

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - *CAMPUS* SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE – CCTS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA - DFQM



BEATRIZ MAIA RAMOS

**ESTUDO DA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM CORANTES
POR ADSORÇÃO EM COMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)
E LIGNINA KRAFT**

**SOROCABA-SP
2023**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA



**ESTUDO DA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM CORANTES
POR ADSORÇÃO EM COMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)
E LIGNINA KRAFT**

Autora: Beatriz Maia Ramos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física, Química e Matemática (DFQM) da UFSCar, *campus* Sorocaba, como requisito parcial para obtenção da graduação em Licenciatura em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Marystela Ferreira

SOROCABA-SP
2023



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS
Rod. João Leme dos Santos km 110 - SP-264, s/n - Bairro Itinga, Sorocaba/SP, CEP 18052-780
Telefone: (15) 3229-8828 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 16/2023/CCQL-So/CCTS

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

BEATRIZ MAIA RAMOS

ESTUDO DA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM CORANTES POR ADSORÇÃO EM COMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS) E LIGNINA KRAFT

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Sorocaba, 21 de agosto de 2023

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dra. Marystela Ferreira
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini
Membro da Banca 2	Prof. Dr. João Batista dos Santos Júnior

ASSINATURAS E CIÊNCIAS



Documento assinado eletronicamente por Giovanni Pimenta Mambrini, Docente, em 21/08/2023, às 11:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Joao Batista dos Santos Junior, Docente, em 21/08/2023, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Marystela Ferreira, Docente, em 21/08/2023, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador 1154525 e o código CRC 66A71179.

*Aos meus maiores incentivadores na jornada chamada vida profissional, meus pais
Marcos Antônio e Andréa Maia e minha alma gêmea, Matheus Nunes.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o Grande Químico do Universo, por ter me dado o fôlego de vida, por ter me proporcionado conquistas e ajudado a enfrentar os obstáculos, pelo seu infinito amor, proteção e bondade para comigo.

Aos primeiros mestres, meus pais, me deram a vida e ensinaram-me que conhecimento é a única coisa que ninguém pode nos tirar. Sou eternamente grata pelos pais maravilhosos que me criaram com integridade, responsabilidade, respeito, determinação e acima de tudo temor a Deus. Ao meu pai, Marcos Antônio, minha mãe Andréa Maia, e minha irmã Sara Maia, minha sincera gratidão por todo apoio, amor, incentivo e palavras confortantes que me ajudaram a chegar até aqui.

Ao meu esposo, Matheus, por sempre estar ao meu lado, por ser meu companheiro, amigo e porto seguro durante minha jornada acadêmica. Sou grata por sempre enxergar o melhor em mim e compreender minhas ausências em prol desse projeto. Meu amor por você é infinito, obrigada por transformar minha vida cinza em um universo de cores.

À minha amiga da universidade, Stefanny, por todo apoio, amizade, companhia e parceria, estamos juntas desde o início dessa caminhada árdua, essa vitória também é sua.

Por último, mas longe de ser menos importante, agradeço à minha orientadora Marystela Ferreira por aceitar esse desafio e sempre me orientar e às colegas de laboratório Amanda Freitas e Jéssica Rodrigues, que muito me ajudaram em laboratório e análises, sem vocês esse projeto não seria possível, sou grata por Deus ter colocado vocês no meu caminho, a vocês minha eterna gratidão e admiração pelas profissionais excepcionais que são.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus eternos agradecimentos.

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo”.

Martin Luther King

RESUMO

RAMOS, Beatriz M. Estudo da remediação de água contaminada com corantes por adsorção em compósitos de amido termoplástico (TPS) e lignina kraft. - 2023. 60 pág. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - UFSCar, Sorocaba, 2023.

O despejo de efluentes industriais contendo corantes gera um grande problema ambiental, tanto para a vida aquática quanto para a saúde pública. Com o intuito de remover estes corantes dos efluentes, a adsorção é uma técnica de fácil execução e extremamente viável, principalmente quando envolve o uso de bioadsorventes. Um potencial bioadsorvente para a remoção de corantes são compósitos de amido TPS e amido-lignina kraft, pois, podem ser obtidos de matérias-primas renováveis e de baixo custo. O objetivo deste trabalho foi a utilização de filmes de amido puro (TPS) e o compósito amido-lignina kraft (TPS-LK) para a adsorção de dois corantes: azul de metileno e alaranjado de metila. O estudo foi realizado mediante a resultados de adsorção e dessorção para esses dois filmes obtidos por espectroscopia UV-vis. Na sequência, os filmes foram caracterizados por suas características morfológicas (Microscopia eletrônica de varredura), químicas (espectroscopias de infravermelho por transformada de Fourier e ultravioleta visível) e físico-químicas (solubilidade e espessura), antes e após sofrerem adsorção dos corantes. Os resultados obtidos experimentalmente mostram que o bioadsorvente de amido TPS-LK apresentou um alto potencial de remoção (~95%) para o corante azul de metileno, com capacidade máxima de adsorção de $175,92 \text{ mg g}^{-1}$, porém um baixo potencial de remoção (~22%) para o corante alaranjado de metila, com capacidade máxima de adsorção de $40,74 \text{ mg g}^{-1}$, comprovando sua eficiência para utilização em tratamentos de efluentes. Portanto, trata-se de um processo economicamente viável e menos agressivo ao meio ambiente, uma vez que usa como adsorvente, a lignina e o amido, componentes da biomassa.

Palavras chave: Amido termoplástico, Lignina kraft, Adsorção de corantes, Espectrofotometria de UV-Vis, Efluentes têxteis.

ABSTRACT

The disposal of industrial effluents containing dyes creates a major environmental problem, both for aquatic life and for public health. In order to remove these dyes from effluents, adsorption is an easy and extremely viable technique, especially when it involves the use of bioadsorbents. A potential bioadsorbent for the removal of dyes are TPS starch compounds and kraft starch-lignin, since they can be obtained from renewable and low-cost raw materials. The objective of this work was the use of pure starch films (TPS) and the kraft starch-lignin compound (TPS-KL) for the adsorption of two dyes: methylene blue and methyl orange. The study was carried out through the results of adsorption and desorption for these two films obtained by UV-vis spectroscopy. Subsequently, the films were characterized by their morphological (Scanning Electron Microscopy), chemical (infrared Fourier transform and visible ultraviolet spectroscopy) and physicochemical (solubility and thickness) characteristics, before and after undergoing dye adsorption. The results obtained experimentally show that the TPS-KL starch biosorbent presented a high removal potential (~95%) for the methylene blue dye, with a maximum adsorption capacity of $175,92 \text{ mg g}^{-1}$, but a low potential for removal (~22%) for the methyl orange dye, with a maximum adsorption capacity of $40,74 \text{ mg g}^{-1}$, proving its efficiency for use in effluent treatments. Therefore, it is a viable process and less aggressive to the environment, since it uses lignin and starch, biomass components, as adsorbent.

Keywords: Thermoplastic starch, Kraft lignin, Dye adsorption, UV-Vis spectrophotometry, Textile effluents.

LISTA DE ABREVIATURAS, FIGURAS E TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

ALM - Alaranjado de metila

AM - Azul de metileno

FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier)

LK - Lignina kraft

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

TPS - Termoplástico

UV-Vis - Ultravioleta visível

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Estrutura molecular dos corantes (a) alaranjado de metila (ALM), (b) azul de metileno (AM)..... 17
- Figura 2: (a) Estrutura da amilose. (b) Estrutura da amilopectina. (c) Agrupamento de amilose e amilopectina nos grânulos de amido..... 18
- Figura 3: Estrutura tridimensional da lignina de Eucalipto, em destaque os principais grupos funcionais e monômeros presentes na molécula..... 22
- Figura 4: Grupos cromóforos presentes na estrutura da lignina e seus espectros de absorção no UV..... 24
- Figura 5: Representação dos processos de adsorção e dessorção na superfície de um sólido adsorvente..... 26
- Figura 6: Esquema de etapas do preparo dos filmes de TPS e TPS-LK..... 28
- Figura 7: Soluções de azul de metileno (a) e alaranjado de metila (b) nas variadas concentrações..... 28
- Figura 8: Filmes TPS (a) e TPS-LK (b)..... 32
- Figura 9: Espectros de FTIR para os corantes sólidos AM e ALM e identificação das bandas características (a) no ALM e (b) no AM, obtidos no modo ATR..... 36
- Figura 10: Espectros de FTIR para o filme de TPS, após adsorção em solução de azul de metileno e alaranjado de metila a 10 mg L⁻¹ por 8 h, obtidos no modo ATR.... 37
- Figura 11: Espectros de FTIR para o filme de TPS-LK, após adsorção em solução de azul de metileno e alaranjado de metila a 10 mg L⁻¹ por 8 h, obtidos no modo ATR.... 38
- Figura 12: Espectros de absorção na região do UV-vis para os corantes (a) AM e (b) ALM em diferentes concentrações..... 39
- Figura 13: Curvas de calibração para as diluições dos corantes AM (a) e ALM (b).. 40

Figura 14: Espectros de absorção obtidos a partir do filme de (a) TPS-LK e (b) TPS em solução de AM analisando adsorção por até 8 h.....	41
Figura 15: Concentração do corante AM em função do tempo de adsorção pelos filmes de TPS-LK e TPS.....	42
Figura 16: Espectros de absorção obtidos a partir do filme de (a) TPS-LK e (b) TPS em solução de ALM analisando adsorção por até 8 h.....	43
Figura 17: Concentração do corante ALM em função do tempo de adsorção pelos filmes de TPS-LK e TPS.....	44
Figura 18: Espectros de absorção obtidos a partir do filme de (a) TPS-LK e (b) TPS em solução de ALM analisando dessorção por até 8 h.....	45
Figura 19: Concentração do corante ALM em função do tempo de dessorção pelos filmes de TPS-LK e TPS.....	46
Figura 20: Espectros de absorção obtidos a partir do filme de (a) TPS-LK e (b) TPS em solução de AM analisando dessorção por até 8 h.....	47
Figura 21: Concentração do corante AM em função do tempo de dessorção pelos filmes de TPS-LK e TPS.....	48
Figura 22: Monitoramento de dessorção de AM pelos filmes de TPS e TPS-LK (à esquerda) e dessorção de ALM pelos filmes de TPS e TPS-LK (à direita).....	49
Figura 23: Espectros de FTIR para o filme de TPS, após dessorção em solução de AM e ALM a 10 mg L ⁻¹ por 8h, obtidos no modo ATR.....	50
Figura 24: Espectros de FTIR para o filme de TPS-LK, após dessorção em solução de AM e ALM a 10 mg L ⁻¹ por 8 h, obtidos no modo ATR.....	50
Figura 25: Micrografias de superfície dos filmes de TPS (A), TPS-LK (B) sem adsorção, superfícies após adsorção de corante AM por TPS (C) e TPS-LK (D) e superfícies após dessorção de AM por TPS (E) e TPS-LK (F).....	52
Figura 26: Micrografias das superfícies dos filmes após adsorção de corante ALM por TPS (C) e TPS-LK (D) e superfícies após dessorção de ALM por TPS (E) e TPS-LK (F).....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Espessura dos filmes TPS e TPS-LK.....	33
Tabela 2: Espessura dos filmes produzidos (TPS) após adsorção e dessorção.....	33
Tabela 3: Massa solubilizada (em porcentagem) das amostras de filme TPS.....	34
Tabela 4: Capacidade de adsorção dos filmes e percentual de retenção para o corante AM.....	42
Tabela 5: Capacidade de adsorção dos filmes e percentual de retenção para o corante ALM.....	44

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1 Corantes.....	17
3.2 Amido.....	18
3.2.1 <i>Composição e propriedades</i>	18
3.3 Amido termoplástico (TPS).....	20
3.4 Plastificantes.....	20
3.5 Lignina.....	21
3.5.1 <i>Métodos de extração da lignina</i>	22
3.5.2 <i>Processo Kraft</i>	22
3.5.3 <i>Propriedades e aplicações multifuncionais da lignina</i>	23
3.6 Adsorção.....	25
3.6.1 <i>Teoria da adsorção</i>	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Soluções e reagentes.....	27
4.2 Preparo dos filmes de amido termoplástico e lignina (TPS-LK).....	27
4.3 Preparo das soluções de corantes.....	28
4.4 Técnicas de caracterização.....	29
4.4.1 <i>Espessura</i>	29
4.4.2 <i>Solubilidade</i>	29
4.4.3 <i>Espectroscopia de infravermelho</i>	30
4.4.4 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	30
4.4.5 <i>Espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis)</i>	30
4.4.6 <i>Construção da curva de calibração TPS e TPS-LK em UV-Vis</i>	31
5. RESULTADOS.....	32
5.1 Preparo dos filmes.....	32
5.2 Espessura.....	32
5.3 Solubilidade.....	34
5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	34
5.5 Análises das absorbâncias por espectroscopia na região do UV-Vis e construção das curvas de calibração.....	39
5.6 Estudo das remediações dos corantes em água por UV-Vis.....	40
5.6.1 <i>Adsorção do AM por TPS-LK e TPS</i>	40
5.6.2 <i>Adsorção de ALM por TPS-LK e TPS</i>	43
5.6.3 <i>Dessorção de ALM por TPS-LK e TPS</i>	45
5.6.4 <i>Dessorção de AM por TPS-LK e TPS</i>	47
5.6.5 <i>Caracterização por FTIR dos filmes após dessorção</i>	49

5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
6. CONCLUSÃO.....	54
7. REFERÊNCIAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

Há anos os recursos hídricos vêm sendo alterados por atividades antrópicas e isso ocorre devido a demanda do uso da água pelo homem, o que resulta em danos ambientais como a poluição de rios, mares e lagos, diminuindo a qualidade e disponibilidade da água, que por sua vez, resultam em mais consequências ao ambiente (PEREIRA, 2004).

Atividades de origem industrial, doméstica e comercial são responsáveis por poluentes específicos que alteram a qualidade da água. De acordo com GONÇALVES JÚNIOR (2013), o desenvolvimento industrial e agropecuário afeta grandemente na qualidade dos recursos ambientais, onde pode-se evidenciar a indústria têxtil como a principal contribuinte pela descarga de efluentes industriais tratados inadequadamente (KHAN et al., 2013).

Anualmente, a indústria têxtil é responsável pelo consumo de 93 trilhões de litros de água. Esse valor é o correspondente a 4% da captação mundial de água doce por ano, sendo essa indústria a segunda mais poluente do mundo - estando atrás apenas da agropecuária (SINTEX, 2015). Essas indústrias consomem grande quantidade de água que mais tarde são devolvidas ao ambiente como água residual. Estima-se que cerca de 100 a 150 litros de água são necessários para produzir 1 kg de lã e 88% deste volume é descartado como efluente líquido (UNIVASF, 2018).

