



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS POLIELETROLÍTICOS
A PARTIR DE POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS: UMA ABORDAGEM
SUSTENTÁVEL**

MARCIELE GOMES RODRIGUES

Dissertação de Mestrado

UBERLÂNDIA/MG

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS POLIELETROLÍTICOS
A PARTIR DE POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS: UMA ABORDAGEM
SUSTENTÁVEL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Mestrando(a): Marciele Gomes Rodrigues

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Co-orientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

Linha de Pesquisa: Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides

UBERLÂNDIA/MG

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R696 2023	<p>Rodrigues, Marciele Gomes, 1997- Preparação e caracterização de complexos polieletrólíticos a partir de polímeros de fontes renováveis : uma abordagem sustentável [recurso eletrônico] / Marciele Gomes Rodrigues. - 2023.</p> <p>Orientador: Daniel Pasquini. Coorientador: Luís Carlos de Moraes. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.470 Inclui bibliografia.</p> <p>1. Química. I. Pasquini, Daniel, 1974-, (Orient.). II. Moraes, Luís Carlos de, 1966-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 375, PPGQUI				
Data:	Trinta e um de julho de dois mil e vinte e três	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:10
Matrícula do Discente:	12022QMI011				
Nome do Discente:	Marciele Gomes Rodrigues				
Título do Trabalho:	"Preparação e caracterização de complexos polieletrólitos a partir de polímeros de fontes renováveis: uma abordagem sustentável"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Utilização De Resíduos Lignocelulósicos para Produção de Biocombustíveis e Materiais Poliméricos de Valor Agregado				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Google Meet, link meet.google.com/psk-yzeu-ehv, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Rosana Maria Nascimento de Assunção, do ICENP - Universidade Federal de Uberlândia; Aparecido Junior de Menezes, da Universidade Federal de São Carlos e Daniel Pasquini, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior, em 31/07/2023, às 17:10, 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 Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior, em 31/07/2023, às 17:10, 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 Aparecido Junior de Menezes, Usuário Externo, em 31/07/2023, às 17:17, 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://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 4564061 e o código CRC 5E6D9AE1.

Dedico este trabalho a minha avó Teresa que é a pessoa mais merecedora da minha admiração, respeito e amizade, sendo o meu referencial de coragem e caráter.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida. Por se fazer presente nos momentos mais difíceis e por permitir a conclusão de mais uma etapa da minha vida.

A minha avó, Teresa por todo amor, carinho, apoio, paciência e por sempre acreditar em mim. Por me dar a possibilidade de estudar, aconselhado e ter estado sempre presente, apoiando-me nas minhas escolhas acadêmicas e pessoais e encorajando-me a querer e a envolver-me sempre mais.

Ao Petrônio (*in memoriam*), por ter sido a pessoa que mais me incentivou a correr atrás do meu sonho (mestrado). Sou muito grata por todos os seus conselhos e apoio.

Aos meus pais, Bernardo Filho e Selma Maria.

A minha irmã, Márcia pelo carinho, paciência, otimismo, admiração e amizade.

Aos meus irmãos, Jair, Jailson e Geilson, por cada um ao seu modo, contribuírem para que eu atingisse os meus objetivos.

Aos meus amigos, Manoel Nélio e Thalita Brenda, pelo carinho, pelas palavras de conforto e pela amizade que cultivamos mesmo de tão longe.

Ao meu cunhado, Lucas Borges por todo apoio e carinho.

Ao meu orientador, professor Daniel Pasquini, pela oportunidade, paciência, apoio, incentivo e por se fazer presente em todas as etapas deste projeto.

A dona Lúcia, gestora do CEEP Rural Deputado Ribeiro Magalhães pela compreensão e apoio durante o período que tive de me ausentar da escola.

A Chaguinha, coordenadora pedagógica do CEEP Rural Deputado Ribeiro Magalhães por sempre se dispor a ajudar, não importa a situação.

Ao Karsonn pela amizade dentro da universidade e por todo apoio e preocupação que ele sempre demonstrou por mim.

Aos colegas do LABREPOL, que de uma maneira ou de outra contribuíram com este trabalho, muito obrigada.

A todos os professores que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

À banca examinadora por aceitar o convite de participar da defesa desta dissertação.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

PUBLICAÇÕES E CONGRESSOS NO PERÍODO

Trabalho publicado como Resumo Simples nos Anais do V Congresso Online Nacional de Química (V CONDEQUI), sob título “Preparação e caracterização de complexos polieletrólíticos a partir de polímeros de fontes renováveis”, ISBN N°: 978-65-5465-023-6, 2023.

RESUMO

O interesse na utilização de polímeros renováveis é crescente por serem materiais não voláteis e facilmente recicláveis, tornando-os materiais ideais para aplicações em diversas áreas. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi obter complexos de polieletrólitos e esferas por meio da associação de polieletrólitos de cargas opostas e com potencial para aplicações industriais, se utilizando de um método simples de mistura. Os polímeros usados incluíram quitosana, amido catiônico, carboximetil lignina, lignosulfonato de sódio e carboximetil celulose. A obtenção dos complexos polieletrólíticos (PECs) foi realizado por meio do contato entre as soluções catiônicas e aniônicas, resultando em interações bem sucedidas de quitosana com carboximetil lignina e lignosulfonato de sódio. As técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG e DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram empregadas para caracterizar as soluções poliméricas e os PECs, o que resultou por revelar mudanças moleculares e diferenças nas propriedades térmicas dos materiais. As esferas produzidas com 3-5 mm foram obtidas com sucesso através da interação entre os polímeros de quitosana e lignosulfonato de sódio. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) confirmaram propriedades como a porosidade na superfície e na parte interna das esferas e o teor em massa dos elementos, respectivamente. Em suma, a pesquisa demonstrou a viabilidade de obter complexos de polieletrólitos e esferas a partir de uma abordagem de baixo custo comercial.

Palavras-chave: Quitosana; Lignosulfonato de sódio; Carboximetil lignina; Complexos de polieletrólitos; Esferas.

