



HIDROGÉIS DE QUITOSANA CONTENDO NANOESTRUTURAS DE CELULOSE MODIFICADA PARA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUA

Rennan F. S. Barbosa¹ and Derval S. Rosa^{1*}

1 – Center of Engineering and Social Science, Federal University of ABC (UFABC),
Santo André, SP, Brazil

dervalrosa@yahoo.com.br

RESUMO

A presença de íons metálicos em águas contaminadas tem levado a uma grande preocupação com relação aos seus efeitos à saúde humana, devido ao seu caráter não biodegradável e elevada toxicidade. Alternativas sustentáveis se mostram necessárias de modo que o presente trabalho propõe a produção de hidrogéis de quitosana com a inclusão de nanocelulose sem e com modificação empregando o dianidrido etilenodiaminotetracético para a remoção de íons metálicos em água. A nanocelulose modificada apresentou alterações associadas aos grupos carboxilatos, e demonstrou elevada capacidade de sorção de íons metálicos. Os hidrogéis de quitosana contendo nanocelulose modificada apresentaram uma elevada absorção de água associada à sua estrutura porosa, tendo uma potencialização da remoção dos metais que se demonstrou dependente do pH. Os resultados indicam um potencial dos materiais desenvolvidos na obtenção de alternativas ambientalmente amigáveis para a descontaminação da água.

Palavras-Chave: Adsorção, hidrogel, quitosana, nanocelulose, modificação

INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), pelo menos 2 bilhões de pessoas usam uma fonte de água potável contaminada e, até 2025, metade da população mundial poderá viver em uma área com escassez de água. Entre os principais contaminantes que geram preocupação atualmente estão os microrganismos, os contaminantes orgânicos emergentes e os íons metálicos (1). Entre eles, a frequência de íons metálicos na água é preocupante porque eles apresentam vários efeitos nocivos à saúde humana, inclusive devido à sua natureza tóxica e carcinogênica. Além disso, eles não são biodegradáveis e sua toxicidade, observada mesmo em baixas concentrações, pode ser agravada pelos fenômenos de bioacumulação e biomagnificação, que aumentam o grau de exposição ao longo da cadeia alimentar (2).

Diante desse cenário, várias tecnologias têm sido aplicadas para tratar efluentes a fim de minimizar o impacto causado por esses metais na saúde e no meio ambiente. Diferentes técnicas convencionais podem ser usadas para remover íons metálicos, como extração por solvente, troca iônica, precipitação química e osmose reversa (3). No entanto, esses processos são limitados devido ao alto custo, à geração de subprodutos tóxicos ou ao longo tempo de tratamento (4). Com base nas limitações associadas aos processos convencionais, novas alternativas foram pesquisadas, e um processo que demonstrou potencial para atender às demandas de remoção de contaminantes metálicos é baseado no processo de adsorção. A adsorção é baseada na presença de sítios de ligação na superfície do material adsorvente, o que a torna um processo altamente influenciado pela área de superfície do material. Esse processo é competitivo porque tem baixo custo, parâmetros operacionais suaves e flexíveis, baixo consumo de energia e alta eficiência (5).

Os hidrogéis são estruturas poliméricas tridimensionais produzidas por reticulação, que apresentam alta hidrofiliabilidade e a capacidade de absorver grandes volumes de água. A capacidade de absorção de água deriva de grupos de superfície, como grupos hidroxila (OH), aminas (NH₂), carboxílicos (COOH), amida (CONH₂) e sulfona (SO₃H) (6). A alta porosidade desses materiais garante a eles uma alta área de superfície que pode ser usada para adsorver diferentes contaminantes. Além disso, as características da superfície podem ser modificadas para controlar o processo de difusão e a cinética de adsorção.

Os polissacarídeos têm atraído muita atenção no desenvolvimento de hidrogéis devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e baixo custo. Na e colaboradores destacam o uso de quitina, quitosana, celulose, amido, alginato e suas misturas, copolímeros e compostos para a remoção de metais em sistemas aquosos (7). A quitosana tem chamado a atenção entre esses materiais devido à sua grande abundância natural. Além disso, sua estrutura química apresenta grupos amina e, conforme relatado por Upadhyay e colaboradores, esses grupos garantem a capacidade do hidrogel de quitosana de adsorver íons metálicos (8).