Para realizar o processo de tingimento de tecidos, são utilizados corantes que possuem em sua composição estruturas moleculares complexas de difícil degradação (BANAT et al. 1996; ZANONI; CARNEIRO, 2001). Esses corantes, por sua vez, podem contaminar as águas, alterando características do ecossistema, como recursos naturais, seres vivos e até mesmo causar danos à saúde humana.

Diversas indústrias utilizam métodos físico-químicos convencionais, tais como precipitação química, filtração por membrana, coagulação, degradação fotocatalítica ou eletroquímica, e eletrólise, para o tratamento de águas residuais da indústria têxtil. Entretanto, esses métodos não são destrutivos, eles apenas transferem os contaminantes de uma forma para outra, gerando, portanto, um novo e diferente tipo de problema de poluição (KADAM, et al., 2011). Além de serem métodos complexos, de alto custo e produzirem após o tratamento, grandes quantidades de lodo (SINGH et al., 2015).

A remoção desses corantes de efluentes é estritamente importante, pois são considerados altamente tóxicos à vida aquática, afetam processos simbióticos, reduzem a capacidade de reoxigenação da água, dificultam a passagem de luz solar, tendo como consequência a redução da atividade de fotossíntese. Diante dessa situação, o processo de adsorção surge como uma boa alternativa para a remoção de corantes de efluentes, em virtude de terem baixo custo operacional, facilidade de operação e alta eficiência.

A adsorção consiste na adesão de moléculas de um fluido (o adsorvato) a uma superfície sólida (o adsorvente). A adesão pode ser física (fisissorção), caracterizada por interações de Van der Waals, ou química (quimissorção), através da qual os sítios ativos do adsorvente são conectados através de ligações químicas com os compostos. Visto que essa concentração de massa do adsorvato ocorre na superfície externa dos sólidos, quanto maior for essa superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO, R. F. et al., 2014). Isso significa que os materiais em que será adsorvida a substância de interesse são geralmente sólidos porosos.

Enquanto ocorre o fenômeno da adsorção, também ocorre simultaneamente o processo de dessorção, onde algumas partículas do adsorvato se desprendem da superfície sólida do adsorvente e retornam à solução. Assim que as velocidades de adsorção e dessorção se igualarem e a partir daí permanecerem constantes, conclui-se que o sistema chegou ao equilíbrio (NASCIMENTO et al., 2014).

Nesse contexto, a contaminação das águas por corantes pode ser minimizada utilizando da adsorção das moléculas de corantes por uma matriz polimérica. Entretanto, filmes de polímeros sintéticos trazem consigo o problema de deixarem resíduos, cujo tempo de decomposição é muito longo (QIN et al., 2016). Para minimizar os impactos ambientais, um dos polímeros com grande potencial de desenvolvimento de materiais biodegradáveis é o amido, cuja estrutura é formada por monômeros de glicose (QIN et al., 2016), sendo capaz de ser metabolizado por microrganismos, e a lignina kraft, um promissor material de proteção UV para substituir os absorventes sintéticos em um compósito devido à sua excelente propriedade de proteção contra raios UV, auxiliando em processos de fotodegradação.

Neste trabalho, será realizado a incorporação de moléculas dos corantes em solução, como o azul de metileno e o alaranjado de metila, por meio da técnica de adsorção utilizando filmes de amido termoplástico (TPS) e um compósito de amido-lignina kraft (TPS-LK). O monitoramento da adsorção e dessorção da concentração de corantes será realizado por espectroscopia de UV-Vis. Propriedades físico-químicas dos filmes quando em contato com água serão obtidas por meio de testes de solubilidade e espessura. Ainda serão utilizadas as técnicas de análise de espectro infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a obtenção de características físicas das amostras.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar a remediação de água contaminada com corantes utilizando filmes de amido termoplástico e lignina kraft para adsorção e dessorção dos corantes.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a formação de filmes bioplásticos de amido termoplástico (TPS) e compósitos de amido termoplástico e lignina kraft (TPS-LK);
- Caracterizar os filmes obtidos por meio de análises espectroscópicas como FTIR e MEV e quanto suas propriedades de espessura e solubilidade;
- Monitorar a adsorção de corantes em ambos os filmes termoplásticos através do acompanhamento das bandas características no UV-Vis;
- Monitorar a dessorção de corantes em ambos os filmes termoplásticos através do acompanhamento das bandas características no UV-Vis;
- Determinar o percentual de remoção dos corantes AM e ALM e a capacidade de adsorção dos filmes de TPS-LK.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

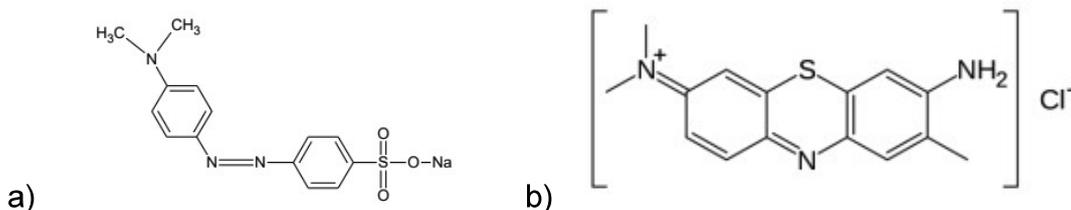
3.1 Corantes

A crescente demanda comercial durante os últimos anos resultou em um aumento da produção e, conseqüentemente, descarte de vários compostos como os corantes em efluentes (FÖRSTNER, 2012). Os corantes sintéticos geralmente são utilizados nas indústrias têxteis, de alimentos e de cosméticos, entre outras (AZAM, K. et. al., 2020). O descarte incorreto desses compostos pode gerar problemas ambientais, principalmente por serem pouco biodegradáveis e altamente tóxicos à vida aquática, inibindo a passagem da luz solar, fator essencial no processo de fotossíntese.

O corante alaranjado de metila ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$), um corante aniônico (-), de massa molar $327,33 \text{ g mol}^{-1}$, solúvel em água quente 2 g L^{-1} , é utilizado no tingimento de fibras celulósicas ou algodão e também usado como indicador de pH de titulações de neutralização (AGUIAR NETO, 1996). O ALM, além de causar problemas ambientais e ser tóxico para a vida aquática, se for ingerido pelo organismo humano pode causar necrose de tecido na epiderme, náuseas e arritmia cardíaca (BA MOHAMMED, B. et al., 2021).

O corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) também utilizado para tingir tecidos, é um corante de difícil degradação e tem um caráter estrutural catiônico (+), de massa molar $319,86 \text{ g mol}^{-1}$ e solubilidade em água de 20 g L^{-1} (TRAMONTIN, 2011; ZHUO et al., 2008). As estruturas dos respectivos corantes citados estão dispostas na Figura 1. Estes corantes, por sua vez, foram escolhidos como moléculas modelos, dentre uma série de corantes utilizados na indústria.

Figura 1: Estrutura molecular dos corantes (a) alaranjado de metila (ALM), (b) azul de metileno (AM).



(Fonte: CABRAL, Ariane, 2019)

3.2 Amido

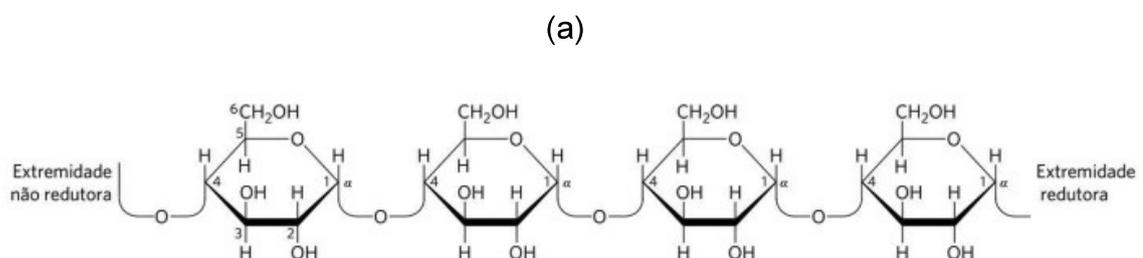
Os polissacarídeos de armazenamento mais importantes são o amido, em células vegetais, e o glicogênio, em células animais. Ambos formam grandes agrupamentos ou grânulos, são de ocorrência intracelular e são essenciais para o metabolismo dos seres vivos (NELSON; COX, 2019). O amido é um dos polímeros mais abundantes na natureza, apresentando baixo custo de produção e fácil obtenção (BAHRAMI; AMIRI; BAGHERI, 2020).

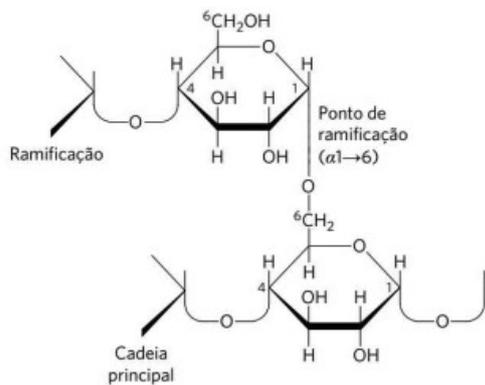
3.2.1 Composição e propriedades

O amido é composto por dois polímeros de glicose: amilose e amilopectina, que correspondem, respectivamente, a cerca de 20 e 80% do amido na maioria das plantas. (MARZZOCO, 2015). A amilose é composta por longas cadeias lineares, não ramificadas, de resíduos de glicose unidos pelos carbonos 1 (configuração α) e 4, ou seja, ligações α -1,4. A amilopectina, a fração primordial, contém cadeias lineares mais curtas que a amilose, contendo ramificações formadas por ligações entre os carbonos 1 e 6, ou seja, ligações α -1,6. (NELSON; COX, 2019).

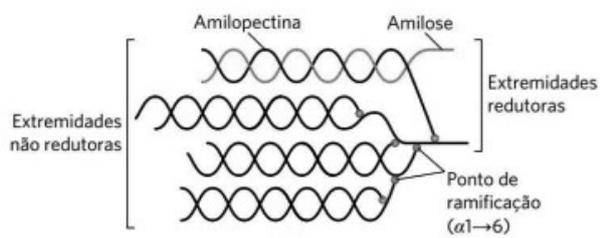
A arquitetura interna do grânulo de amido é caracterizada por fitas de amilopectina que formam estruturas em dupla hélice umas com as outras ou com as fitas de amilose. A figura 2 ilustra a estrutura da amilose, a estrutura da amilopectina e o agrupamento de ambas como o que supostamente ocorre nos grânulos de amido.

Figura 2: (a) Estrutura da amilose. (b) Estrutura da amilopectina. (c) Agrupamento de amilose e amilopectina nos grânulos de amido.





(b)



(c)

(Fonte: Adaptado de NELSON; COX, 2019)

A cristalinidade do grânulo de amido se deve basicamente à molécula de amilopectina. Conforme visto na figura 2, a presença de grupos hidroxila acarreta ao amido uma natureza altamente hidrofílica. As fortes ligações de hidrogênio mantêm as cadeias unidas garantindo insolubilidade do grânulo em água fria. Entretanto, sob aquecimento, a água é incorporada à estrutura, inchando os grânulos até seu rompimento, fazendo com que componentes mais solúveis como a amilose dissociem-se e difundem-se para fora do grânulo. Esse procedimento é denominado de *gelatinização*, em que há transformação do amido granular em pasta viscoelástica. É, portanto, definida como o colapso das ordenações moleculares dentro do grão de amido com mudanças irreversíveis nas propriedades tais como: inchamento do grão, fusão cristalina, solubilização do amido e desenvolvimento de viscosidade (CORRADINI, 2007; VAN SOEST, 1996; DORRER E RUHE, 2006; NOSONOVSKY e BHUSHAN, 2008a; 2008b).

A solubilização de um polímero é um processo físico reversível que não altera a estrutura química na cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2013), sendo um processo lento que ocorre em dois estágios. No primeiro estágio, o polímero sólido em contato com o solvente tende a inchar, por meio da difusão das moléculas do solvente para dentro do polímero, formando um gel inchado. Este estágio não ocorrerá se as estruturas químicas da massa polimérica e do respectivo solvente forem muito distintas (CANEVAROLO, 2013).

No segundo estágio, a entrada de mais solvente leva à desintegração do gel inchado, com a conseqüente formação de uma solução verdadeira. Este estágio

será prejudicado se estiverem presentes, na massa polimérica, cristalinidade, ligações de hidrogênio, ligações cruzadas e as interações polímero/polímero forem maiores que as interações polímero/solvente (CANEVAROLO, 2013).

3.3 Amido termoplástico (TPS)

O amido granular não possui propriedades termoplásticas devido a presença de ligações de hidrogênio em sua estrutura, apresentando alta fragilidade e baixas propriedades mecânicas. Entretanto, quando submetido ao cisalhamento, temperaturas na faixa de 80-180°C e na presença de plastificante, o amido se transforma em um material fundido, caracterizado como amido termoplástico (TPS) ou amido plastificado.

O amido gelatinizado é mais facilmente biodegradável, pois possui cerca de 70% em massa de amilose, a qual possui dois importantes grupos funcionais: os grupos OH, suscetíveis de reação de substituição e a ligação C–O–C, que possibilita a ruptura de cada cadeia e pode sofrer degradação (HUANG et. al., 1990).

No amido TPS as cadeias de amilose e amilopectina se intercalam e a estrutura semicristalina inicial dos grânulos é destruída, formando uma fase contínua (AVÉROUS, 2004). Esse amido TPS possui melhor maleabilidade, melhores propriedades mecânicas – quando comparado com o amido granular – e maior temperatura de transição vítrea (T_g) (temperatura em que o material se transforma em estado vítreo, ou seja, estado emborrachado), possibilitando uma aplicabilidade em diversas áreas.

Dentre os polímeros naturais, o amido é considerado um dos mais promissores para diferentes aplicações devido a sua grande abundância na natureza, desempenho e preço. Embora a maior aplicação do amido seja na indústria alimentícia, existem pesquisas em diversas áreas tais como aplicações em biopolímeros, filmes com propriedades de barreira e filmes comestíveis (AVEROUS et. al., 2001; ANGELLIER et. al., 2006)

3.4 Plastificantes

Os plastificantes são em sua maioria, moléculas relativamente pequenas que são adicionadas aos polímeros de alta massa molecular com a finalidade de amolecê-los, ou abaixar seu ponto de fusão durante o processo, ou fornecer flexibilidade e extensibilidade semelhante a borracha.