ABSTRACT

The interest in the use of renewable polymers is growing due to their non-volatile and easily recyclable nature, making them ideal materials for applications in various fields. Therefore, the aim of this research was to obtain polyelectrolyte complexes and spheres through the association of oppositely charged polyelectrolytes, with the potential for industrial applications, using a simple mixing method. The polymers used included chitosan, cationic starch, carboxymethyl lignin, sodium lignosulfonate, and carboxymethyl cellulose. The formation of polyelectrolyte complexes (PECs) was achieved by contacting cationic and anionic solutions, resulting in successful interactions between chitosan and carboxymethyl lignin, as well as sodium lignosulfonate. Techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG and DTG), and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to characterize the polymeric solutions and PECs, revealing molecular changes and differences in the thermal properties of the materials. Spheres with diameters of 3-5 μm were successfully produced through the interaction between chitosan and sodium lignosulfonate polymers. Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) confirmed properties such as surface and internal porosity of the spheres, as well as the elemental mass content, respectively. In summary, the research demonstrated the feasibility of obtaining polyelectrolyte complexes and spheres using a cost-effective commercial approach.

Keywords: Chitosan; Sodium lignosulfonate; Carboxymethyl lignin; Polyelectrolyte complexes; Spheres.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da quitina e quitosana.	20
Figura 2 - Estrutura química da amilose e amilopectina.	22
Figura 3 - (a) Esquema da reação do éter de Williamson. (b) Modificação mais provável para a carboximetilação da lignina via reação de Williamson.	24
Figura 4 - Modelo de estrutura genérica do lignosulfonato de sódio.	25
Figura 5 - Síntese e estrutura de carboximetil celulose.	26
Figura 6 - Diagrama das fases na formação de complexos polieletrólitos (PECs) pelo método de mistura. (a) Complexo primário aleatório. (b) Complexo secundário ordenado. (c) Agregação dos complexos formados através de interações hidrofóbicas.	27
Figura 7 – Etapa do procedimento de carboximetilação da lignina.	31
Figura 8 - Representação da extração dos precipitados formados a partir da interação entre os PEs.	33
Figura 9 – Etapa de preparo das esferas.	34
Figura 10 - FTIR da quitosana, em pastilha de KBr.	40
Figura 11 - FTIR do amido catiônico, em pastilha de KBr.	41
Figura 12 - FTIR da carboximetil lignina, em pastilha de KBr.	42
Figura 13 - FTIR do lignosulfonato de sódio, em pastilha de KBr.	43
Figura 14 - FTIR da carboximetil celulose, em pastilha de KBr.	44
Figura 15 - FTIR dos PECs de QT:CML (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.	45
Figura 16 - FTIR dos PECs de QT:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.	46
Figura 17 - FTIR dos PECs de QT:CMC (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.	47
Figura 18 - FTIR dos PECs de AC:CML (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.	49
Figura 19 - FTIR dos PECs de AC:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.	50
Figura 20 - FTIR dos PECs de AC:CMC (1:1, 1:2 e 2:1).	51
Figura 21 - Curvas TG e DTG de: a) QT; b) CML; c) QT:CML 1:1; d) QT:CML 1:2; e) QT:CML 2:1.	53
Figura 22 - Curvas TG para QT, CML e PECs de QT:CML (1:1, 1:2 e 2:1).	54
Figura 23 - Curvas TG e DTG de: a) QT; b) LS-Na; c) QT:LS-Na 1:1; d) QT:LS-Na 1:2; e) QT:LS-Na 2:1.	55
Figura 24 - Curvas TG para QT, LS-Na e PECs de QT:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1).	56
Figura 25 - Curvas TG para QT, CMC e PECs de QT:CMC (1:1, 1:2 e 2:1).	57

Figura 26 - Curvas TG e DTG de: a) QT; b) CMC; c) QT:CMC 1:1; d) QT:CMC 1:2; e) QT:CMC 2:1.....	58
Figura 27 - Curvas TG para AC, CML e PECs de AC:CML (1:1, 1:2 e 2:1).....	59
Figura 28 - Curvas TG e DTG de: a) AC; b) CML; c) AC:CML 1:1; d) AC:CML 1:2; e) AC:CML 2:1.....	60
Figura 29 - Curvas TG para AC, LS-Na e PECs de AC:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1).....	61
Figura 30 - Curvas TG e DTG de: a) AC; b) LS-Na; c) AC:LS-Na 1:1; d) AC:LS-Na 1:2; e) AC:LS-Na 2:1.....	62
Figura 31 - Curvas TG e DTG de: a) AC; b) CMC; c) AC:CMC 1:1; d) AC:CMC 1:2; e) AC:CMC 2:1.	63
Figura 32 - Curvas TG para AC, CMC e PECs de AC:CMC (1:1, 1:2 e 2:1).....	64
Figura 33 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de QT, CML e do PEC (QT:CML)....	65
Figura 34 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de QT, LS-Na e do PEC (QT:LS-Na).	66
Figura 35 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de QT, CMC e do PEC (QT:CMC). ..	67
Figura 36 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de AC, CML e do PEC (AC:CML). ..	67
Figura 37 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de AC, LS-Na e do PEC (AC:LS-Na).	68
Figura 38 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de AC, CMC e do PEC (AC:CMC)....	69
Figura 39 - Esferas de QT:LS-Na obtidas.	70
Figura 40 - Micrografias das esferas de QT:LS-Na, referentes a superfície e suas ampliações.	71
Figura 41 - Micrografias das microsferas de QT:LS-Na, referentes a região interna e suas ampliações.	71
Figura 42 - Espectro EDS e mapeamento elementar da superfície da esfera de QT:LS-Na. ..	73
Figura 43 - Espectro EDS e mapeamento elementar da região interna da esfera de QT:LS-Na.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos polieletrólitos com base em diferentes critérios.	19
Tabela 2 - Principais características da QT em pó.	30
Tabela 3 - Principais características do AC em pó.	30
Tabela 4 - Principais características do LS-Na em pó.	32
Tabela 5 - Principais características da CMC em pó.	32
Tabela 6 - Valores de potencial zeta obtidos a 25 °C.	36
Tabela 7 - Resultado das interações de PEs que formaram precipitados.	38
Tabela 8 - Atribuição das principais bandas de absorção da quitosana.	40
Tabela 9 - Atribuição das principais bandas de absorção do amido catiônico.	41
Tabela 10 - Atribuição das principais bandas de absorção da carboximetil lignina.	42
Tabela 11 - Atribuição das principais bandas de absorção do lignosulfonato de sódio.	43
Tabela 12 - Atribuição das principais bandas de absorção da carboximetil celulose.	44
Tabela 13 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de QT:CML (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1}	45
Tabela 14 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de QT:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1}	46
Tabela 15 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de QT:CMC (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1}	47
Tabela 16 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de AC:CML (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1}	49
Tabela 17 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de AC:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1}	50
Tabela 18 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de AC:CMC (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1}	51
Tabela 19 - Temperatura das etapas de decomposição de QT, CML e PECs de QT:CML (1:1, 1:2 e 2:1).	54
Tabela 20 - Temperatura das etapas de decomposição de QT, LS-Na e PECs de QT:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1).	56
Tabela 21 - Temperatura das etapas de decomposição de QT, CMC e PECs de QT:CMC (1:1, 1:2 e 2:1).	57