No entanto, o potencial observado pode ser limitado dependendo do contaminante de interesse, de modo que se mostra necessário potencializar sua capacidade de adsorção. Uma forma de realizar isso e manter o caráter biodegradável dos hidrogéis é pela incorporação de nanoestruturas de celulose, que apresentam elevada disponibilidade, atoxicidade, biodegradabilidade e superfície reativa pela presença de

hidroxilas superficiais. As hidroxilas presentes permitem que modificações superficiais possam ser utilizadas de modo a potencializar propriedades de interesse. Nesse sentido, D'Halluin e colaboradores observaram um grande potencial da nanoestruturas de celulose modificadas com dianidrido de ácido etilenodiaminotetracético para remoção de metais, observando capacidade de adsorção de 102 e 227 mg.g⁻¹ para remoção de cádmio e chumbo, respectivamente (9).

De modo a complementar as propriedades dos hidrogéis de quitosana, o presente trabalho tem como objetivo investigar a incorporação de nanoestruturas com modificação na estrutura do hidrogel buscando desenvolver materiais de elevado desempenho para remoção de íons metálicos, buscando obter uma alternativa sustentável para o tratamento de efluentes contaminados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Neste estudo, foi utilizada quitosana fornecida pela Polymar (Fortaleza - CE). Como fonte lignocelulósica foi utilizado o resíduo de serragem de eucalipto moído (*Eucalyptus citriodora*) obtido após a colheita e corte no Mato Grosso (MT, Brasil). Foram utilizados os reagentes clorito de sódio (NaClO₂), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), etanol, acetona, dimetilsufóxido, dimetilformamida, ácido nítrico (HNO₃), ácido clorídrico, ácido acético, dianidrido do ácido etilenodiaminotetracético, ácido etilenodiaminotetracético e glutaraldeído. Para preparo das soluções metálicas foram utilizados padrões analíticos dos íons metálicos alvo (Cd(II), Cr(VI), Cu(II) e Ni(II)) foram empregados para os ensaios de sorção. Todos os reagentes foram adquiridos da Labsynth Produtos para Laboratórios (SP, Brasil) e as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura.

Métodos

O resíduo de eucalipto foi tratado quimicamente para remoção de lignina e hemicelulose, conforme metodologia desenvolvida pelo grupo e reportado por Souza e colaboradores (10). Após o tratamento, as fibras foram submetidas a moagem em moinho de bolas (modelo MA500, Marconi, SP, Brasil), utilizadas bolas de alumina com uma razão de massa bola/amostra de 70:1, seguido da homogeneização em

Ultra-Turrax (Homogeneizador Turrax com Haste Especial 220 Volts, Modelo EL-138, EL Labor) a 15 krpm durante 30 min.

As nanoestruturas de celulose obtidas foram então modificadas utilizando o dianidrido do ácido etilenodiaminotetracético (di-EDTA), obtido em laboratório a partir do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), adaptada a partir do trabalho de d'Halluin e colaboradores (9). As nanoestruturas foram tratadas em solução de NaOH (10% m/v) durante 24 horas, sendo então submetidas a uma solução de dimetilsulfóxido sob atmosfera inerte de N₂, a 60 °C, e então adicionado 3 g de dianidrido de EDTA para 1 g de nanoestruturas de celulose, e em seguida adicionado 5 mL de piridina. O sistema foi mantido em agitação durante 20 horas, e após esse período as nanoestruturas modificadas foram separadas por meio de centrifugação, em seguida lavadas com água, etanol e acetona. Após lavagem, as amostras foram secas em estufa a 70 °C. As nanoestruturas sem modificação foram denominadas NEC, e com modificação denominadas NEC-Mod

Para o preparo dos hidrogéis, quitosana foi dissolvida em solução de ácido acético 2% (m/m) durante 24 horas. Após esse período, nanoestruturas de celulose sem e com modificação foram adicionadas em diferentes concentrações (1, 3, 5 e 10%) e o sistema deixado em agitação para homogeneização. Após esse período, glutaraldeído foi adicionado no sistema gota a gota até atingir a concentração de 1% (em relação a massa de quitosana) sendo homogeneizado durante 1 hora. Após esse período o material foi colocado em estufa a 120 °C durante 1 hora para promover a reticulação da estrutura, e então seco a 60 °C até completa remoção de água. O hidrogel puro foi denominado HQ, o hidrogel com NEC foi denominado HQ-X%N, e o hidrogel com NEC-Mod foi denominado HQ-X%NM, onde X representa o teor de carga na amostra.