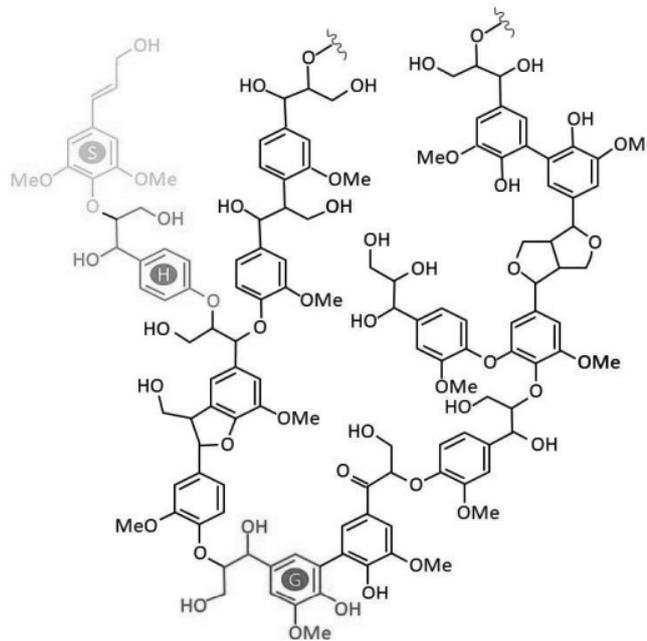
O amido natural apresenta ponto de fusão acima da sua temperatura de degradação, tornando necessário a adição de um plastificante para diminuir a temperatura de fusão para realizar seu processamento. Os plastificantes mais comumente utilizados para o amido são a água e o glicerol (MATHEW e DUFRESNE, 2002).

3.5 Lignina

A lignina é uma macromolécula encontrada nas plantas terrestres, associada à celulose na parede celular, conferindo rigidez, sustentação mecânica e resistência. A lignina é o material aromático renovável mais abundante na Terra e o segundo polímero orgânico mais abundante na natureza, atrás somente da celulose (HATAKKA, 2001).

A lignina atua nas fibras da biomassa lignocelulósica como um “cimento”, devido à adesão entre celulose e lignina (SILVA et al., 2009). A estrutura da lignina não é homogênea, sendo que sua composição varia de acordo com a fonte da biomassa (amorfa), assim como as ligações dos monômeros ocorre de maneira aleatória, é constituída principalmente por unidades aromáticas de álcool paracumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, que compreendem a resíduos de phidroxifenil (H), guaiacil (G) e seringil (S), o que fornece a estrutura tridimensional da lignina, conforme disposto na Figura 3.

Figura 3: Estrutura tridimensional da lignina de Eucalipto, em destaque os principais grupos funcionais e monômeros presentes na molécula.



(Fonte: SILVA, Karoline, 2021)

3.5.1 Métodos de extração da lignina

As propriedades da lignina isolada sujeitam-se ao método empregado, sendo que o sucesso de cada processo depende de fatores como o pH do sistema, a capacidade do solvente e/ou soluto para atuar na fragmentação da lignina, impedir condensação da lignina e a capacidade de dissolver a lignina (WANG et al., 2020).

A lignina não está prontamente disponível na natureza, sendo necessário processos físicos e/ou químicos e bioquímicos de extração para sua obtenção, a qual é extraída da biomassa lignocelulósica. As técnicas de deslignificação atuais geram ligninas dos tipos lignossulfonato, refrigerante (soda), organossolve e kraft.

3.5.2 Processo Kraft

Cerca de 90% da capacidade global de produção de lignina é realizada por meio do processo Kraft. Neste procedimento utiliza-se uma mistura de dois agentes químicos, o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S) aquecidos em torno de 150-180°C (WANG et al., 2020). Ajusta-se o pH em torno de 13 a 14, entretanto há diminuição gradual desse pH ao longo da digestão como resultado da liberação de ácidos orgânicos da hemicelulose e da lignina (AZADI et al., 2013).

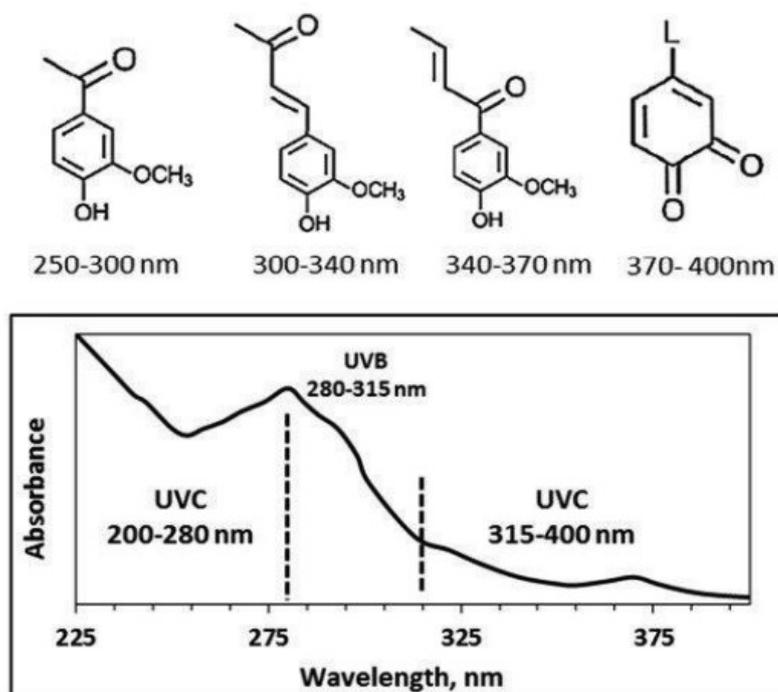
Segundo Han et al. 2018, devido ao processo de polpação, a estrutura química da LK sofre grande alteração em relação à nativa, onde a quebra das ligações beta-arila gera maiores quantidades de hidroxilas fenólicas, enquanto as ligações C–C condensadas aumentam.

Através da acidificação e precipitação do licor negro, a lignina será isolada e despolimerizada. Nesse método é adicionado ácido sulfúrico (H_2SO_4) para diminuir o pH do meio e precipitar a lignina. Obtém-se como resultado, a dissolução da lignina e a liberação das fibras que resultam na celulose marrom que passará por secagem e filtração (KOMURA, 2015). A lignina isolada no processo Kraft raramente será utilizada na produção de materiais ou químicos, destinando-se principalmente à geração de energia nas próprias fábricas de celulose (WANG et al., 2020).

3.5.3 Propriedades e aplicações multifuncionais da lignina

É válido ressaltar que a lignina tem a capacidade de absorver a radiação UV, onde a presença de grupos funcionais insaturados (carbonil, anéis aromáticos e ligações duplas C=C) e grupamentos funcionais cromóforos (quinonas e fenóis), conseguem absorver a luz visível. Tal característica confere a lignina coloração marrom ao preto, que reduz a transparência do produto (SADEGHIFAR; RAGAUSKAS, 2020). Um espectro de absorção de luz de lignina na faixa de luz UV, e diferentes grupos de cromóforos com suas absorções de comprimento de onda estão na Figura 4.

Figura 4: Grupos cromóforos presentes na estrutura da lignina e seus espectros de absorção no UV.



(Fonte: SADEGHIFAR et al., 2020)

A lignina já foi adicionada em vários polímeros, seja biodegradável ou não. Porém, a definição do material resultante ainda não é muito clara na literatura, onde alguns autores se referem como blendas, compósito ou aditivo (KUN, 2017). As interações entre dois ou mais componentes desempenham um papel crucial na determinação das propriedades da mistura entre polímero/polímero. Para os compósitos, normalmente as cargas são adicionadas a matriz como segundo componente, onde sua energia superficial irá influenciar diretamente na adesão e espessura da interface polímero/carga (KUN; PUKÁNSZKY, 2017b; SEN; PATIL; ARGYROPOULOS, 2015a). Dessa forma, a lignina torna-se um aditivo promissor para aplicação sustentável, gerando produtos de maior valor agregado nos mais diversos segmentos.

Um grande desafio atualmente na aplicação da lignina é a incompatibilidade entre a matriz hidrofílica de biopolímeros com a lignina hidrofóbica (PARIT et al., 2018). A adição de lignina em pó, tende a formar aglomerados, que prejudicam o desempenho mecânico dos filmes (MUNTEANU; VASILE, 2020). Shankar et al. (2015), relataram uma melhoria na resistência à tração para filmes de ágar com até

3% de lignina. Acima dessa concentração, foi observada a formação de aglomerações, o que favorece a transferência desigual da tensão na superfície do filme, diminuindo seu desempenho de resistência à tração.

Essa aglomeração, se deve principalmente a abundância de grupos funcionais presente na lignina – conforme visto na Figura 3 – que provoca uma forte interação entre as moléculas (KUN; PUKÁNSZKY, 2017b). Segundo Yang et al. (2019) a lignina tende a se agregar devido ao empilhamento π - π da ligação de hidrogênio, anéis aromáticos e atrações de Van der Waals entre as cadeias poliméricas, o que influencia diretamente na determinação da estrutura e propriedades das misturas biopolímero/lignina formadas (YANG; CHING; CHUAH, 2019; FREITAS, A. et. al 2021).

3.6 Adsorção

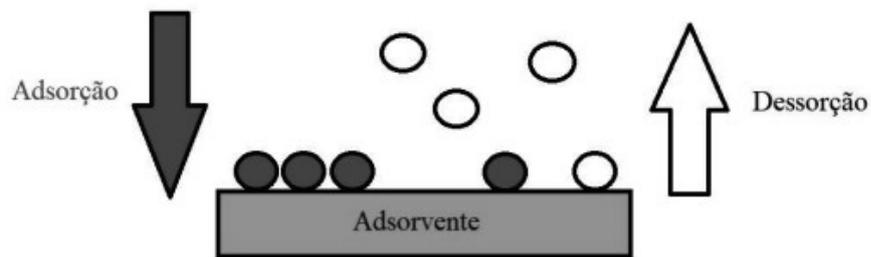
3.6.1 Teoria da adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. A espécie química a ser adsorvida é chamada de adsorvato ou adsorbato, enquanto a superfície sólida em que ocorre o processo de transferência de massa é chamada de adsorvente ou adsorbente. Quando o adsorvente é adicionado no meio contendo o adsorvato, este fluirá para a superfície sólida do adsorvente até que o equilíbrio seja estabelecido, ou seja, até que a concentração da fase líquida permaneça constante.

A adsorção é considerada um fenômeno complexo, e é dependente da superfície e natureza do adsorvente, adsorbato, suas interações, e condições da solução (SUZUKI, 1990). Visto que essa concentração ocorre na superfície externa dos sólidos, quanto maior for essa superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO, R. F. et al., 2014).

O fenômeno de adsorção ocorre simultaneamente ao processo de dessorção, em que algumas partículas do adsorvato se desprendem da superfície sólida do adsorvente e retornam à solução. Se o corante adsorvido no adsorvente for dessorvido por água, provavelmente a ligação corante no adsorvente terá ocorrido por ligações fracas. A figura 5 ilustra os processos de adsorção e dessorção.

Figura 5: Representação dos processos de adsorção e dessorção na superfície de um sólido adsorvente.



(Fonte: BUZATO, Gabriel, 2022)

O percentual de retenção do corante e a capacidade de adsorção do biossorvente (mg g^{-1}) – é a relação entre a quantidade que é adsorvida de uma determinada espécie química, por unidade de massa do adsorvente – foram calculados por meio das Equações 1 e 2, onde C_i e C_f correspondem às concentrações (mg L^{-1}) iniciais e finais, respectivamente, V é o volume da solução corante (L) e m é a massa de biossorvente (g).

$$\% \text{Remoção} = \left(1 - \frac{C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (2)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Soluções e reagentes

O amido utilizado foi o AMIDEX 3001 (Lote: 70335), fornecido pela DAXIA. A lignina utilizada foi extraída do *Eucalyptus urograndis* através do processo kraft, na produção de celulose e papel, fornecida pela empresa Suzano localizada no estado de São Paulo-Brasil e cedida pela Dra. Jéssica Rodrigues.

Os demais reagentes utilizados foram glicerina P.A (glicerol) fornecido por Anidrol Produtos para laboratório, Dimetilsulfóxido P.A (DMSO) fornecido por Labsynth, Alaranjado de metila fornecido por LAC (Produtos laboratoriais) e Azul de metileno fornecido por Sigma-Aldrich.

4.2 Preparo dos filmes de amido termoplástico e lignina (TPS-LK)

Os filmes de TPS e TPS-LK foram preparados segundo a técnica de *casting* (YANG; PAULSON, 2000), que consiste na desidratação da solução filmogênica (SF) aplicada sobre placas de Petri. Para confecção dos filmes de amido utilizou-se como base o amido termoplástico (já previamente pronto com amido granular e glicerina como plastificante) e dimetilsulfóxido (DMSO), que atua como agente aglutinador. Para os filmes de amido TPS-LK utilizou-se 4% de lignina – extraída do *Eucalyptus urograndis*, conforme citado anteriormente – e DMSO. Os filmes foram preparados de acordo com (FREITAS, A. et. al, 2021).

As soluções filmogênicas foram preparadas em constante agitação e sob temperatura de 80°C, a temperatura manteve-se por aproximadamente 10 minutos a fim de obter a gelatinização dos materiais. Obteve-se um filme com cerca de 25 g que foi moldado em placa de petri e mantido em estufa a 40°C por 48 horas e em seguida a 80°C por 8 horas para secagem.

Os filmes foram feitos em triplicata e após o tempo de secagem foram prensados para compressão do substrato a 2.0 toneladas por 5 minutos e recortados em pequenos retângulos. A Figura 6 ilustra o esquema de etapas do preparo dos filmes.

Figura 6: Esquema de etapas do preparo dos filmes de TPS e TPS-LK.



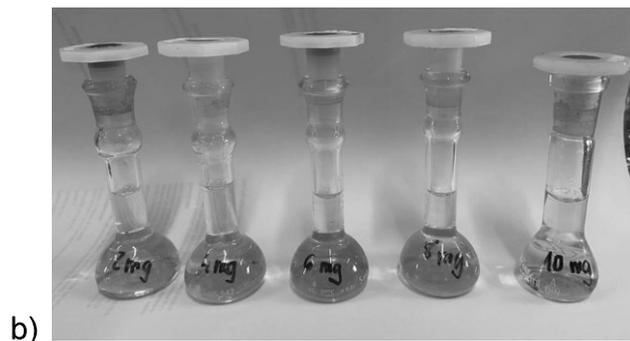
(Fonte: FRANCO, Rafael, 2022)

4.3 Preparo das soluções de corantes

Para análises de adsorção e dessorção dos corantes, preparou-se soluções de alaranjado de metila (ALM), massa molar 327,33 g/mol, nas concentrações 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹ e de azul de metileno (AM), massa molar 319,86 g/mol, também nas concentrações 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹, ambos utilizando água deionizada. Pode-se observar na Figura 7, que as soluções mais diluídas apresentaram coloração mais clara, como é de se esperar.

Figura 7: Soluções de azul de metileno (a) e alaranjado de metila (b) nas variadas concentrações.





(Fonte: Própria autora)

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1 Espessura

A avaliação de espessura dos filmes foi realizada utilizando um paquímetro digital, de marca Starrett, modelo N° 799a-6/150, de 0 – 150 mm, com incerteza de $\pm 0,005$ mm. As medidas de espessura foram realizadas a partir de três leituras de áreas distintas do filme, escolhidas com a maior dispersão possível e expressas em milímetros (mm). As médias e seus respectivos desvio padrão foram calculadas para obter a espessura média dos filmes.