Tabela 22 - Temperatura das etapas de decomposição de AC, CML e PECs de AC:CML (1:1, 1:2 e 2:1).....	59
Tabela 23 - Temperatura das etapas de decomposição de AC, LS-Na e PECs de AC:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1).	61
Tabela 24 - Temperatura das etapas de decomposição de AC, CMC e PECs de AC:CMC (1:1, 1:2 e 2:1).....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Amido catiônico
CMC	Carboximetil celulose
CML	Carboximetil lignina
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
LS-Na	Lignosulfonato de sódio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minuto
PEC	Complexo de polieletrólito
PE	Polieletrólito
pH	Potencial hidrogeniônico
QT	Quitosana
TG	Termogravimetria
T_{onset}	Temperatura <i>onset</i>
$T_{máx}$	Temperatura máxima

LISTA DE SÍMBOLOS

ζ	Potencial zeta
NaOH	Hidróxido de sódio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Polieletrólitos (PEs)	19
1.2 Policátions	20
1.2.1 <i>Quitosana (QT)</i>	20
1.2.2 <i>Amido catiônico (AC)</i>	21
1.3 Poliânions	23
1.3.1 <i>Carboximetil lignina (CML)</i>	23
1.3.2 <i>Lignosulfonato de sódio (LS-Na)</i>	24
1.3.3 <i>Carboximetil celulose (CMC)</i>	26
1.4 <i>Complexos de polieletrólitos (PECs)</i>	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 Geral	29
2.2 Específicos	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Preparação das soluções de polieletrólitos	30
3.1.1 <i>Solução de QT</i>	30
3.1.2 <i>Solução de AC</i>	30
3.1.3 <i>Solução de CML</i>	31
3.1.4 <i>Solução de LS-Na</i>	32
3.1.5 <i>Solução de CMC</i>	32
3.2 Potencial Zeta dos PEs	32
3.3 Verificação inicial entre as interações das dispersões de PEs	33
3.4 Preparação dos PECs	33
3.5 Caracterizações das soluções de PEs e PECs	33
3.5.1 <i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)</i>	33

3.5.2 Termogravimetria (TG).....	34
3.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	34
3.6 Obtenção das esferas	34
3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
3.8 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Potencial Zeta dos PEs	36
4.2 Verificação inicial entre as interações das dispersões de PEs	37
4.3 Preparação dos PECs.....	38
4.4 Caracterizações das soluções de PEs e dos PECs	39
4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos PEs	39
4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos PECs.....	44
4.4.3 Termogravimetria (TG).....	52
4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	65
4.5 Obtenção das esferas	69
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
4.7 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS).....	72
5 CONCLUSÕES.....	76
6 REFERÊNCIAS... ..	77

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polieletrólitos (PEs)

Se compreende como polieletrólitos, macromoléculas longas que apresentam geometria molecular linear, ramificada ou reticulada (LANKALAPALLI; KOLAPALLI, 2009), e que contém a presença de carga negativa e/ou positiva em um pH próximo ao neutro (ACHAZI *et al.*, 2021; CHAKRABORTY; BHATTARAI; DE, 2022). Além disso, se destaca como uma das suas principais propriedades, que quando essas macromoléculas são dissolvidas em um solvente polar, os seus grupos funcionais se tornam propensos a sofrerem ionização (RONČEVIĆ *et al.*, 2020; LUNA *et al.*, 2021).

Ressalta-se ainda, que os PEs podem ser classificados em diferentes grupos, conforme é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos polieletrólitos com base em diferentes critérios.

CRITÉRIO	CLASSIFICAÇÃO
Origem	Natural
	Semi sintético
	Sintético
Grupos ionizáveis	Polication
	Poliânion
	Polianfótero
Dependência da capacidade de dissociação	Forte (carga independente do pH)
	Fraco (carga depende do pH)
Morfologia	Haste rígida
	Esférico
Posição dos sítios iônicos	Integral (íons na espinha dorsal)
	Pingente (íons na periferia ou na cadeia lateral)
Composição	Homopolímero
	Copolímero

Fonte: Adaptado de Chakraborty, Bhattacharai e De (2022).