Caracterização

As alterações promovidas pelo processo de modificação das nanoestruturas de celulose foram investigadas utilizando a Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em Espectrofotômetro Frontier 94942 (PerkinElmer, EUA), usando o acessório de reflectância total atenuada, com resolução de 4 cm⁻¹, com 64 scans e faixa de varredura de 4000-600 cm⁻¹. Para as medidas de tamanho de nanopartículas após o isolamento e modificação das NCs, foi utilizada a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz em um equipamento ALV-CGS3 (ALV-GmbH, Alemanha), com varredura angular de 90° e laser polarizado de He-Ne com

22 mW e $\lambda = 633$ nm. Será também avaliada as cargas superficiais das nanopartículas utilizando o equipamento Zetasizer NanoZS (Malvern, Reino Unido).

A capacidade de absorção de água dos hidrogéis foi avaliada por meio do grau de inchamento, considerando a variação de massa em função do tempo de uma amostra mantida em um meio aquoso. Para avaliar a capacidade de sorção das nanoestruturas e dos hidrogéis desenvolvidos, foi utilizado um cromatógrafo de íons modular 940 Professional IC Vario (Metrohm, Suíça) com limites de detecção de $\mu\text{g L}^{-1}$. A eficiência de remoção (%) foi calculada pela Equação (1). Os ensaios foram realizados com variação de pH de modo a avaliar o desempenho a

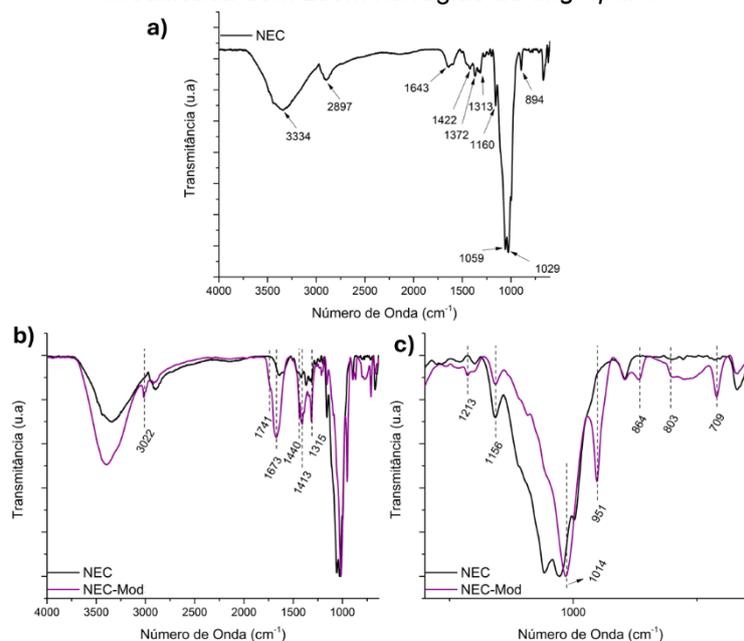
$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanoestruturas de celulose Modificada

Para avaliar os grupos químicos introduzidas na estrutura celulósica, foi empregada a análise de FTIR, sendo os espectros obtidos apresentados na Figura 1, onde são ilustradas as bandas mais relevantes da estrutura celulósica e as bandas que indicam alterações promovidas pelo processo de modificação.

Figura 1 – Espectro de FTIR das: a) Nanoestruturas de celulose sem modificação (NEC), b) e c) NEC modificada com zoom na região de *fingerprint*.