4.4.2 Solubilidade

O teste de solubilidade das amostras em água foi realizado a partir do descrito em (FRANCO, 2022). Foram cortados e pesados 2 filmes de cada um, TPS e LK. Cada uma das amostras foi imersa em um béquer de 100 mL ± 5 mL com 50 mL ± 5 mL de água deionizada e mantida por 24 horas a temperatura ambiente.

Os filmes foram retirados da água e secos em temperatura ambiente por 3 horas. Depois, foram pesados novamente para determinar a massa que não foi solubilizada em água. Para calcular a porcentagem de material solubilizado foi utilizada a equação 1:

$$\%MS = \frac{(MI - MS)}{MI} \cdot 100\% \quad (3)$$

Sendo %MS a porcentagem de material seco solubilizado, MI a massa inicial da amostra (em gramas) e MS a massa da amostra seca após a solubilização (em gramas).

4.4.3 Espectroscopia de infravermelho

O espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Nicolet Summit FTIR 200), localizado no laboratório FINEP 1, Laboratório de Materiais Nanoestruturados na UFSCar (Sorocaba/SP- Brasil), foi utilizado para caracterizar qualitativamente os grupos funcionais presentes nas amostras, assim como os corantes utilizados. Para a caracterização geral de ambas as análises foram feitas no modo ATR à temperatura ambiente. Os estudos foram feitos utilizando 126 varreduras, resolução nominal de $4,0\text{ cm}^{-1}$, na faixa do espectro de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em microscópio TM 3000 Hitachi que opera sob vácuo de pressão variável, localizado no Laboratório de Materiais Lignocelulósicos na UFSCar (Sorocaba/SP-Brasil) com aceleração de 15 kV e ampliação de x50 e x80 da superfície, trabalhando com detector de elétrons retroespalhados (BSE). As superfícies dos filmes foram analisadas previamente, em seguida as superfícies após a adsorção dos corantes e finalmente após a dessorção dos corantes.

4.4.5 Espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis)

O espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific, Genesys), localizado no laboratório FINEP 1 da UFSCar (Sorocaba/SP – Brasil), foi utilizado para verificar a influência do tempo de contato no comportamento de absorção dos corantes pelos filmes produzidos.

A cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm, contendo uma alíquota da solução de ALM em uma das concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L^{-1} foi colocada no espectrofotômetro e espectros de absorção foram obtidos no intervalo de 800-400 nm. O comprimento de onda de absorção máxima é de 465 nm em pH neutro ($\sim 7,0$) e 470 nm para pH ácido ($\sim 1,5$) para o ALM (ZHANG; FANG, 2006; SILVA, 2020).

O mesmo processo foi feito para o azul de metileno, com o intervalo de 450 e 700 nm e absorção máxima entre 598 nm a 659 nm (QUIRK, 2015). Todos os ensaios foram feitos em triplicata para que no tratamento dos dados pudessem ser obtidos a média e o desvio padrão.

4.4.6 Construção da curva de calibração TPS e TPS-LK em UV-Vis

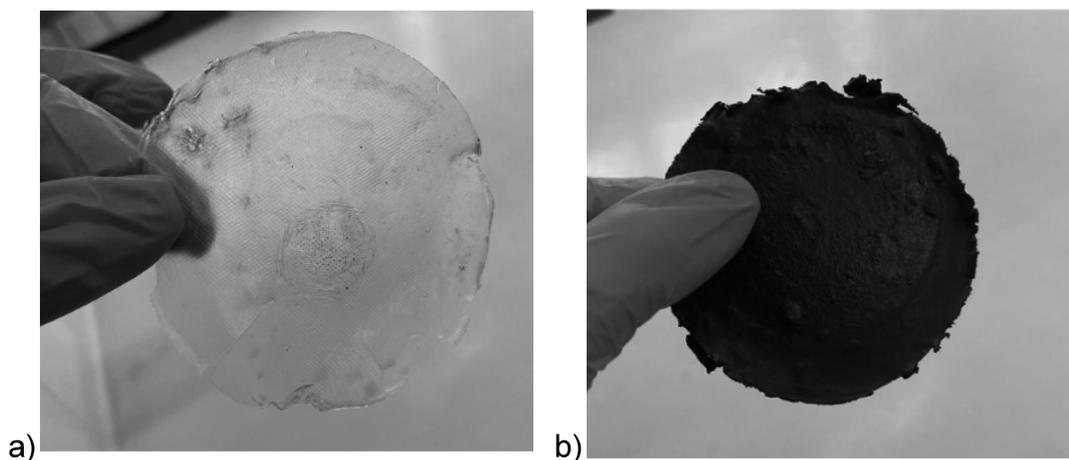
A adsorção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila pelos filmes de amido TPS e TPS-LK foi monitorada em análises de triplicata e temperatura ambiente por UV-Vis, localizado no FINEP 1, Laboratório de Materiais Nanoestruturados na UFSCar (Sorocaba/SP- Brasil). As curvas de calibração são calculadas através da absorbância para soluções dos corantes e por meio dos resultados é realizado o acompanhamento, pela lei de Lambert-Beer, da adsorção dos filmes nas diferentes concentrações das soluções de corantes.

5. RESULTADOS

5.1 Preparo dos filmes

Os filmes de amido termoplástico (TPS), como observado na Figura 8, com as propriedades convencionais já observadas por (SENNÁ et al., 2015) e (LUCHESE et al., 2015), apresentaram alta maleabilidade, aparência brilhante e cheiro característico proveniente do agente químico presente na composição dimetilsulfóxido (DMSO). Já os filmes de amido TPS-LK, como também observado na Figura 8, possuíam coloração preta e aparência homogênea, cheiro característico, alta maleabilidade, mas se mostraram mais resistentes a desgrudar das placas de Petri e mais quebradiços quando comparados aos filmes controle de TPS. Esses filmes foram previamente caracterizados por (FREITAS, A. et. al, 2021).

Figura 8: Filmes TPS (a) e TPS-LK (b).



(Fonte: Própria autora)

5.2 Espessura

Analisar a espessura dos biofilmes se faz necessária para validar as comparações deles, nos testes subsequentes. Para tanto, três medidas de diferentes partes de cada filme foram realizadas e uma média entre elas foi calculada, juntamente com seus desvios padrões, em uma análise triplicata.

Tabela 1: Espessura dos filmes TPS e TPS-LK.

Biofilme	Espessura (mm)
TPS	0,247 ± 0,023
TPS-LK	0,317 ± 0,023

(Fonte: Própria autora)

Nota-se que a adição da LK ao biofilme de TPS garante um relativo aumento na espessura dos filmes, tornando-os mais espessos, porém mais quebradiços.

Após o processo de adsorção dos corantes, realizou-se novamente a medição da espessura dos filmes a fim de analisar a influência do depósito de partículas dos corantes no adsorvente. Entretanto, essa análise somente foi possível para os filmes de TPS, visto que os filmes de TPS-LK ficaram rígidos e quebradiços após contato com a água e posterior secagem, e acabaram quebrando ao serem pressionados pelo paquímetro ao determinar sua espessura.

Tabela 2: Espessura dos filmes produzidos (TPS) após adsorção e dessorção.

Biofilme	Corante	Espessura (mm)
TPS após adsorção	ALM	0,287 ± 0,018
	AM	0,293 ± 0,025
TPS após dessorção	ALM	0,277 ± 0,007
	AM	0,220 ± 0,022

(Fonte: Própria autora)

Após a adsorção, nota-se um típico aumento na espessura dos filmes, isso se dá devido ao depósito das partículas do corante na matriz polimérica. Em seguida, após a dessorção, nota-se diminuição novamente na espessura dos filmes, visto que essas partículas são em grande parte depositadas novamente na solução.

5.3 Solubilidade

Por meio da equação 1, calculou-se a porcentagem de filme solubilizada para cada uma das amostras analisadas. Os dados referentes a esse teste estão relacionados na Tabela 3.

Tabela 3: Massa solubilizada (em porcentagem) das amostras de filme TPS.

Biofilme	Porcentagem solubilizada (%)
TPS 1	11,7%
TPS 2	9,5%

(Fonte: Própria autora)

O método aplicado para determinação da porcentagem de filme solubilizado não foi eficiente para os filmes de TPS-LK, visto que, decorrido às 24 horas, os filmes de TPS-LK apresentavam grande fragilidade, se despedaçando na água e apresentando um erro de processo relativamente grande. Dessa forma, a discussão quanto à solubilidade será mais aprofundada somente para os filmes de TPS.

Sabe-se que no amido TPS, a glicerina que atua como plastificante, interage com a estrutura do amido de forma a aumentar o espaço entre suas estruturas poliméricas, facilitando a migração destas para o meio aquoso (MATTA et al., 2011), ou seja, aumentando assim sua solubilidade.

A interação do amido com a água é influenciada pela proporção amilose/amilopectina, como foi relatado por (SINGH; SINGH, 2003), justamente com características como a distribuição de massa molecular e conformação de suas moléculas. É válido ressaltar que a absorção de água pelo amido na caracterização por solubilidade é considerada mínima, visto que a plastificação do amido dificulta esse processo.

5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

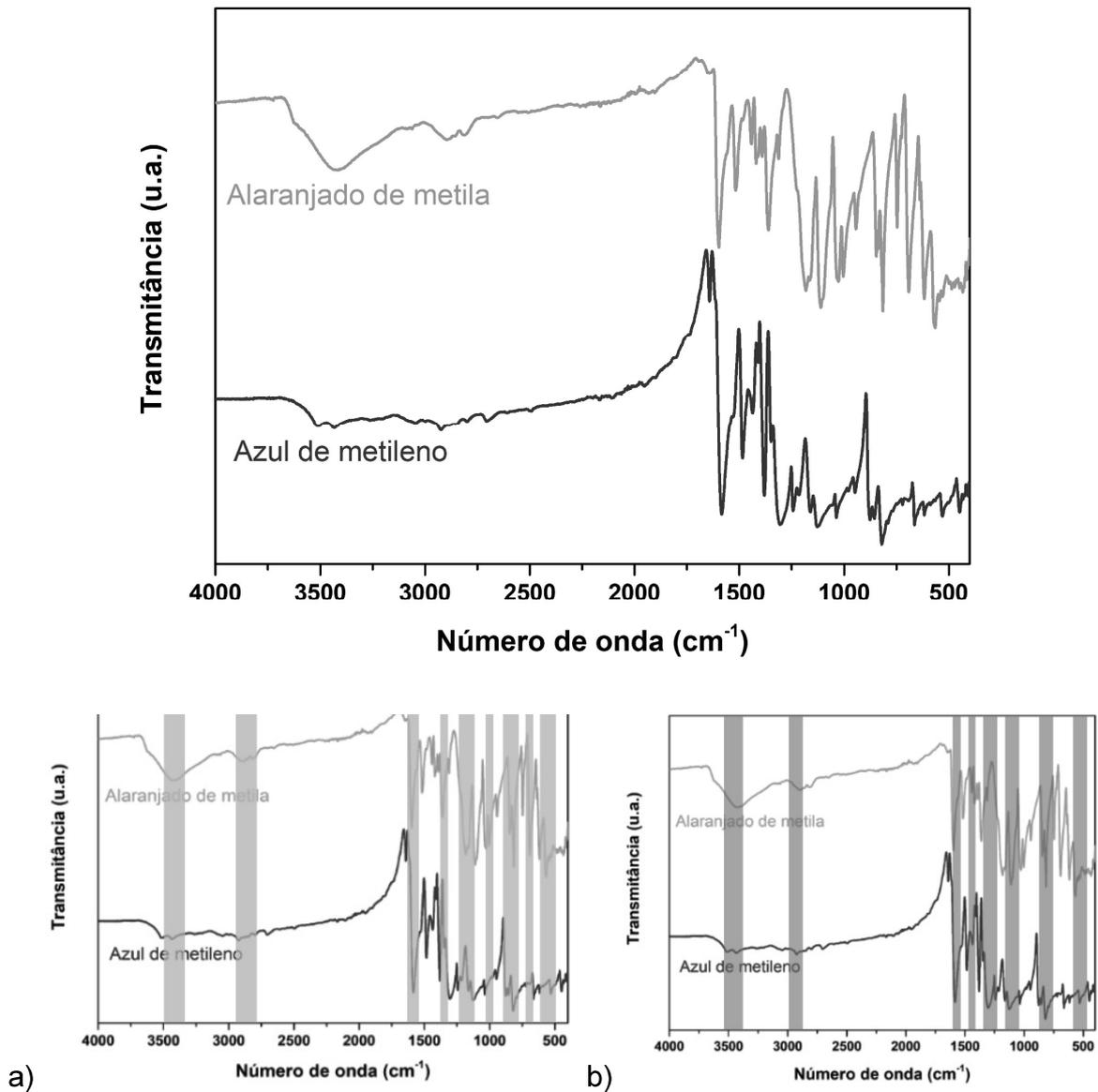
Na análise de infravermelho, o grau de interação entre duas substâncias é medido pelas eventuais mudanças na frequência em que aparecem os principais picos de absorção ou mudanças na amplitude da banda (NÚÑEZ-FLORES et al., 2013).

A fim de obter conclusões sobre a composição química dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, foi realizada a leitura dos espectros de FTIR dos corantes sólidos no modo ATR (Refletância Total Atenuada), conforme disposto na Figura 9.

Em todos os espectros, as bandas características mais significativas do corante ALM foram observados em 2900 cm^{-1} para vibrações de alongamento $-\text{CH}_3$ assimétricas, $\text{C}=\text{C}$ do grupo aromático com banda em torno de 1600 cm^{-1} representando a flexão $\text{C}-\text{H}$ de anéis aromáticos, ligações $\text{C}-\text{C}$ em 1500 cm^{-1} . Bandas em $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, 939 cm^{-1} e 690 cm^{-1} para vibrações de estiramento $-\text{C}-\text{H}$ do anel de benzeno e uma banda em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ para vibrações de estiramento $-\text{C}-\text{H}$ no anel de benzeno dissustituído; isso confirma a natureza aromática do corante. Bandas em 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} para vibrações de alongamento $-\text{N}=\text{N}-$ e bandas em $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ e 1100 cm^{-1} para alongamento $-\text{C}-\text{N}$ confirmam a natureza do corante. A banda em 1100 cm^{-1} correspondendo às vibrações de estiramento $-\text{S}=\text{O}$ confirmam a natureza sulfônica do ALM (SOLOMONS, FRYHLE & SNYDER, 2018).

Quanto ao espectro de FTIR para o corante AM observa-se muitos grupos semelhantes, conforme visto em sua estrutura, na Figura 1. Foram observados em 2900 cm^{-1} para vibrações de alongamento $-\text{CH}_3$ assimétricas, $\text{C}=\text{C}$ do grupo aromático com banda em torno de 1600 cm^{-1} , $\text{CH}=\text{N}$ em 1600 cm^{-1} , estiramento de $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2$ estendendo-se de 1400 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , confirmando a natureza do corante.