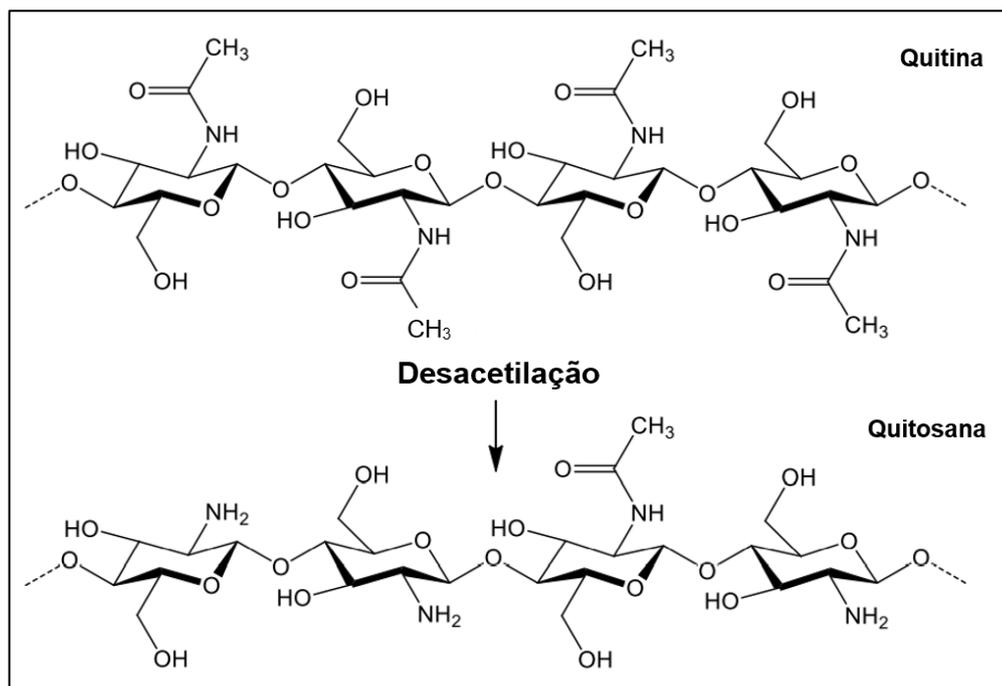
Essas propriedades, proporcionam a essa importante classe de polímeros, aplicações em diversas áreas (KHAN; BRETTMANN, 2019), tal como na biomedicina (BOURGANIS *et al.*, 2017), na medicina (ACHAZI *et al.*, 2021), nas indústrias de cosméticos (PENÃ *et al.*, 2022), alimentos (CHAKRABORTY; BHATTARAI; DE, 2022), farmacêutica (LUNA *et al.*, 2021), dentre outros campos de estudos. Além disso, outras propriedades que se destacam nos PEs, dizem respeito às suas interações eletrostáticas e flexibilidade (JANSSON; SKEPÖ, 2019; BOURGANIS *et al.*, 2017).

1.2 Policações

1.2.1 Quitosana (QT)

A quitina é um polissacarídeo abundante e renovável que pode ser obtida por intermédio de fontes naturais diferentes, como cutículas de alguns insetos (exoesqueleto cuticular/matrizes extracelulares) e conchas de crustáceos marinhos (GÓMEZ; CECILIA, 2020; MUTHUKRISHNAN *et al.*, 2020; WANG, W. *et al.*, 2020; LUCAS *et al.*, 2021). Apresenta como um dos seus derivados, a quitosana, uma macromolécula formada por uma estrutura linear e ligações $\beta(1,4)$ -2-amino-2-desoxigen-D-dextrano e $\beta(1,4)$ -2-acetilamino-2-desoxigen-D-dextrano (SINGH; SHITIZ; SINGH, 2017; ZHAO *et al.*, 2018; Gu *et al.*, 2019), e pode ser obtida por meio do processo de desacetilação parcial da quitina (NAKAYAMA *et al.*, 2020).

Figura 1 – Estrutura química da quitina e quitosana.



Fonte: Saatkamp (2019).

A estrutura química da quitosana, dispõe de grupos funcionais, como: amino, hidroxila primária e hidroxila secundária (RIZEQ *et al.*, 2019; WANG, W. *et al.*, 2020). Inclusive, a presença das aminas primárias, se destacam como o diferencial para que se possa distinguir a quitosana da quitina, e, também, por proporcionar funções biológicas e funcionamentos químicos diferentes (ARDEAN *et al.*, 2021; CONFEDERAT *et al.*, 2021).

Ao submeter as macromoléculas de quitosana em meio a ácidos orgânicos e/ou inorgânicos diluídos, tais como: ácido acético, ácido ascórbico, ácido clorídrico e ácido

propiónico, a quitosana se torna solúvel (ANTONINO *et al.*, 2017; HATTORI; ISHIHARA, 2018) e passa a apresentar caráter catiônico (NAKAYAMA *et al.*, 2020; LUNA *et al.*, 2021). Essas características são provenientes do seu grupo amino (NH_3^+), que sofre protonação em pH abaixo de 6 (GÓMEZ; CECILIA, 2020; SANTOS *et al.*, 2020).

Ademais, as macromoléculas de quitosana são espécies que apresentam facilidade para sofrerem modificações físicas e químicas, mediante processos, como: acilação, alquilação, carboxilação, fosforilação, sulfatação e quaternização, resultando em uma melhor solubilidade e bioatividade em água, por exemplo (YOUNES; RINAUDO, 2015; WEI *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2018; WANG, W. *et al.*, 2020). Sendo que esse polímero pode ser manipulado segundo a conformação desejada, podendo ser obtido em forma de gel, fibra, nanopartícula, esponja, membrana, pó e filme (YOUNES; RINAUDO, 2015; RIZEQ *et al.*, 2019).