Avaliando a Figura 1-a é possível observar as bandas características da estrutura celulósica: a banda em 3334 cm^{-1} indica o estiramento do grupo -OH da celulose e a banda em 2897 cm^{-1} está associado com o estiramento C-H da celulose; já a banda em 1643 cm^{-1} é relatado para a ligação -OH de água adsorvida, enquanto a banda em 1422 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico CH_2 , a banda em 1372 cm^{-1} indica a vibração da ligação CH_2 ; a banda em 1313 cm^{-1} se refere ao -OH da celulose, a banda em 1160 cm^{-1} indica o estiramento assimétrico C-O-C da celulose, as bandas em 1059 e 1029 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento C-O-C do esqueleto do anel da celulose, e a banda em 894 cm^{-1} é associado a Ligações β -glicosídicas entre os anéis de anidroglicose da celulose (11).

Observando a Figura 1-b e 1-c é possível observar que a amostra NEC-Mod também apresentou alterações significativas no espectro de FTIR quando comparada com a amostra sem modificação. Destaca-se o shift observado da banda de 2897 para 3022 cm^{-1} e da banda em 1029 para 1014 cm^{-1} , o que sugere que há uma considerável alteração da estrutura promovida pela modificação. Também é possível observar um ombro em 1741 cm^{-1} associado ao estiramento do grupo carbonila da ligação éster entre a cadeia celulósica e a estrutura do EDTA, e as novas bandas em 1673 , 1440 , 1413 , 1315 e 1213 cm^{-1} , estão relacionados aos estiramentos simétricos e assimétricos OCO dos grupos carboxilatos, o que indicam uma alteração efetiva da estrutura celulósica (9).

Foram então realizados os ensaios de Espalhamento Dinâmico de Luz e Potencial Zeta para verificar o impacto das modificações na dimensão das partículas e carga superficial em solução das nanoestruturas, e o resultado é compilado na Tabela 1.

Tabela 1 - Informações associadas as curvas de degradação térmica para as nanoestruturas de celulose sem e com modificação.

Amostra	R_{H1} (nm)	R_{H2} (nm)	Potencial Zeta (mV)
NEC	110	553	$-38,6 \pm 1,8$
NEC-Mod	307		$-22,1 \pm 1,0$

Com relação ao raio hidrodinâmico foi observado que a NEC apresentou uma distribuição de tamanhos bimodal, de modo que foram observados dois valores de raios hidrodinâmicos, sendo estes de 110 e 553 nm . Esse resultado pode estar relacionado com a morfologia das nanoestruturas, sendo que estas possivelmente

estão organizadas como fibrilas de celulose em nanoescala, ou podem apresentar aglomerados devido as interações superficiais através de ligações de hidrogênio. Avaliando o potencial Zeta observa-se um valor ligeiramente superior a 30 mV (em módulo), o que sugere uma estabilidade coloidal moderada da nanoestrutura.

A amostra NEC-Mod apresentou um comportamento distinto, sendo detectado apenas um raio hidrodinâmico com valor de 307 nm. Com relação ao potencial Zeta foi observado um valor menor, em módulo, o que indicam a mudança das cargas superficiais das nanoestruturas e reforçam a modificação da estrutura química promovida. Vale ressaltar que a estabilidade coloidal, avaliado por meio do potencial Zeta, pode ter sido impactada durante o processo de modificação, porém deve ser levado em consideração que a modificação da superfície das nanoestruturas com a inclusão de grupos carboxilatos pode induzir um efeito de repulsão estérica entre as nanopartículas e promover uma estabilização das nanoestruturas (12).

Para investigar o desempenho das amostras desenvolvidas foi realizado um ensaio de sorção dos íons metálicos: cobre, níquel, cádmio e cromo. Foi utilizado uma dosagem de 1 g/L e foi realizado um estudo de pH para avaliar a influência deste na remoção dos íons metálicos de interesse utilizando uma solução de concentração de 3 mmol/L ou 0,5 mmol/L a depender do desempenho da amostra. Por meio do ensaio foi possível notar uma tendência de pH na qual para os íons cobre, níquel e cádmio, um aumento no pH favorece a remoção destes, enquanto para o cobre uma redução do pH favorece sua remoção. Vale ressaltar, no entanto, que existe uma limitação para garantir que não ocorra uma precipitação com aumento de pH, de modo que o cobre e cromo não podem ultrapassar o pH 5, enquanto o níquel e cádmio não podem ultrapassar o pH 8 sem ocorrer precipitação.