Figura 9: Espectros de FTIR para os corantes sólidos AM e ALM e identificação das bandas características (a) no ALM e (b) no AM, obtidos no modo ATR.

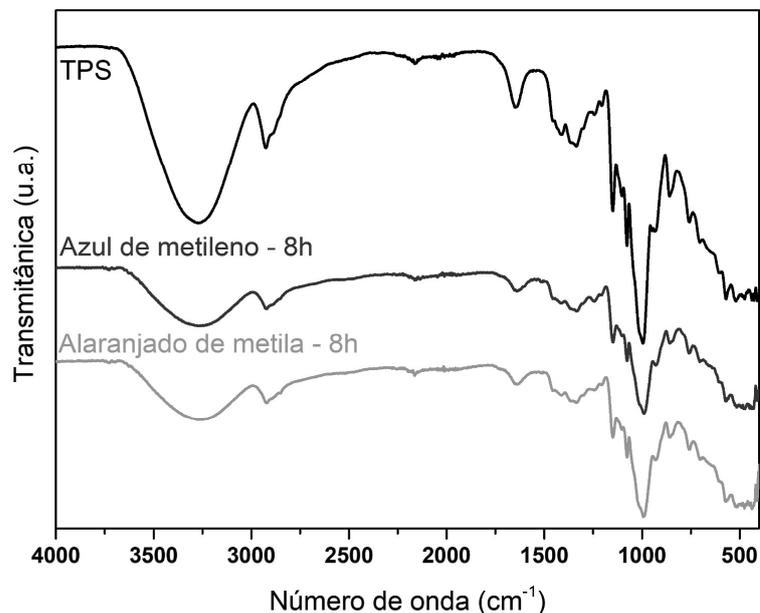


(Fonte: Própria autora)

As curvas observadas na figura 9 são um tanto quanto semelhantes, com mesma absorção em alguns comprimentos de onda, mesmo se tratando de dois componentes químicos diferentes, mas com algumas ligações iguais, conforme visto na Figura 1.

A Figura 10 ilustra os espectros obtidos para as amostras de filme TPS em solução de azul de metileno e alaranjado de metila a 10 mg L^{-1} por 8 h.

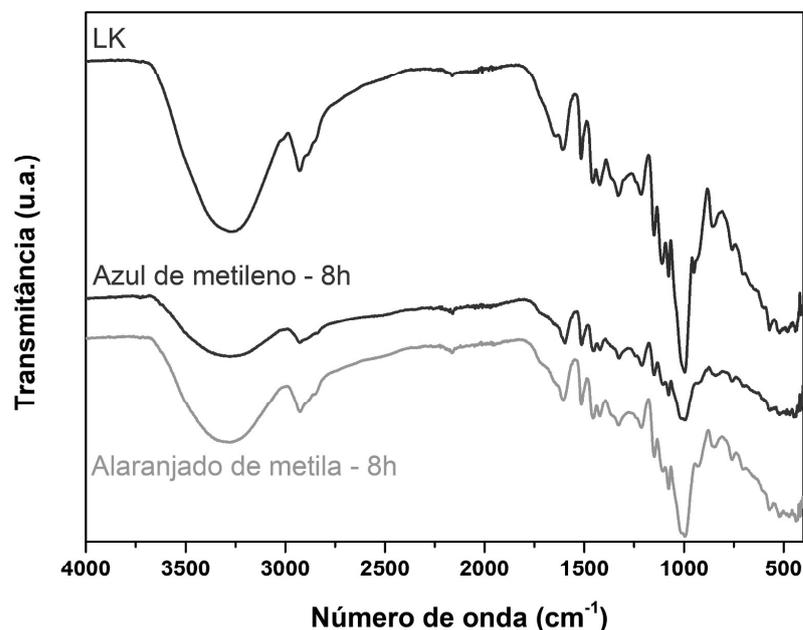
Figura 10: Espectros de FTIR para o filme de TPS, após adsorção em solução de azul de metileno e alaranjado de metila a 10 mg L^{-1} por 8 h, obtidos no modo ATR.



(Fonte: Própria autora)

É possível notar uma banda de absorção em $3100\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ atribuídos às vibrações de estiramento O–H e em 1020 cm^{-1} correspondentes à ligação glicosídica C–O. Foi relatado por (VAN et al., 1995) que as bandas com alcance entre 1000 e 1050 cm^{-1} também se relacionam com as estruturas cristalinas de amilose que podem estar presentes nos filmes de amido, pois, apesar de considerado amorfo, o amido possui algumas estruturas cristalinas. Estas estruturas, inclusive, são afetadas pela presença de glicerina, para torná-lo plastificado, como já foi relatado por (YANG et al., 2010).

Figura 11: Espectros de FTIR para o filme de TPS-LK, após adsorção em solução de azul de metileno e alaranjado de metila a 10 mg L^{-1} por 8 h, obtidos no modo ATR.



(Fonte: Própria autora)

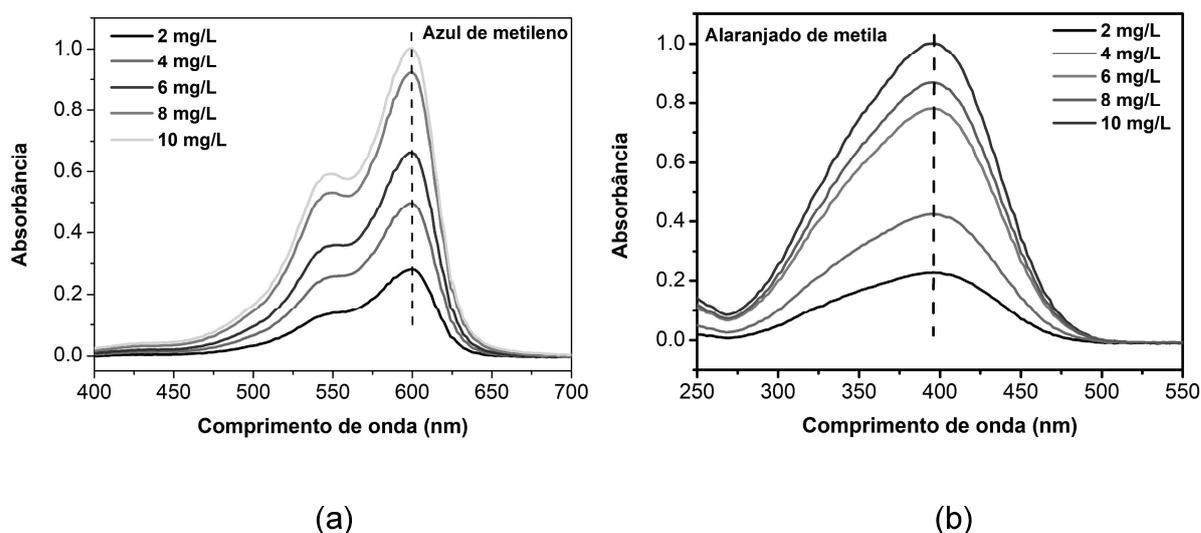
Pelos espectros da Figura 11, a adição de lignina não influenciou no deslocamento significativo das bandas e os espectros apresentaram bandas semelhantes, quando comparados ao espectro do filme controle de TPS, na Figura 10. Tais resultados podem ser devido à baixa concentração de lignina como bioaditivo, onde as bandas referentes a lignina ficaram sobrepostas as bandas do amido (KUN; PUKÁNSZKY, 2017a).

Observou-se modificações na região de 3300 cm^{-1} , referentes às vibrações características dos grupos hidroxilas. Foi verificado um aumento significativo no pico em 2938 cm^{-1} e 2869 cm^{-1} . Segundo JIN et al. (2011) essa região refere-se às vibrações de alongamento normalmente atribuídas às ligações C–H alifáticos dos grupos metil e metileno. O espectro da lignina precipitada mostra bandas em 1600 , 1500 e 1400 cm^{-1} os quais são atribuídos às vibrações do esqueleto aromático e bandas de absorção de C–O em grupos hidroxílicos fenólicos em $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, confirmando a natureza do composto.

5.5 Análises das absorbâncias por espectroscopia na região do UV-Vis e construção das curvas de calibração

Os espectros de absorção obtidos na região do visível (400 a 800 nm) para os corantes, ALM e AM, são mostrados na Figura 12. Conforme já relatado no referencial teórico, os comprimentos de onda máximos absorção são 465 nm e 598-660 nm para os corantes ALM e AM, respectivamente.

Figura 12: Espectros de absorção na região do UV-vis para os corantes (a) AM e (b) ALM em diferentes concentrações.

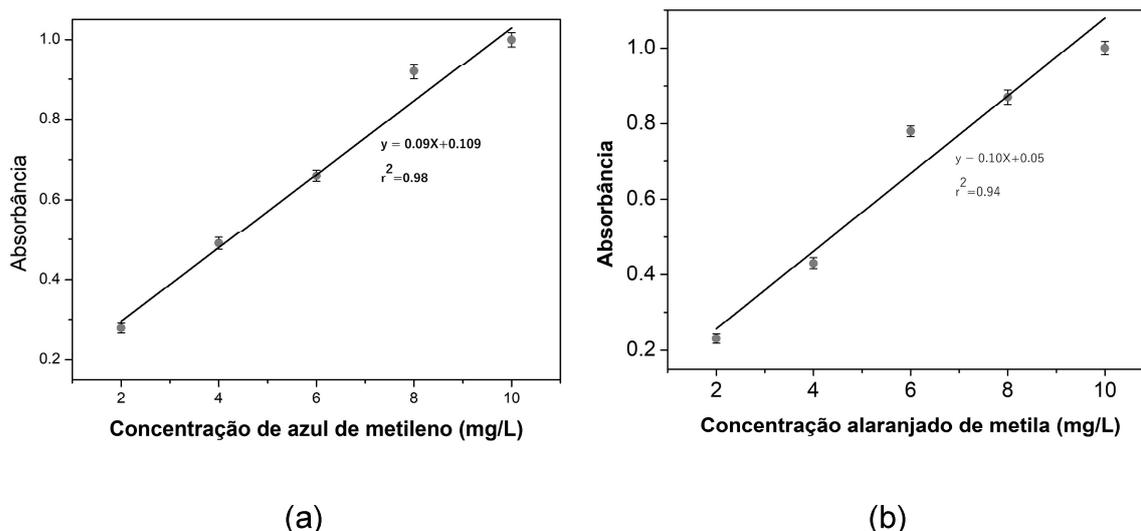


(Fonte: Própria autora)

Observando os resultados obtidos na Figura 12 é possível perceber que o AM absorve na faixa de comprimento de onda de 600 nm e o ALM em torno de 400 nm e que em ambos os casos a intensidade de absorbância é maior conforme aumenta a concentração da solução do corante.

Com os valores obtidos de comprimento de onda máximo foi possível construir as curvas de calibração para cada corante nas determinadas concentrações. As curvas de calibração com ajuste linear obtidos para as diluições estão na Figura 13.

Figura 13: Curvas de calibração para as diluições dos corantes AM (a) e ALM (b).



(Fonte: Própria autora)

Percebe-se pelas equações das retas obtidas, que os valores dos índices de correlação (R^2) foram acima de 0,9 nas duas curvas analíticas obtidas. Este valor pode variar de -1 a 1 e quanto mais perto ele está de 1, mais perfeita é a linearização dos pontos do gráfico, indicando maior acurácia das curvas obtidas e dos dados das amostras que serão analisadas por UV-vis.

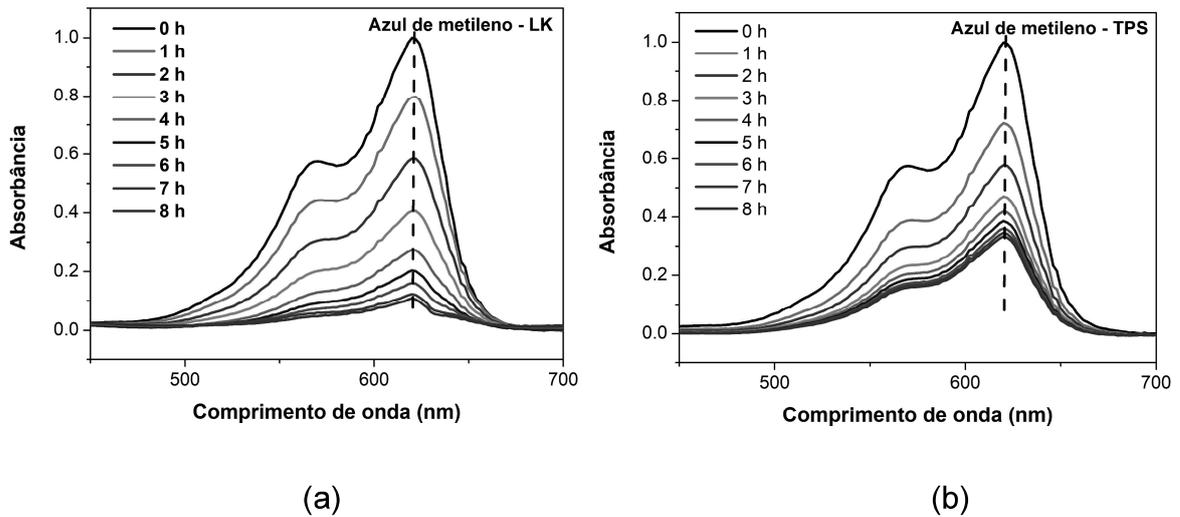
Os valores dos índices de correlação (R^2) obtidos foram 0,98 e 0,94, ou seja, nos dois casos tem-se correlação entre os dados experimentais e a modelagem teórica (*fitting*) de cerca de 94-98%, correlação aceitável para o sistema estudado.

5.6 Estudo das remediações dos corantes em água por UV-Vis

5.6.1 Adsorção do AM por TPS-LK e TPS

A Figura 14 visa analisar o fenômeno de adsorção de AM pelos filmes de TPS-LK e TPS, respectivamente, para a concentração de 10 mg L^{-1} da solução em análises com intervalo de 1 h entre as varreduras.

Figura 14: Espectros de absorção obtidos a partir do filme de (a) TPS-LK e (b) TPS em solução de AM analisando adsorção por até 8 h.