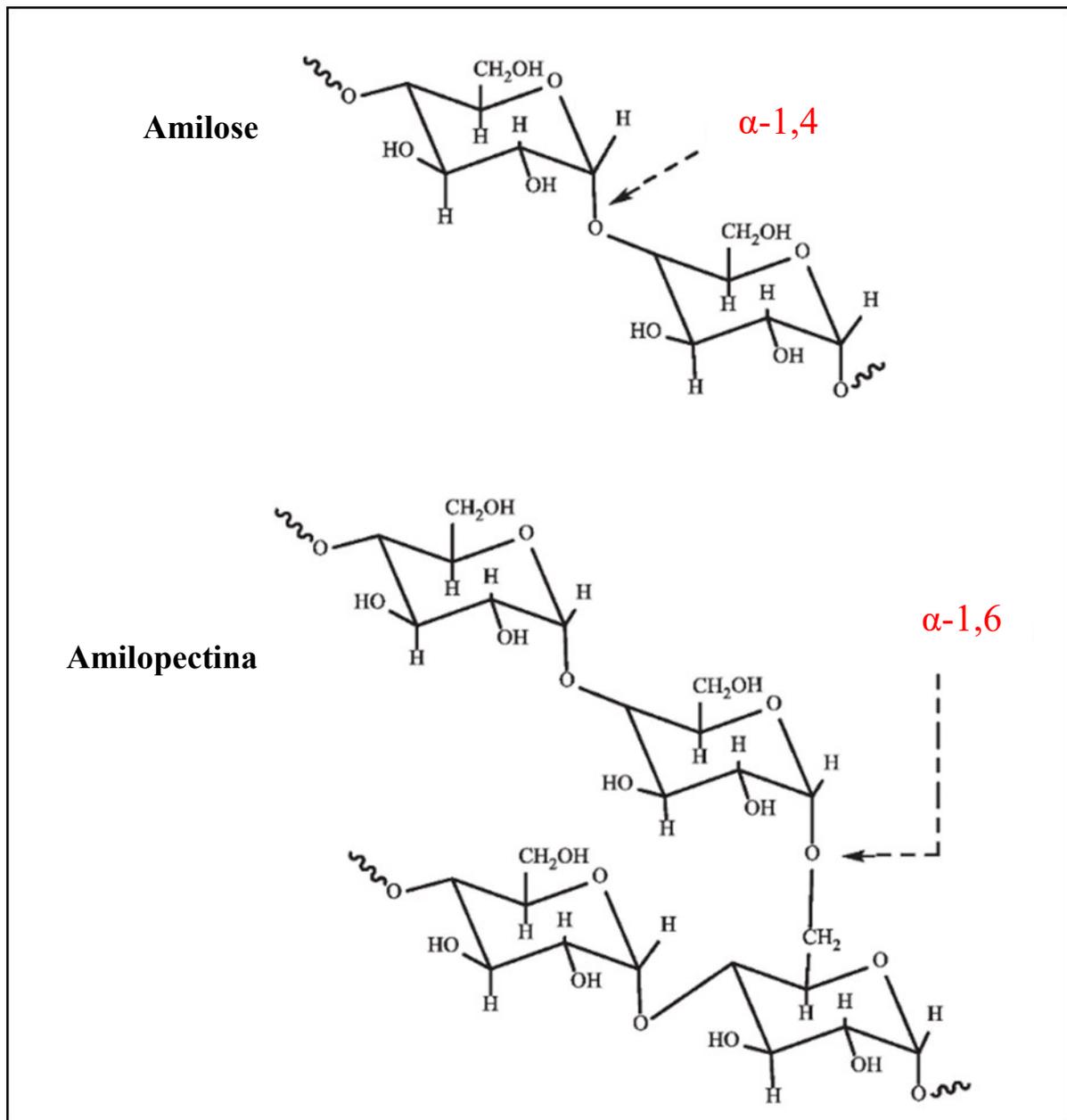
Algumas das suas funcionalidades, diz respeito a atuação como agentes desintegrantes, formadores de filme, mucoadesivos e revestimento, podendo atuar ainda como aglutinantes de comprimido e intensificadores de viscosidade (GRIMLING *et al.*, 2020). Apresentam também, atividades como a antibacteriana, antioxidante, antitumoral, biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade, que são características que tornam essa macromolécula uma opção amplamente viável em aplicações tecnológicas, biomédicas e farmacêuticas (CHEUNG *et al.*, 2015; SINGH; SHITIZ; SINGH, 2017; ZHAO *et al.*, 2018).

1.2.2 Amido catiônico (AC)

Dentre o grupo dos polissacarídeos, destaca-se o amido, um polímero totalmente biodegradável, e segunda fonte renovável mais importante, ficando atrás apenas da celulose (MULLER; MARTÍNEZ; CHIRALT, 2017; DIYANA *et al.*, 2021). O amido pode ser extraído de algumas fontes renováveis, como do arroz, batata, milho e mandioca (TEMESGEN *et al.*, 2021), e apresenta um enorme potencial em relação à produção de embalagens, se destacando, portanto, como um produto promissor para competir com polímeros que são derivados de petróleo (MAIA, 2016; NAZRIN; SAPUAN; ZUHRI, 2020).

A sua constituição dispõe de unidades de amilose com ligações α -1,4 glicosídicas e amilopectina com ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6 (ABE *et al.*, 2021; REGALADO *et al.*, 2021), sendo que a amilopectina é extremamente ramificada e apresenta massa molar muito maior que da amilose (SHANG *et al.*, 2019).

Figura 2 - Estrutura química da amilose e amilopectina.



Fonte: Adaptado de Agarwal (2021).

Esse polissacarídeo é uma matéria-prima bastante conhecida devido a sua aplicabilidade na formação de filmes e revestimentos transparentes, incolores, insípidos e inodoros (BASHIR; AGGARWAL, 2019; CÓRDOBA, 2021). Ademais, o amido pode ser dividido em três categorias distintas, sendo elas: amido nativo, amido modificado e amido hidrolisado (BASHIR; AGGARWAL, 2019). Destaca-se ainda, que o amido nativo apresenta insolubilidade em água fria e álcool, acarretando uma resistência mecânica relativamente baixa (MULLER; MARTÍNEZ; CHIRALT, 2017; ABE *et al.*, 2021) e, apresenta também, fracas

propriedades funcionais, sendo necessário a limitação de sua interação com alguns grupos hidroxila (REGALADO *et al.*, 2021; PARK; KIM, 2021).

Dentre os tipos de amidos existentes, esta pesquisa irá trabalhar com o amido de milho modificado, que no caso, é considerado um importante derivado catiônico, sendo esse caráter oriundo de grupos funcionais com carga positiva, como: amino, amônio, fosfônio, imino ou sulfona (NASIR; ABDULMALEK; ZAINNUDDIN, 2020; SARTOR, 2021).

Enfatiza-se ainda, que a produção de forma comercial do amido modificado, utiliza-se com maior frequência o milho e/ou batata, que são tratados com o reagente denominado cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilatoamônio (QUAB 188 nome comercial) (HORIMOTO; CABELLO, 2005). Além disso, o amido catiônico apresenta como algumas de suas características mais atraentes, a capacidade de ser solúvel em água e seu grande potencial na formação de membranas (GULARTE *et al.*, 2020).

1.3 Poliânions

1.3.1 Carboximetil lignina (CML)

Dentre as substâncias que se encontram dispostas em grande abundância na face da Terra, destaca-se a lignina, uma vez que a mesma representa em torno de 30% do carbono existente na biosfera (CERRO *et al.*, 2021), e também é considerado o principal componente estrutural presente nas paredes celulares das plantas terrestres superiores (GENG *et al.*, 2020), possuindo inúmeras funções biológicas importantes, tais como o transporte de água, nutrientes e proteção contra patógenos (LAM *et al.*, 2019; FIGUEIREDO *et al.*, 2021), sendo responsável ainda, pela resistência mecânica de vegetais (REYT *et al.*, 2021).