A avaliação de pH permitiu observar a seguinte tendência: cromo apresentou maior remoção nos pHs 2; cobre apresentou maior remoção nos pHs 5; níquel apresentou maior remoção nos pHs 7; cádmio apresentou maior remoção nos pHs 7. Além disso, os ensaios com NEC foram realizados com soluções 0,5 mmol/L, enquanto os ensaios com NEC-Mod foram realizados com soluções 3 mmol/L (à exceção do ensaio com cromo) e os resultados são compilados na Tabela 2.

Tabela 2 - Percentual de remoção de íons metálicos das nanoestruturas de celulose sem e com modificação química em ensaio monoelementar com concentração de 0,5 mmol/L.

Amostra	% Remoção			
	Cu mono	Ni mono	Cd mono	Cr mono

NEC*	33,7 ± 4,0	25,3 ± 1,6	17,4 ± 10,6	20,6 ± 5,4
Nec-Mod	56,8 ± 0,3*	40,7 ± 0,8*	45,2 ± 2,8*	70,2 ± 2,7

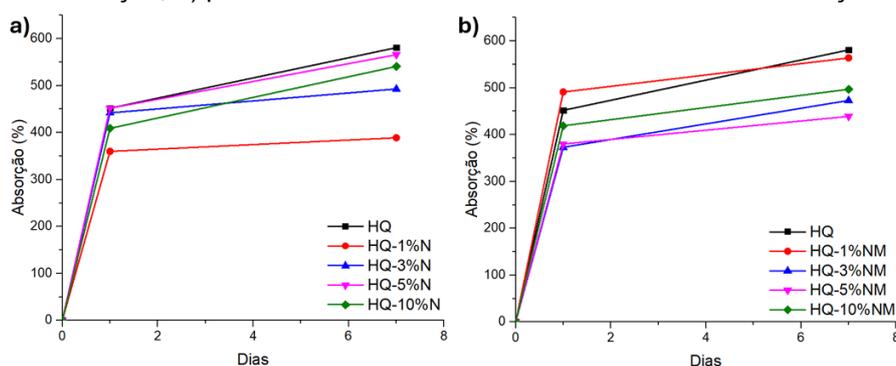
*Resultados de ensaios realizados com solução 3 mmol/L.

Avaliando os resultados da Tabela 3 é possível notar comportamentos bastante distintos na capacidade de sorção das nanoestruturas. Destaca-se que as nanoestruturas sem modificação apresentaram uma remoção razoável para Cobre, chegando próximo a 35% de remoção, sendo capaz de atingir uma pequena remoção de níquel e cádmio. Syeda e Yap indicam que a interação da estrutura de celulose com os íons metálicos ocorre através das hidroxilas superficiais presentes na estrutura (13). Além disso, conforme relatado por Daochalermwong e colaboradores, a diferença de remoção observada entre os diferentes íons pode ser relacionada com as diferenças de eletronegatividade que influenciam as interações entre a estrutura celulósica e os íons metálicos (14). Com relação a NEC-Mod foi possível observar valores de remoção superiores aos da nanoestrutura de celulose, corroborando o sucesso da modificação promovida, sendo os resultados coerentes com o trabalho de D'Halluin e colaboradores que realizaram a modificação de filtros de celulose empregando EDTA e observaram remoção elevadas para diferentes íons metálicos (9).

Hidrogéis contendo nanoestruturas de Celulose

Uma característica típica dos hidrogéis é sua capacidade de inchaço devido à absorção de água e pode ser afetada pelo grau de reticulação, pelo teor de hidroxila e pelos grupos hidratados (15). Portanto, para avaliar a capacidade de intumescimento dos hidrogéis, o teste de absorção de água foi realizado por 1 e 7 dias, e os resultados são mostrados na Figura 2.

Figura 2 – Absorção de água dos hidrogéis a) puro e com nanoestruturas de celulose sem modificação; b) puro e com nanoestruturas de celulose com modificação.



Destaca-se que todas as formulações produzidas apresentaram uma elevada capacidade de absorção de água decorrente da estrutura porosa dos hidrogéis obtidos, bem como dos grupos químicos disponíveis da quitosana. Destaca-se que com a inclusão das nanoestruturas de celulose, houve uma pequena redução na capacidade de absorção de água, que pode estar associado a menor quantidade de quitosana disponível nas formulações, bem como na possível interação de grupos químicos da quitosana com as nanoestruturas de celulose, impedindo que estes possam atuar na absorção de água.