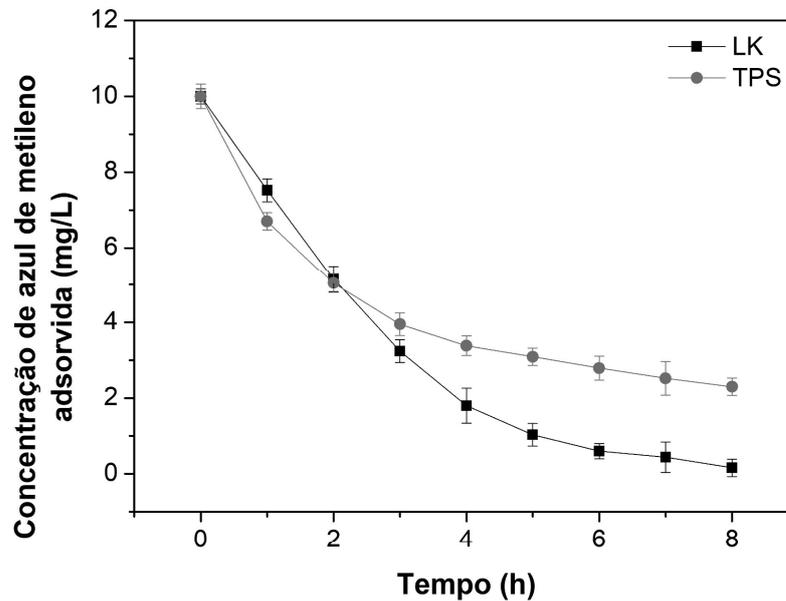


(Fonte: Própria autora)

Os gráficos da Figura 14 mostram que há absorção máxima em torno de 630 nm correspondente ao grupo cromóforo do corante AM (ligação dimetilamino), como condiz com o referencial teórico (QUINRK et al. 2015) que afirma uma absorção máxima na faixa de 598 nm a 670 nm.

Diante disso, é possível traçar um gráfico da concentração de AM em função do tempo para a adsorção das partículas de corante por TPS-LK e TPS. Conforme se pode ver na Figura 15, no início do processo de adsorção, a concentração do corante é máxima (10 mg L^{-1}), mas com o passar do tempo essas partículas da solução vão sendo adsorvidas pelo filme e sua concentração no sistema vai diminuindo até que atinja a capacidade máxima de adsorção do biofilme. Isso pode ser expresso por meio de um gráfico que relaciona o tempo transcorrido e a concentração do adsorvato.

Figura 15: Concentração do corante AM em função do tempo de adsorção pelos filmes de TPS-LK e TPS.



(Fonte: Própria autora)

Diante dos resultados dispostos na Figura 15, calculou-se a capacidade de bioadsorção dos bioadsorventes com o corante AM, assim como o percentual de retenção do corante, adotando uma massa média do adsorvente do TPS de $0,050 \text{ g} \pm 0,003$ e TPS-LK de $0,054 \text{ g} \pm 0,002$. Utilizando as Equações 1 e 2 obteve-se os resultados conforme a Tabela 4.

Tabela 4: Capacidade de adsorção dos filmes e percentual de retenção para o corante AM.

Bioadsorvente	Capacidade de adsorção (mg.g^{-1})	%Remoção
TPS	140,00	~70%
TPS-LK	175,92	~95%

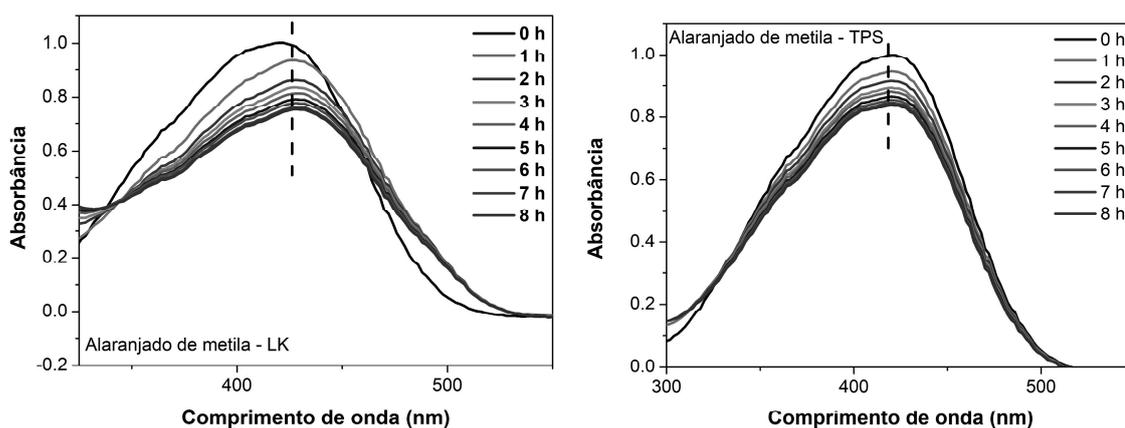
(Fonte: Própria autora)

Os filmes de TPS-LK foram muito eficientes na remoção de AM, com um percentual de remoção de aproximadamente 95% e capacidade de adsorção de $175,92 \text{ mg g}^{-1}$, superior ao filme controle de TPS.

5.6.2 Adsorção de ALM por TPS-LK e TPS

A Figura 16 visa analisar o fenômeno de adsorção de ALM pelos filmes de TPS-LK e TPS, respectivamente, para a concentração de 10 mg L^{-1} da solução em análises com intervalo de 1 h entre as varreduras.

Figura 16: Espectros de absorção obtidos a partir do filme de (a) TPS-LK e (b) TPS em solução de ALM analisando adsorção por até 8 h.

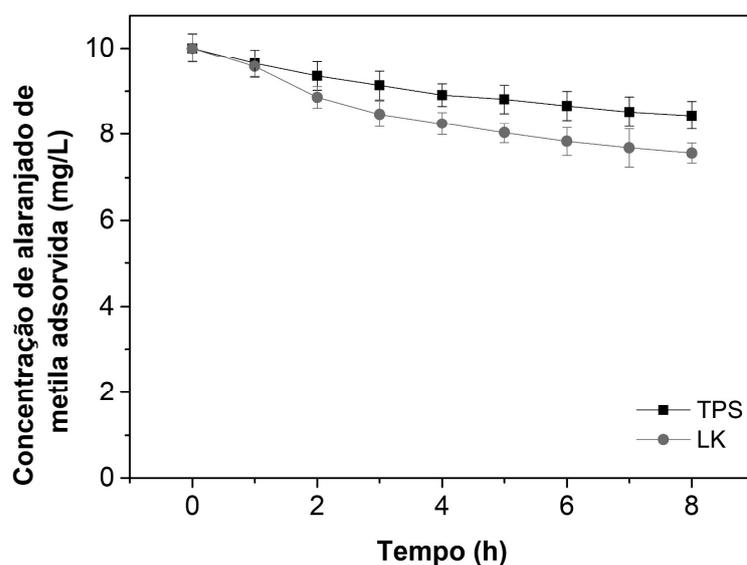


(Fonte: Própria autora)

As curvas da Figura 16 mostram que há absorção máxima em torno de 430 nm, resultado aproximado do referenciado por (ZHANG; FANG, 2006) e (SILVA, 2020) para a absorção do ALM. A absorção de luz pela amostra diminui ao decorrer do tempo de análise (8 h), a absorção da luz no comprimento de onda máximo é menor nas soluções com filmes de TPS-LK do que dos filmes controle de TPS, isso mostra que os filmes de TPS-LK já haviam adsorvido maior quantidade de partículas de ALM quando a solução foi analisada no UV-vis.

Diante disso, é possível traçar um gráfico da concentração de alaranjado de metila em função do tempo para a adsorção das partículas de corante por TPS-LK e TPS. Conforme se pode ver na Figura 17, no início do processo de adsorção, a concentração do corante é máxima (10 mg L^{-1}), mas com o passar do tempo essas partículas da solução vão sendo adsorvidas pelo filme e sua concentração no sistema vai diminuindo até que atinja a capacidade máxima de adsorção do biofilme. Isso pode ser expresso por meio de um gráfico que relaciona o tempo transcorrido e a concentração do adsorvato.

Figura 17: Concentração do corante ALM em função do tempo de adsorção pelos filmes de TPS-LK e TPS.



(Fonte: Própria autora)

Diante dos dados, calculou-se a capacidade de biossorção dos biossorventes com o corante alaranjado de metila, assim como o percentual de retenção do corante, adotando uma massa média do adsorvente do TPS de $0,050 \text{ g} \pm 0,003$ e TPS-LK de $0,054 \text{ g} \pm 0,002$. Utilizando as equações 1 e 2 obteve-se a Tabela 5.

Tabela 5: Capacidade de adsorção dos filmes e percentual de retenção para o corante ALM.

Biossorvente	Capacidade de adsorção (mg.g^{-1})	%Remoção
TPS	30,00	~15%
TPS-LK	40,74	~22%

(Fonte: Própria autora)

Ao comparar os gráficos da Figura 15 e 17, onde analisa-se a concentração de corante em função do tempo de adsorção para o AM e ALM, nota-se que os filmes foram capazes de adsorver mais AM do que ALM. No final do experimento de 8h, a concentração de AM era próximo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (TPS-LK) e próximo de 3 mg L^{-1}

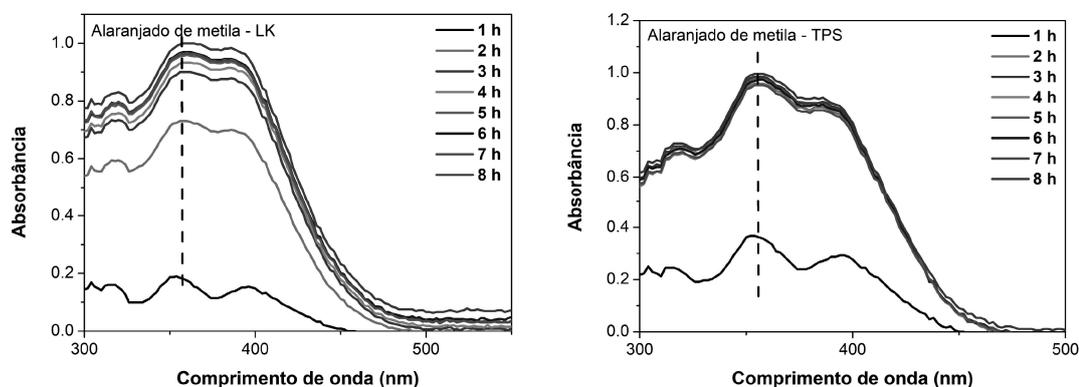
(TPS). Enquanto que para o ALM, no final do experimento, a concentração de ALM era aproximadamente $7,8 \text{ mg L}^{-1}$ (TPS-LK) e aproximadamente $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ (TPS).

Observando os resultados obtidos das quantidades máxima adsorvidas, é possível notar que os filmes de TPS-LK foram mais eficientes em adsorver o corante AM do que o ALM, isso pode ser explicado pelo caráter catiônico do AM ao apresentar uma melhor afinidade dos cátions monovalentes com a matriz polimérica do filme constituído em sua maioria por ligações de hidrogênio da estrutura do amido. Já o ALM apresenta apenas interações eletrostáticas – caráter mais fraco – com os filmes, devido a presença de ânions em sua estrutura.

5.6.3 Dessorção de ALM por TPS-LK e TPS

A Figura 18 visa analisar o fenômeno de dessorção de ALM pelos filmes de LK e TPS, respectivamente, para a concentração de 10 mg L^{-1} da solução em análises com intervalo de 1 h entre as varreduras.

Figura 18: Espectros de absorção obtidos a partir do filme de (a) TPS-LK e (b) TPS em solução de ALM analisando dessorção por até 8 h.



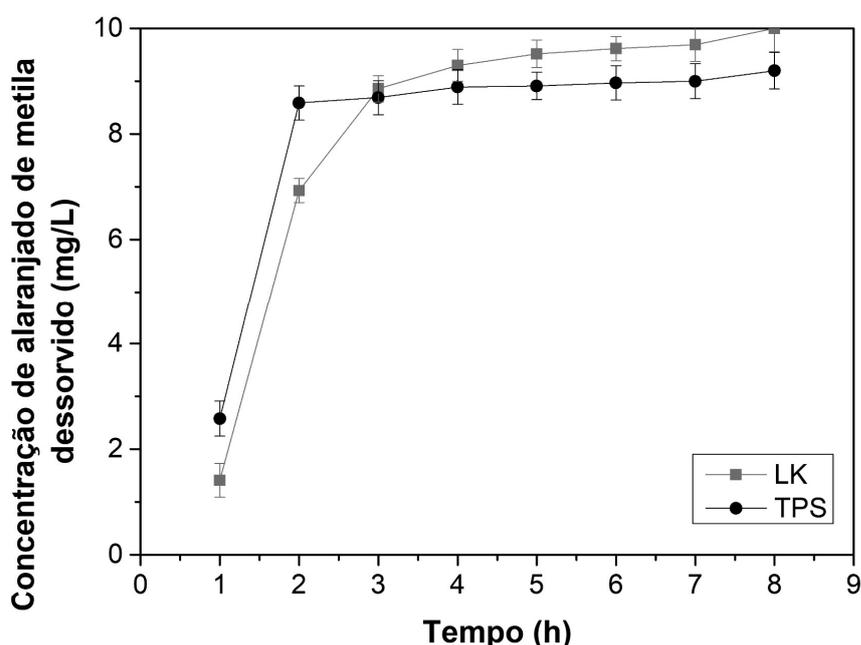
(Fonte: Própria autora)

Os gráficos da Figura 18 mostram que há absorção máxima em torno de 360 nm – como condiz com o referencial teórico (ZHANG; FANG, 2006) e (SILVA, 2020) – para a absorção do alaranjado de metila.

Diante disso, é traçado um gráfico da concentração de alaranjado de metila em função do tempo para a dessorção das partículas de corante por TPS-LK e TPS. Conforme se pode ver na Figura 19, no início do processo de adsorção, a concentração do corante é a máxima adsorvida/mínima dessorvida, $\sim 2,5 \text{ mg L}^{-1}$

(TPS) e $\sim 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ (TPS-LK), mas com o passar do tempo essas partículas da solução vão sendo eliminadas à solução pelo filme e sua concentração no sistema vai aumentando até que atinja a capacidade máxima de dessorção do bioissorvente. Isso pode ser expresso por meio de um gráfico que relaciona o tempo transcorrido e a concentração do adsorvato.

Figura 19: Concentração do corante ALM em função do tempo de dessorção pelos filmes de TPS-LK e TPS.



(Fonte: Própria autora)

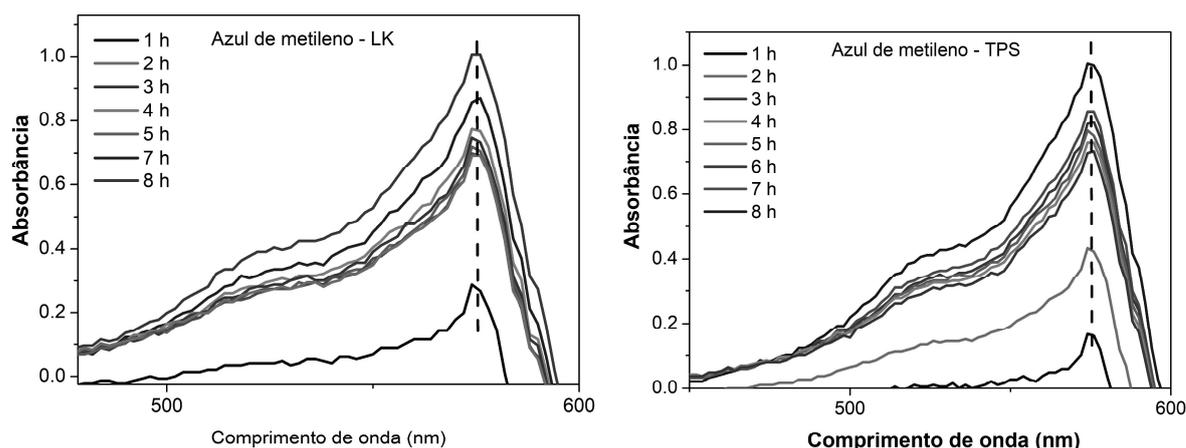
É possível observar que os filmes de TPS não dessorveram por completo as partículas de ALM no transcorrer das 8 horas, ou seja, uma parte em massa fica retida na matriz polimérica, porém, o mesmo não se aplica com os filmes a base de TPS-LK que dessorveram por completo no final das 8 h de análise, apresentando uma solução de 10 mg L^{-1} , a concentração inicial do sistema antes de iniciar o fenômeno de adsorção.