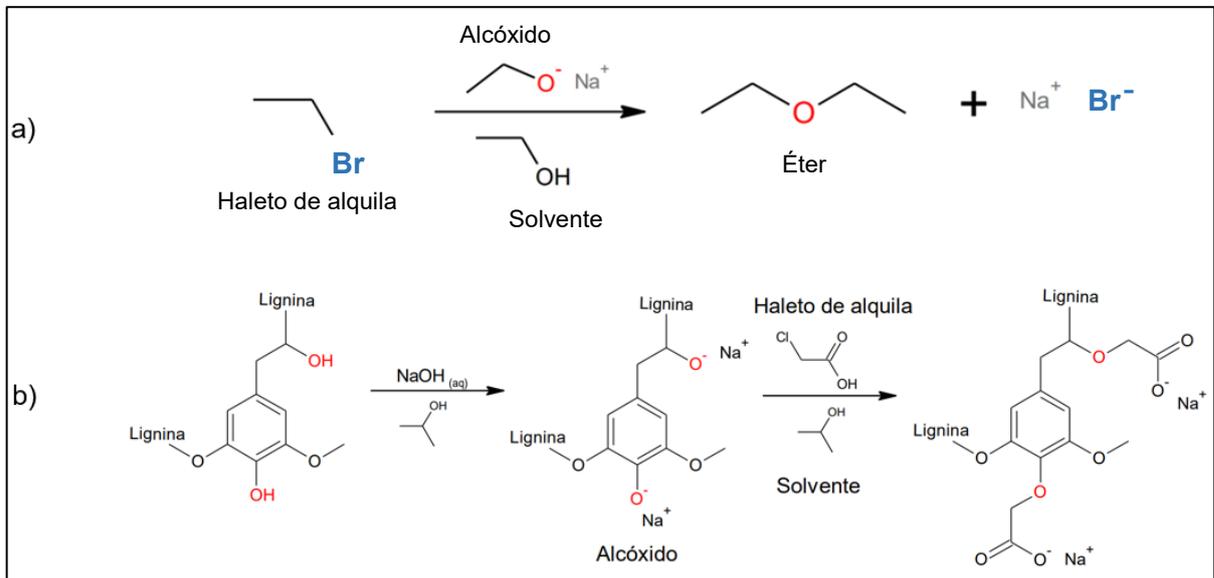
A estrutura desse polímero é descrita na literatura como sendo amorfa, polifenólica, e esse material tende a ser sintetizado de forma enzimática no interior das células vegetais (KORÁNYI *et al.*, 2020; KUMAR *et al.*, 2021). Além disso, sua constituição é difícil de ser estabelecida, isso se deve, por exemplo, pela complexidade de sua formação e pelas possíveis mudanças estruturais existentes em ligninas presentes em diferentes regiões morfológicas da madeira (FIGUEIREDO *et al.*, 2021; MA; DING; ZHOU, 2021).

Ademais, a modificação da lignina vem sendo atualmente o principal método abordado na literatura para aumentar algumas de suas propriedades, tal como sua adsorção (LIU; LI; HOU, 2019). Nesse sentido, um dos seus derivados que será trabalho nesta pesquisa, refere-se a carboximetil lignina, na qual a mesma se comporta como polieletrólito em amplo intervalo de

pH, e uma de suas funções, diz respeito as interações com sítios carregados, o que acarreta a estabilização de suspensões (CERRUTTI *et al.*, 2008).

De acordo com Moreira (2018), o processo de carboximetilação da lignina segue a reação clássica de éteres de Williamson, isto é, mecanismo A_ND_N (inicialmente conhecido como mecanismo S_N2), que consiste na reação de um alcóxido e um haleto de alquila para formar um éter. Além disso, o referido autor realizou em seu trabalho uma adaptação na reação de Williamson para atender algumas particularidades no que se refere a modificação química da lignina, conforme é apresentado na Figura 3.

Figura 3 - (a) Esquema da reação do éter de Williamson. (b) Modificação mais provável para a carboximetilação da lignina via reação de Williamson.



Fonte: Adaptado de Moreira (2018).

Na adaptação da reação, utilizou-se o álcool isopropílico (propan-2-ol) como solvente, com o intuito de “direcionar o álcali de lignina como nucleófilo substituinte do ácido monocloroacético” (MOREIRA, p. 30, 2018). A escolha desse álcool, se deu em virtude do mesmo apresentar um maior impedimento estérico.

1.3.2 Lignosulfonato de sódio (LS-Na)

As ligninas sulfonadas ou simplesmente lignosulfonatos, são apontadas como espécies complexas, podendo ser identificadas como surfactantes de base biológica, assim como produtos químicos especiais (LU *et al.*, 2021). Se destacam ainda, como sendo produtos que podem ser adquiridos por métodos, como, por exemplo, a polpação de sulfito da biomassa de lignocelulose (LI; TAKKELLAPATI, 2018; EKIELSKI; MISHRA, 2021). Nesse

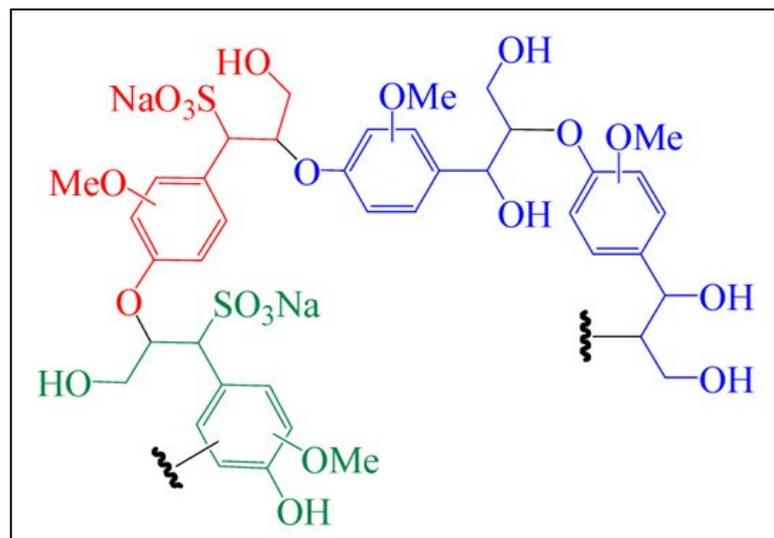
procedimento, utiliza-se o sulfito ou bissulfito em uma ampla faixa de pH, para digerir a biomassa (GU *et al.*, 2019; PIOMBINO *et al.*, 2020).