O desempenho de sorção dos hidrogéis desenvolvidos foi avaliado por meio de ensaio de adsorção de íons metálicos, o qual foi dividido em dois processos separados:

- I) Sorção em pH 4 realizado na presença de íons Cobre e Cromo;
- II) Sorção em pH 7 realizado na presença de íons Níquel e Cádmio.

Os ensaios foram realizados utilizando concentração de 0,5 mmol/L de cada íon e a Tabela 3 apresenta os resultados de sorção observado para o hidrogel puro e com as nanoestruturas sem e com modificação.

Tabela 3 – Percentual de remoção de íons metálicos dos hidrogéis desenvolvidos.

Amostra	% Remoção			
	Cu mono	Ni mono	Cd mono	Cr mono
HQ	46,6 ± 12,9	10,7 ± 3,5	16,4 ± 5,4	97 ± 1
HQ-1%N	24,9 ± 0,3	13,7 ± 4,9	27,8 ± 5,1	92,6 ± 1,4
HQ-3%N	34,6 ± 4,5	17 ± 3,8	24,2 ± 4,8	93,9 ± 0,1
HQ-5%N	37,4 ± 0,3	19,2 ± 3,2	21,5 ± 6,9	94,3 ± 0,1
HQ-10%N	37,7 ± 3,2	12,9 ± 0,2	24,2 ± 3,8	96,2 ± 0,7
HQ-1%NM	38 ± 5,5	38,4 ± 6,3	69,4 ± 3,7	93,8 ± 1,4
HQ-3%NM	43,2 ± 11,6	35,6 ± 6,1	70,5 ± 1,4	94,3 ± 1,1
HQ-5%NM	33,1 ± 5	41,4 ± 7,2	71,2 ± 1,9	93,8 ± 0,1
HQ-10%NM	39,6 ± 9,7	46,4 ± 2,6	71,2 ± 1	93 ± 0,9

Pela tabela é possível observar que o hidrogel puro apresenta uma elevada remoção de cromo, que está associado com a matriz de quitosana conforme reportado na literatura [1]. Também foi observada uma remoção razoável de cobre, enquanto os demais metais apresentaram remoção limitada. Com a adição das nanoestruturas de celulose sem modificação, foi observado que as amostras apresentaram um pequeno aumento na remoção de níquel e cádmio, porém não apresentou uma variação significativa em relação ao hidrogel puro. O hidrogel contendo as nanoestruturas com

modificação se destacaram por apresentarem remoção considerável dos metais níquel e cádmio, atingindo remoções de 46 e 71%, respectivamente. Essa observação indica um efeito sinérgico da inclusão dessas nanoestruturas na estrutura do hidrogel permitindo obter um material com maior desempenho e capaz de remover diversos contaminantes metálicos.

CONCLUSÃO

A contaminação de efluentes com íons metálicos apresenta um grande desafio para a qualidade de água, de forma que o presente trabalho buscou avaliar o desenvolvimento de uma alternativa biodegradável que permita garantir seu tratamento. A análise de FTIR associada com potencial Zeta e DLS indicou que foram obtidas nanoestruturas de celulose modificadas que apresentaram um elevado potencial de remoção dos íons metálicos cobre, níquel, cádmio e cromo, sendo observado uma influência do pH para o desempenho das nanoestruturas. Foram então desenvolvidos hidrogéis contendo nanoestruturas de celulose, que apresentaram elevada absorção de água, sendo parcialmente impactada pela presença das nanoestruturas sem e com modificação. As nanoestruturas, por outro lado, auxiliaram a potencializar as propriedades de sorção, sendo que as amostras modificadas permitiram obter hidrogéis com desempenho de sorção significativamente superior. Os resultados observados indicam um potencial alternativa para a descontaminação de efluentes que contenham íons metálicos empregando materiais de baixo custo e caráter ambientalmente amigável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio técnico do Centro Experimental Multiusuário da UFABC (CEM-UFABC), do CECS (UFABC) e do REVALORES pela assistência. Esta pesquisa foi financiada pela FAPESP (2021/08296-2, 2020/13703-3 e 2021/14714-1) e pelo CNPq (308053/2021-4 e 403934/2021-4).