Os filmes de TPS em análise apresentaram uma capacidade de dessorção do corante ALM de $130,0 \text{ mg g}^{-1}$ e os filmes de TPS-LK $157,40 \text{ mg g}^{-1}$ ao se aplicar a Equação 2.

5.6.4 Dessorção de AM por TPS-LK e TPS

A Figura 20 visa analisar o fenômeno de dessorção de ALM pelos filmes de TPS-LK e TPS, respectivamente, para a concentração de 10 mg L^{-1} da solução em análises com intervalo de 1h entre as varreduras.

Figura 20: Espectros de absorção obtidos a partir do filme de (a) TPS-LK e (b) TPS em solução de AM analisando dessorção por até 8 h.



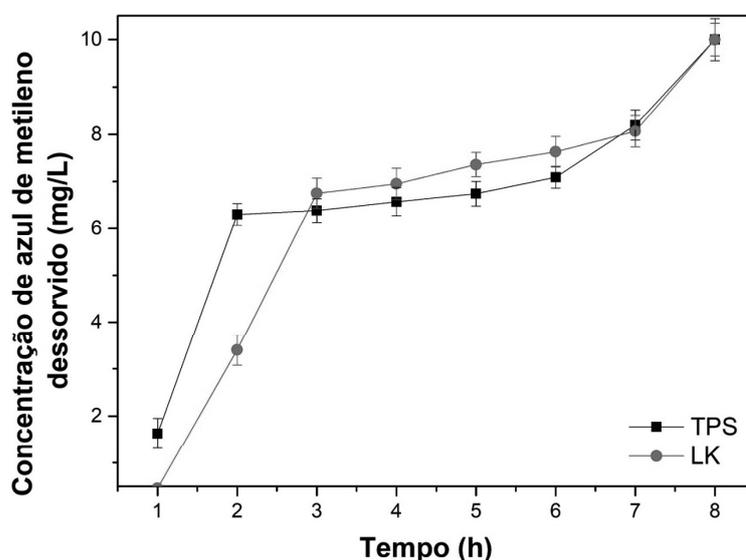
(Fonte: Própria autora)

Os gráficos da Figura 20 mostram que há absorção máxima em torno de 580 nm – como condiz com o referencial teórico (QUINRK et al. 2015) – para a absorção do AM.

Moléculas de corantes catiônicos, como é o caso do AM, exibem um comportamento característico em função de sua concentração em solução. Elas podem se unir formando dímeros moleculares, ou mesmo trímeros e agregados maiores. Os espectros de absorção de luz visível são diferentes para as moléculas que se encontram nas formas agregadas daqueles vistos para os monômeros do corante uma vez que a agregação altera significativamente os níveis de energia para as transições eletrônicas das mesmas (SCHUBERT, 1955; MICHAELIS, 1945; BERGMANN, 1963). Isso explica a alteração do comprimento de onda máximo do AM de 630 nm (como observado na Figura 14) e acima de 580 nm (Figura 20). Dessa forma, a dessorção dos filmes aumenta a concentração da solução que por sua vez diminui a banda dos monômeros e outra banda atribuída aos dímeros de AM, passa a predominar.

Diante disso, é traçado um gráfico da concentração de AM em função do tempo para a dessorção das partículas de corante por TPS-LK e TPS. Conforme se pode ver na Figura 21, no início do processo de adsorção, a concentração do corante é a máxima adsorvida/mínima dessorvida, $\sim 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ (TPS) e $\sim 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (TPS-LK), mas com o passar do tempo essas partículas da solução vão sendo eliminadas à solução pelo filme e sua concentração no sistema vai aumentando até que atinja a capacidade máxima de dessorção do biossorvente. Isso pode ser expresso por meio de um gráfico que relaciona o tempo transcorrido e a concentração do adsorvato.

Figura 21: Concentração do corante AM em função do tempo de dessorção pelos filmes de TPS-LK e TPS.



(Fonte: Própria autora)

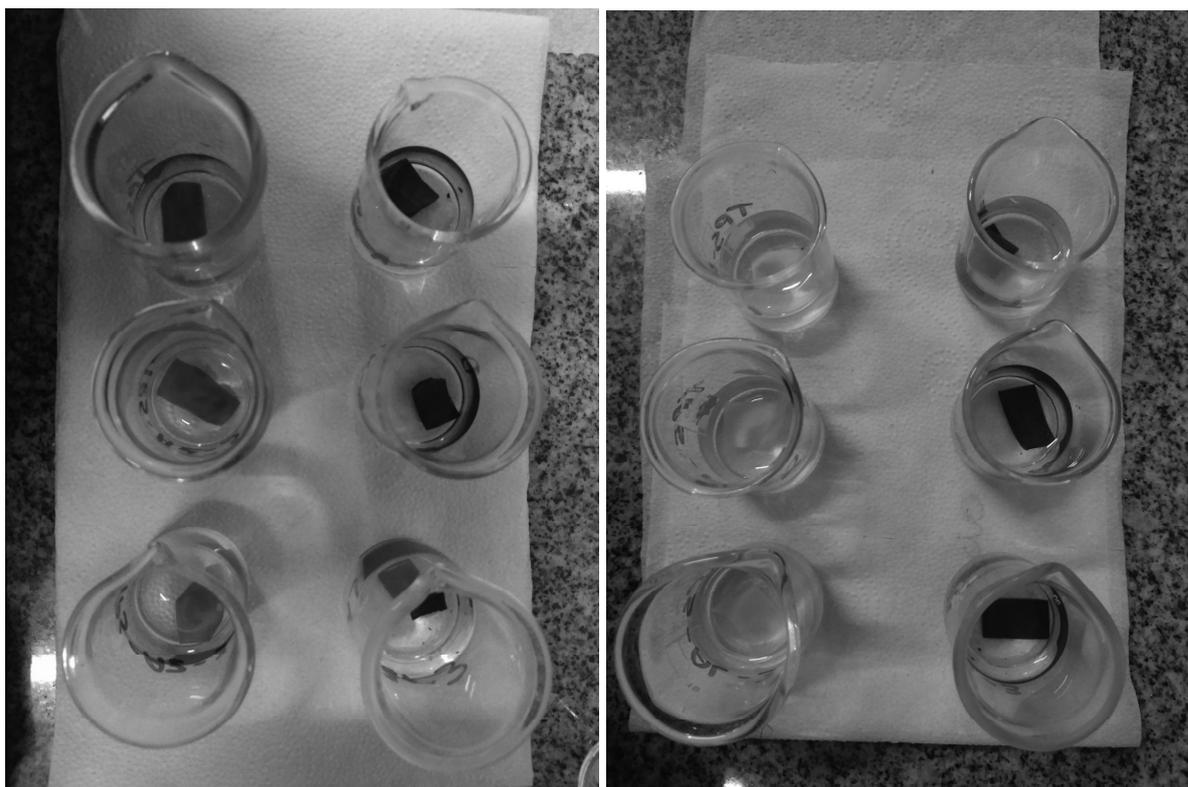
Durante o processo de dessorção é visível a mudança na coloração da solução que antes era transparente torna-se a coloração das partículas do corante que antes estavam incrustadas na matriz porosa dos filmes, como pode-se observar na Figura 22.

É possível observar que os filmes de TPS não dessorveram por completo as partículas de AM no transcorrer das 8 horas, ou seja, uma parte em massa fica retida na matriz polimérica, porém, o mesmo não se aplica com os filmes a base de TPS-LK que dessorveram por completo no final das 8 h de análise, apresentando

uma solução de 10 mg L^{-1} , a concentração inicial do sistema antes de iniciar o fenômeno de adsorção.

Os filmes de TPS em análise apresentaram uma capacidade de dessorção do corante AM de $130,0 \text{ mg g}^{-1}$ e os filmes de TPS-LK $183,33 \text{ mg g}^{-1}$ ao se aplicar a Equação 2.

Figura 22: Monitoramento de dessorção de AM pelos filmes de TPS e TPS-LK (à esquerda) e dessorção de ALM pelos filmes de TPS e TPS-LK (à direita).

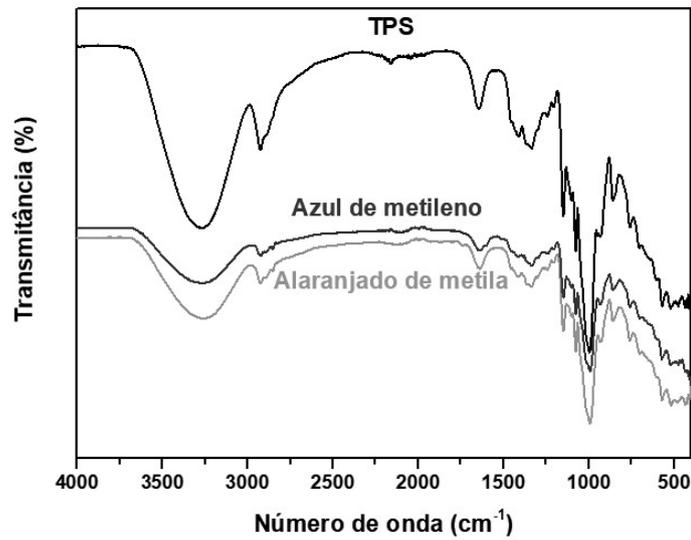


(Fonte: Própria autora)

5.6.5 Caracterização por FTIR dos filmes após dessorção

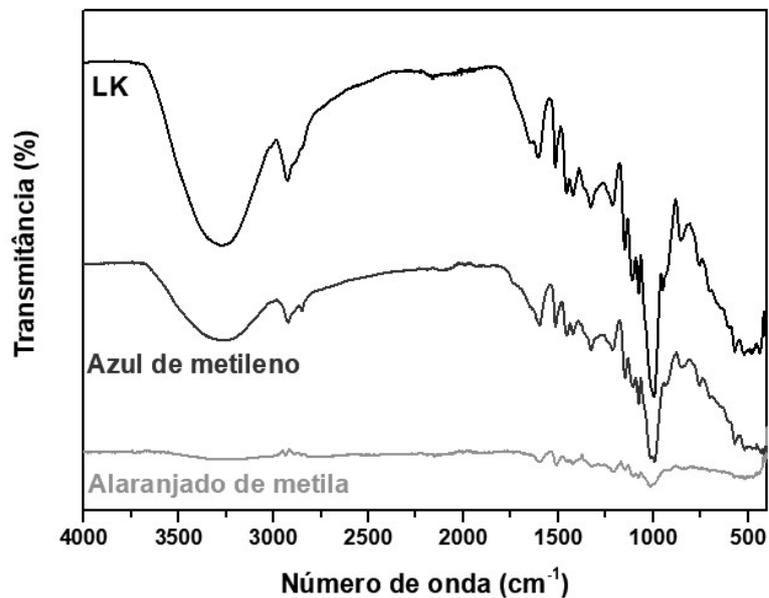
Realizou-se novamente leituras por FTIR dos filmes de TPS e TPS-LK após a dessorção dos corantes AM e ALM (espectros azul e laranja na Figura 23 e 24) a fim de analisar a influência das partículas que ainda ficaram agregadas a superfície da matriz do polímero.

Figura 23: Espectros de FTIR para o filme de TPS, após dessorção em solução de AM e ALM a 10 mg L⁻¹ por 8h, obtidos no modo ATR.



(Fonte: Própria autora)

Figura 24: Espectros de FTIR para o filme de TPS-LK, após dessorção em solução de AM e ALM a 10 mg L⁻¹ por 8 h, obtidos no modo ATR.



(Fonte: Própria autora)

Realizando um comparativo entre Figura 23 e 24, nota-se ainda a presença de bandas características dos corantes AM e ALM na amostra de TPS, mas em menor quantidade na amostra de TPS-LK, quase que mínima de ALM (Figura 23).

Essa afirmação condiz com o discutido sobre a Figura 19 que mostra que ao decorrer das 8 horas a concentração da solução do sistema de dessorção atingiu aproximadamente 10 mg L^{-1} , ou seja, as partículas que estavam no adsorvente TPS-LK foram em sua maioria dessorvidas retornando a solução aquosa.

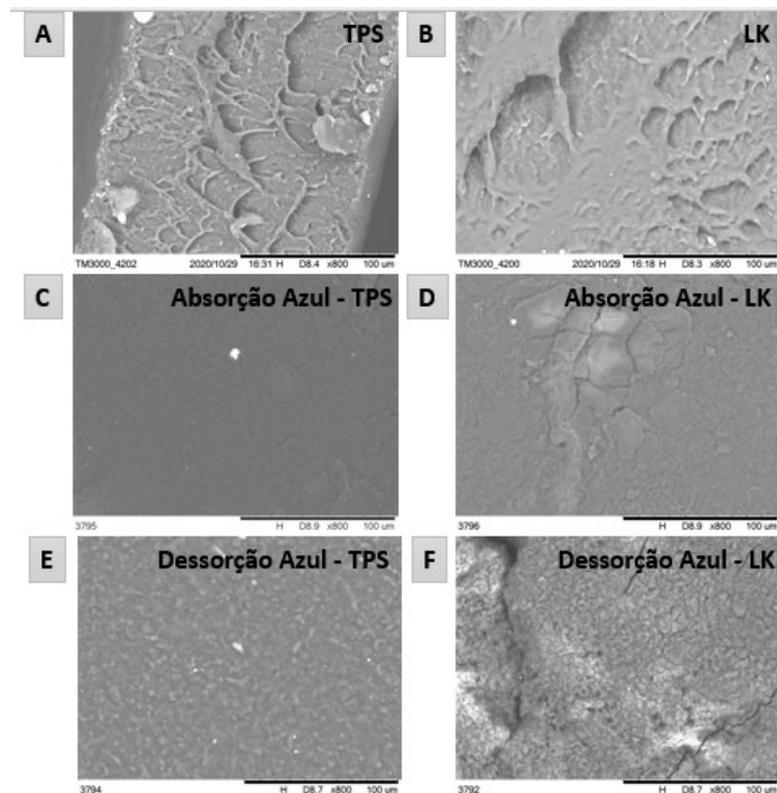
É válido ressaltar que outras rotas e parâmetros mais eficientes podem ser utilizados para garantir a melhor condição de dessorção do sistema, principalmente para o caso do corante AM. No entanto, o objetivo deste teste era apenas de confirmar o fenômeno de adsorção física do corante pelos filmes e explorar as possibilidades de dessorção no sistema.