Atualmente, a produção de lignosulfonato se destaca no mercado de forma significativa, uma vez que é gerado em torno de 1,8 milhões de toneladas por ano (ARO; FATEHI, 2017; ESCRIBANO *et al.*, 2017), sendo as indústrias de celulose e fábricas de papel os responsáveis pela sua produtividade (IKKONEN; CHAZHENGINA; JURKEVICH, 2021; SCHNEIDER *et al.*, 2021). Inclusive, são produtos químicos renováveis, com baixa toxicidade e parcialmente biodegradáveis (RUWOLDT; ØYE, 2020; RUWOLDT; PLANQUE; ØYE, 2020).

Ressalta-se ainda, que os lignosulfonatos tratam-se de uma espécie solúvel em água, e essa afinidade, advém da presença dos grupos sulfonato (RUWOLDT; ØYE, 2020; SIMON *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021), sendo que as características ligadas ao seu comportamento e solubilidade em água, estão diretamente relacionadas a fatores como o pH, a salinidade e a composição desses poliânions naturais (RUWOLDT; PLANQUE; ØYE, 2020).

Suas propriedades hidrofílicas e lipofílicas, são geradas por consequência da presença de alguns grupos aniônicos e frações hidrofóbicas, especificamente, devido aos anéis aromáticos e ligações alifáticas (SIMON *et al.*, 2020). Ademais, a sua estrutura química não é bem estabelecida, porém, é descrita na literatura como uma espécie heterogênea, que apresenta ramificações (MUSL *et al.*, 2020; WANG, Y. *et al.*, 2020).

Figura 4 - Modelo de estrutura genérica do lignosulfonato de sódio.



Fonte: Zhu *et al.* (2022).

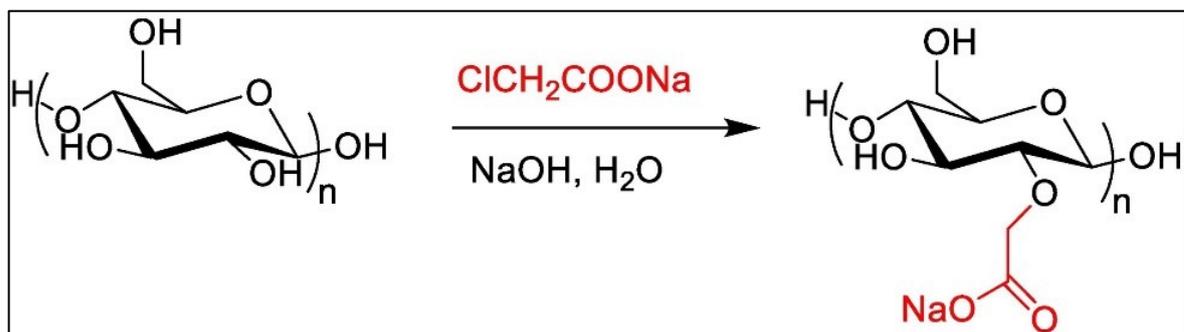
As propriedades únicas dos lignosulfonatos, tornam essas macromoléculas viáveis para abordagens em várias aplicações, como aglutinantes, aditivos na perfuração de petróleo,

estabilizadores de suspensão ou emulsão, formulações de dispersantes, plastificantes, pesticidas e surfactantes (LAUTEN; MYRVOLD; GUNDERSEN, 2010; ARO; FATEHI, 2017; GUIZANI; LACHENAL, 2017; RUWOLDT; ØYE, 2020). Podem atuar ainda, como agente bactericida e apresentam também características antioxidantes e antimicrobianas, que por sua vez, amplifica as suas áreas de aplicações (RASHEED *et al.*, 2020).

1.3.3 Carboximetil celulose (CMC)

A carboximetil celulose é um polímero semissintético derivado da celulose, preparado pela primeira vez em 1918, sendo que é formado quando o ácido cloroacético reage com a celulose alcalina (BEZERRA, 2016; JAVANBAKHT; SHAABANI, 2019; TOWNSEND; LAFFAN; HAYMAN, 2021), se destaca ainda, como uma espécie solúvel em água e de caráter aniônico (caráter proveniente dos grupos carboximetil) (SALADINO *et al.*, 2020).

Figura 5 - Síntese e estrutura de carboximetil celulose.



Fonte: Javanbakht e Shaabani (2019).

Esse polímero dispõe de um grande potencial, visto que é um material renovável, que não apresenta toxicidade, é biocompatível, biodegradável e versátil (CAPACCHIONE *et al.*, 2021; BOURBON *et al.*, 2021). Essas características tornam a carboximetil celulose, um aditivo eficaz para melhorar a qualidade e as propriedades de processamento em várias áreas, tais como: nutrição, medicina e até mesmo no que diz respeito a produção de produtos farmacêuticos e/ou cosméticos (CHOI *et al.*, 2017; MANSUR *et al.*, 2020).