REFERÊNCIAS

1. Masindi V, Muedi KL in Heavy Metals, Hosam El-Din M Saleh and Refaat F, Ed; Intechopen Limited, London, 2018, 215-233.
2. Barbosa RFS, Souza AG, Maltez HF, Rosa DS. . Chemical Engineering Journal 2020; 395, 125055. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125055>.

3. Wang R, Guan S, Sato A, Wang X, Wang Z, Yang R, et al. *Journal of Membrane Science* 2013, 446, 376–382. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.020>.
4. Fu F, Wang Q. *Journal of Environmental Management* 2011, 92, 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
5. Joseph L, Jun BM, Flora JRV, Park CM, Yoon Y. *Chemosphere*. 2019, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>.
6. Weerasundara L, Gabriele B, Figoli A, Ok YS, Bundschuh J. *Hydrogels: Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2020, 51, 1970-2014. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776055>.
7. Na Y, Lee J, Lee SH, Kumar P, Kim JH, Patel R. *Polymer-Plastics Technology and Materials* 2020; 59, 1770–1790. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1768545>.
8. Upadhyay U, Sreedhar I, Singh SA, Patel CM, Anitha KL. *Carbohydrate Polymers* 2021; 251, 117000. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117000>.
9. d'Halluin, M., Rull-Barrull, J., Bretel, G., Labrugère, C., Le Grogneq, E., & Felpin, F. X. (2017). Chemically modified cellulose filter paper for heavy metal remediation in water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(2), 1965-1973. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02768>
10. Souza, A. G., Santos, D. F., Ferreira, R. R., Pinto, V. Z., & Rosa, D. S. (2020). Innovative process for obtaining modified nanocellulose from soybean straw. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 1803-1812. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.036>
11. Dassanayake, R. S., Dissanayake, N., Fierro, J. S., Abidi, N., Quitevis, E. L., Boggavarappu, K., & Thalangamaarachchige, V. D. (2023). Characterization of cellulose nanocrystals by current spectroscopic techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 58(3), 180-205. <https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1951283>.
12. Prabsangob, N., Hangsalad, S., & Udomrati, S. (2024). Surface modification of okara cellulose crystals with phenolic acids to prepare multifunction emulsifier with antioxidant capacity and lipolysis retardation effect. *Foods*, 13(2), 184. <https://doi.org/10.3390/foods13020184>.
13. Syeda, H. I., & Yap, P. S. (2022). A review on three-dimensional cellulose-based aerogels for the removal of heavy metals from water. *Science of the Total Environment*, 807, 150606. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150606>.
14. Daochalermwong, A., Chanka, N., Songsrirote, K., Dittanet, P., Niamnuy, C., & Seubsai, A. (2020). Removal of heavy metal ions using modified celluloses prepared from pineapple leaf fiber. *ACS omega*, 5(10), 5285-5296. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04326>
15. Valipour, F., Rahimabadi, E. Z., & Rostamzad, H. (2023). Preparation and characterization of wound healing hydrogel based on fish skin collagen and chitosan cross-linked by dialdehyde starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126704. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126704>

CHITOSAN HYDROGELS CONTAINING MODIFIED CELLULOSE NANOSTRUCTURES FOR REMOVING METAL IONS FROM WATER

ABSTRACT

The presence of metal ions in contaminated water has led to great concern about their effects on human health due to their non-biodegradable nature and high toxicity. Sustainable alternatives are needed, so this work proposes the production of chitosan hydrogels with the inclusion of nanocellulose without and with modification using ethylenediaminetetraacetic dianhydride to remove metal ions from water. The modified nanocellulose showed alterations associated with the carboxylate groups and demonstrated a high capacity for the sorption of metal ions. The chitosan hydrogels containing modified nanocellulose showed high water absorption associated with their porous structure, with potentiation of metal removal that proved to be pH dependent. The results indicate the potential of the materials developed for obtaining environmentally friendly alternatives for water decontamination.

Keywords: Adsorption, hydrogel, chitosan, nanocellulose, modification