5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amidos quimicamente tratados, que não passaram por gelatinização não devem ter alterado sua estrutura granular e podem ser identificados microscopicamente como grânulos de amido. O formato, o tamanho e por vezes as estrias são características da origem botânica (SCHLEMMER, 2009).

Assim, os filmes de TPS e TPS-LK (A e B) apresentaram uma superfície rugosa, contínua e com estrias, este tipo de morfologia favorece a área de contato entre bioadsorvente e contaminante e sua subsequente fixação. As imagens geradas da superfície dos filmes de TPS e TPS-LK estão representadas nas Figuras 25 e 26.

Figura 25: Micrografias de superfície dos filmes de TPS (A), TPS-LK (B) sem adsorção, superfícies após adsorção de corante AM por TPS (C) e TPS-LK (D) e superfícies após dessorção de AM por TPS (E) e TPS-LK (F).

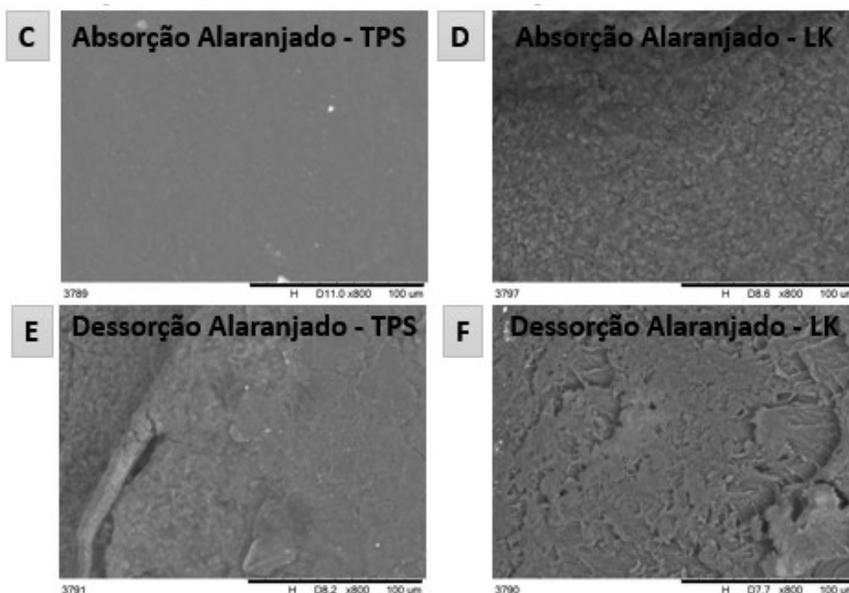


(Fonte: Própria autora)

Conforme relatado anteriormente, após a exposição do filme de TPS-LK em solução e posterior secagem, o filme apresenta características rígidas e quebradiças, que podem ser notadas também na Figura 25, nas micrografias após adsorção e dessorção de rachaduras (D e F) que diferem dessa característica quando observado a micrografia do filme controle de TPS (C e E). Isso é confirmado por Shankar et al. (2015) que afirma a adição de até 3% de lignina aos biofilmes para que não haja aglomerações e diminuição no desempenho de resistência à tração.

As micrografias dos compósitos revelaram que não há uma dispersão uniforme dos aglomerados de corantes na matriz polimérica, seja do azul de metileno ou do alaranjado de metila, como pode-se notar também na Figura 26.

Figura 26: Micrografias das superfícies dos filmes após adsorção de corante ALM por TPS (C) e TPS-LK (D) e superfícies após dessorção de ALM por TPS (E) e TPS-LK (F).



(Fonte: Própria autora)

Nota-se que após o fenômeno de adsorção das partículas dos corantes em solução, em ambos os casos, AM e ALM (C/D fig. 25 e C/D fig. 26), a micrografia das superfícies apresentam uma identidade lisa e homogênea quando comparadas às dos filmes originais (A e B).

A adição de lignina kraft ao amido TPS levou a um aumento na estabilidade mecânica, bem como uma redução na taxa de degradação, sendo uma possível forma de transformação a mais estável amido. O desenvolvimento de um composto, formado por dois materiais, pode trazer uma sinergia de propriedades que permite que seja aplicado como um produto absorvente mais estável (FREITAS, et. al. 2021).

6. CONCLUSÃO

O amido termoplástico TPS e a lignina kraft são recursos naturais, renováveis e biodegradáveis. Os filmes obtidos a partir destes precursores apresentaram-se homogêneos e com boas propriedades, comprovando que materiais lignocelulósicos aumentam a melhoria do filme. Os resultados obtidos por MEV e FTIR são complementares. Sua análise indica que a plastificação e o processamento modificaram completamente a estrutura do amido provocando uma diminuição no seu grau de cristalinidade. A biossorção por meio dos filmes de TPS e TPS-LK apresentou resultados relevantes para a remoção do azul de metileno do meio aquoso, com uma capacidade adsortiva de aproximadamente 175 mg g^{-1} em pH neutro, para os filmes de TPS-LK, o que torna o processo simples, rápido e barato. A caracterização morfológica demonstra que a sua estrutura se comporta com heterogeneidade, apresentando superfícies consideravelmente porosas que favorecem o processo de biossorção. Além disso, o biossorvente com TPS-LK apresentou uma alta taxa de remoção de azul de metileno ($\sim 95\%$), demonstrando sua eficiência nos tratamentos de águas superficiais contaminadas com o corante estudado.

7. REFERÊNCIAS

- AGUIAR NETO, Pedro Pita. Fibras têxteis. Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT, CNPq: IBICT: PADCT: TIB. Vol. 1 e 2, 1996.
- ALSHEHRI, A., MALIK, M. Biogenic fabrication of ZnO nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* (Fenugreek) for proficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** (2019).
- ANGELLIER, H., MOLINA-BOISSEAU, S., DOLE, P., DUFRESNE, A., 2006, "Thermoplastic Starch-Waxy Maize Starch Nanocrystals Nanocomposites", **Biomacromolecules**, v. 7, pp. 531-539.
- AVEROUS, L., FRIGANT, C., MORO, L., 2001, Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites, **Polymer**, v. 42, pp.6565-6572.
- AZAM, K. et al. Development of recoverable magnetic mesoporous carbon adsorbent for removal of methyl blue and methyl orange from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104220, 2020.
- BAHRAMI, M.; AMIRI, M. J.; BAGHERI, F. Optimization of crystal violet adsorption by chemically modified potato starch using response surface methodology. **Pollution**, v. 6, n. 1, p. 159–170, 2020.
- BELTRAN, L., JANUÁRIO, E., et. al. Processo de biossorção de corante utilizando casca de tangerina (*citrus reticulata*). **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n. 6, p.41760-41771, jun. 2020.
- BERGAMANN, K.; O'Konski, C. T.; J. Phys. **Chem.** 1963, 67, 2169
- CABRAL, Ariane Nathália de Siqueira Souza. Análise do processo adsorptivo de corantes industriais por nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe₃O₄). Ariane Nathália de Siqueira Souza Cabral. - 2019. 37 f.
- CAMPBELL, M. K. Bioquímica. Artmed Editora, 3ª ed. Porto Alegre, 2000.
- CAMPOS S., et. al. Caracterização de filmes ativos de TPS/PBAT adicionados de curcumina por extrusão reativa. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. <<https://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/cobeq2018/PT.0832.pdf>>

CANEVAROLO. Ciência dos polímeros. Artliber Editora, 3a Edição. São Paulo, Brasil, 2013.

CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; FUGIVARA, C. S.; BORALLE, N.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. **Chemosphere**, v.59, p. 431-439, Kidlington, 2004.

CHOJNACKA, K. Biosorption and bioaccumulation in practice. **New York: Nova Science Pub. Inc.**, 2008. p. 7.

CORRADINI, E. Amido Termoplástico. / Elisângela Corradini, Eliangela de Moraes Teixeira, José Augusto Marcondes Agnelli, Luiz Henrique Capparelli Mattoso. - São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 27 p. - (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, ISSN ; 30).

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**. 33(4): 399- 447: 2008.

DABROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DORRER, C., RÜHE, J., 2006, “Advancing and Receding Motion of Droplets on Ultrahydrophobic Posts Surfaces”, **Langmuir**, v.22, pp.7652-7657.

FRANCO, R. A. Aplicação de Filmes de Amido Termoplástico (TPS) Como Substrato de Liberação Controlada de Fertilizantes NPK. — 2022. 54 páginas.

FREITAS, A. de S. M. et. al. Improvements in thermal and mechanical properties of composites based on thermoplastic starch and Kraft Lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, 184 (2021), Elsevier 863-873.

JIN, Y. et al. Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. **Bioresource technology**, Elsevier, v.102, n.3, p. 3581-3583, 2011.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, n. December 2016, p. 618–641, 2017a.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, n. April, p. 618–641, ago. 2017b.

LUCHESE, C. L. et al. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. *Food Hydrocolloids*, v. 45, p. 203–210, 2015.

MATTA, C. F. et al. Can one take the logarithm or the sine of a dimensioned quantity or a unit? dimensional analysis involving transcendental functions. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 1, p. 67–70, 2011.

MARZZOCO, A.; TORRES, B.B. **Bioquímica Básica**, 4^a ed., Ed. Guanabara Koogan, 2015.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, Washington, v. 3, p. 1101- 1108, 2002.

MICHAELIS, L.; Granick, S.; J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 1212.

MUNTEANU, S. B.; VASILE, C. Vegetable additives in food packaging polymeric materials. **Polymers**, v. 12, n. 1, 2020.

NASCIMENTO, A. C. D. R. Avaliação do espectro de absorção de diferentes fotossensibilizantes. Universidade do Vale do Paraíba/ Lab. Terapia Fotodinâmica – IP&, 2016.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NELSON, David L.; COX, Michael M. Princípios de bioquímica de Lehninger. 7 Porto Alegre: Artmed, 2019, 1278 p.

NOSONOVSKY, M., BHUSHAN, B., 2008a, “Capillary effects and instabilities in nanocontacts”, **Ultramicroscopy**, v. 108, pp. 1181-1185.

NOSONOVSKY, M., BHUSHAN, B., 2008b, “Do hierarchical mechanisms of superhydrophobicity lead to self-organized criticality?”, **Scripta Materialia**, v. 59, pp. 941-944.

PEREIRA, R.S. Poluição hídrica: causas e consequências. IPH-UFRGS. v. 1, n. 1. p. 20-36. 2004. Disponível em: <https://www.vetorial.net/~regissp/pol.pdf>. Acesso em 23 jun. 2023.

QUIRK, B. J.; BRANDALL, G.; DONLON, S.; VERA, J.C.; MANG, T. S.; FOY, A. B.; LEW, S. M.; GIROTTI, A. W.; JOGAL, S; LAVIOLETTE, P. S.; CONNELLY, J. M.; WHELAN, H. T. Photodynamic therapy (PDT) for malignant brain tumors — Where do we stand? **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**. v. 12, p. 530- 544, 2015.

RODRIGUES, J. S., FREITAS, A.d.S.M., LOPES, H.S.M., et al. Improvement of UV stability of thermoplastic starch matrix by addition of selected lignin fraction - Photooxidative degradation, **International Journal of Biological Macromolecules** (2023).

SALVE, A. P. Métodos de extração e aproveitamento da lignina proveniente de biomassa vegetal - 2020. 33 páginas.

SCHLEMMER, D., ANGÉLICA, R., GOMES, A., SALES, M. Morfologia de filmes de amido termoplástico e montmorilonita (TPS/MMT) usando óleos vegetais do cerrado como plastificantes. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009

SCHUBERT, M.; Levine, A.; J. Am. Chem. Soc. 1955, 11, 4197

SENNA, A. M. et al. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 996–1002, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.008>>.

SILVA, Karoline Ferreira e. Síntese e caracterização de filmes multifuncionais de isolado proteico com lignina kraft para embalagens. / Karoline Ferreira e Silva. - 2021. 72 p.

SILVA, L. P. Síntese e caracterização de novos polímeros conjugados derivados de tiofeno-pirrol-tiofeno (SNS) ligados aos corantes azo alaranjado de metila e vermelho de metila/ Luís Paulo Alves da Silva. - 2020.

SILVA, Raphael L. A. Biorremediação de águas fluviais contaminadas com corantes da indústria têxtil por fungos filamentosos isolados do bioma Caatinga. / Recife: O Autor, 2017. 71 folhas. Orientadora: Márcia Vanusa da Silva Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Biociências. Biotecnologia, Recife, 2017.

SUZUKI, M. Adsorption engineering. Tokyo: Kodansha; 1990, p. 35-39

TRAMONTIN, D. P., Peterson, M., Juliana P. Pizzolo, Jussara P. Pizzolo. Adsorção do corante básico (azul de metileno) por carvão ativado preparado a partir de finos de carvão. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/302436513_Adsorcao_do_Corante_Basico_Azul_de_Metileno_por_Carvao_Ativado_preparado_a_Partir_de_Finos_de_Carvao. Acesso em: 09 jul. 2023

URBANO, S. 15 fatos alarmantes de como a indústria da moda desperdiça água.

UNIVASF SUSTENTÁVEL, 2018. Impactos ambientais das fibras têxteis e alternativas. Disponível em <<https://portais.univasf.edu.br/sustentabilidade/noticias-sustentaveis/impactos-ambientais-das-fibras-texteis-e-alternativas>>. Acesso em 25 jun. 2023

SINTEX: Sindicato das indústrias de fiação, tecelagem e do vestuário de Blumenau. 2015. Disponível em: <<http://www.sintex.org.br/noticia/2015/08/17/15-fatos-alarmantes-de-como-a-industria-da-moda-desperdica-agua>>. Acesso em 24 jun. 2023.

VAN SOEST, J. J. G., 1996, Starch Plastics: Structure-property Relationships. Ph.D. dissertation, P. and L. Press, Faculteit Scheikunde, Utrecht University, Wageningen, The Netherlands.

WANG, Yu-Yan et al. Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials. **Polymers**, p. 2-25, 3 out. 2020. DOI 10.3390/polym12102277.

YANG, J.; CHING, Y.; CHUAH, C. Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review. **Polymers**, v. 11, n. 5, p. 751, 28 abr. 2019.

YANG, L.; PAULSON, A. T. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. **Food Research Internacional**, Canada, v. 33, n. 7, p. 563-570, 2000.

ZHANG, A.; FANG, Y. Influence of adsorption orientation of methyl orange on silver colloids by Raman and fluorescence spectroscopy: pH effect. **Chemical Physics**, v. 331, n. 1, p. 55–60, 2006.

ZANONI, Maria V. B.; CARNEIRO, Patricia A.; O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**. v. 9, n. 174, p. 61-64, agosto 2001.