogel composites has stood out as a promising option for removing this contaminant from water. The present study proposes a new starch hydrogel (HA) containing activated carbon obtained from banana peel (BC) to remove Cr^{6+} ions. The hydrogels were characterized by SEM, FTIR, and adsorption-desorption tests. The results revealed a successful crosslinking process. CB, HA, and HA+CB5% showed removal efficiencies of 26%, 83%, and 98%, respectively, indicating the positive effect of the insertion of CB filler in HA. The composite showed an interesting potential for reusability, becoming a sustainable and efficient material.

Keywords: Starch hydrogel, banana-activated carbon, Hexavalent chromium adsorption