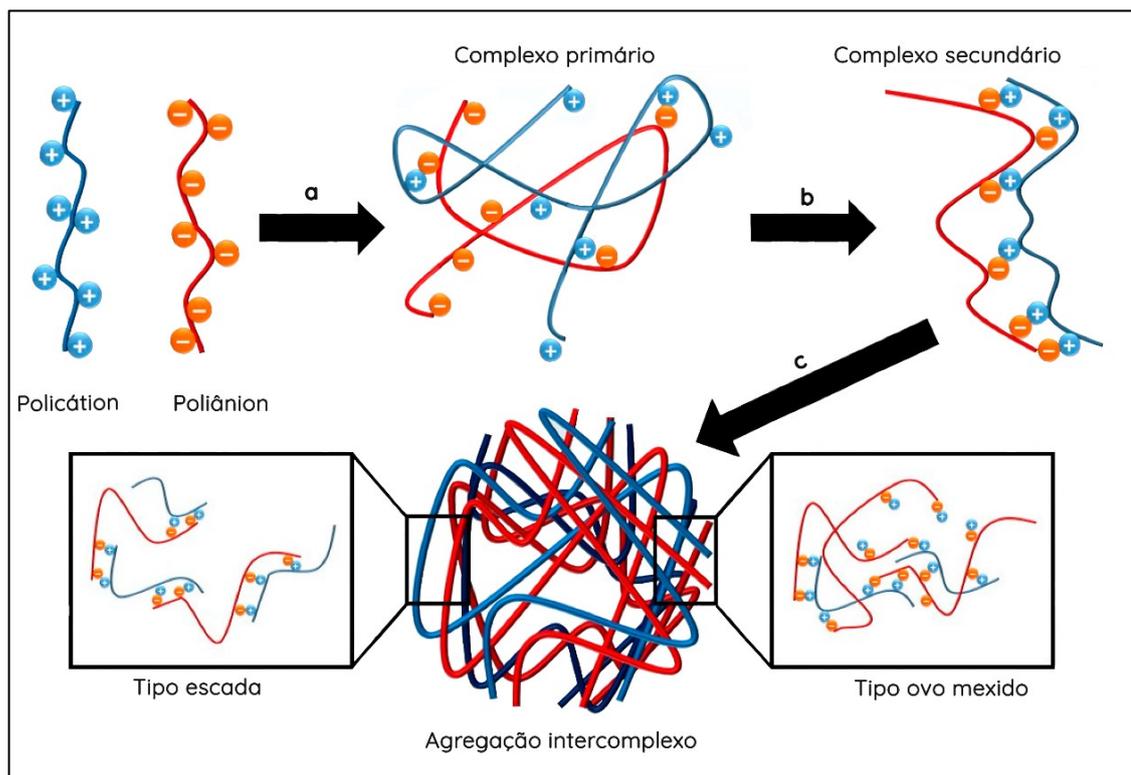
Esse material vem sendo amplamente estudado, algumas das suas aplicações em alta escala, refere-se à preparação de filmes biodegradáveis (SANTOS *et al.*, 2022), filmes comestíveis (CHOI *et al.*, 2017), na remoção de corantes e íons metálicos (MASLAMANI *et al.*, 2022) e, também, na atuação em dispositivos de tratamentos como queimaduras (NEACSU *et al.*, 2021). Porém, uma das desvantagens no uso desse polímero puro, é a sua baixa resistência

mecânica (MASLAMANI *et al.*, 2022). No entanto, essa desvantagem pode ser superada por meio da sua mistura com outros polímeros (TANGTHUAM *et al.*, 2020).

1.4 Complexos de polieletrólitos (PECs)

As interações eletrostáticas entre polieletrólitos de carga oposta, isto é, policátions e poliânions, tendem a gerar complexos de polieletrólitos, como no caso dos polieletrólito-polieletrólito, polieletrólito-droga, polieletrólito-ácido nucleico e polieletrólito-surfactante (MARCIEL *et al.*, 2017; MEKA *et al.*, 2017; ISHIHARA *et al.*, 2019). Para a formação de PECs, é essencial a abordagem de três etapas diferentes, a saber: processo de formação do complexo primário, formação do complexo secundário e processo de agregação intercomplexo (LANKALAPALLI; KOLAPALLI, 2009), conforme pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama das fases na formação de complexos polieletrólitos (PECs) pelo método de mistura. (a) Complexo primário aleatório. (b) Complexo secundário ordenado. (c) Agregação dos complexos formados através de interações hidrofóbicas.



Fonte: Adaptado de Luna *et al.* (2021).

Se destacam como sendo os procedimentos mais utilizados para se obter PECs, técnicas como a titulação de polieletrólitos, nesse método, um dos PE é adicionado gradualmente a uma solução, ou seja, ao polieletrólito de carga oposta que se encontra submetido a uma leve

agitação (BOURGANIS *et al.*, 2017), e o processo de automontagem ou camada por camada (*layer-by-layer or self-assembly*) (FERJAOUI *et al.*, 2020). A estrutura final para descrever os PECs obtidos, é comumente classificada em dois modelos, isto é, estrutura tipo escada (ocorre em decorrência da adaptação conformacional) e estrutura tipo ovos mexidos (nesse caso, um elevado número de cadeias se entrelaçam, ocasionando a formação de um tipo de particulado) (VALE, 2015).

Ademais, os PECs apresentam uma maior sensibilidade em relação às mudanças que acontecem ao ambiente (HAMMAN, 2010). Em vista disso, os mesmos vêm sendo explorados e aplicados em diversas abordagens há quase um século (TIRRELL, 2018). Portanto, alguns setores industriais que atuam em áreas, tais como a farmacológica, alimentícia e cosmética, buscam introduzir PECs como matéria-prima na produção de microestruturas e no desenvolvimento de novas funcionalidades para aplicações nesses departamentos (MACIEL, 2015). Apresentam também, demasiado potencial para a produção de novos materiais automontados, principalmente em relação ao desenvolvimento de transportes de entrega de drogas, genes (MARCIEL *et al.*, 2017), células (ISHIHARA *et al.*, 2019) e aplicações em setores que atuam nos tratamentos de água e esgoto (FACCHI *et al.*, 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Esta pesquisa teve como objetivo, obter complexos de polieletrólitos e esferas com potencial de aplicação industrial, a partir da associação de polieletrólitos de cargas opostas, isto é, polímeros catiônicos e aniônicos, utilizando um método simples de mistura.

2.2 Específicos

- a) Verificar inicialmente a interação entre os polieletrólitos de cargas opostas (quitosana, amido catiônico, carboximetil lignina, lignosulfonato de sódio e carboximetil celulose), visando compreender as suas capacidades de interagir entre si.
- b) Trabalhar as soluções polieletrólíticas em concentrações variadas, a fim de compreender a compatibilidade e o potencial para formação de PECs.
- c) Caracterizar os PEs e PECs por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG e DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- d) Obter esferas a partir de PEs de cargas opostas por meio de um método de gotejamento.
- e) Caracterizar as esferas obtidas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das soluções de polieletrólitos

3.1.1 Solução de QT

A QT em pó, fornecida pela Polymar, cujas principais características estão listadas na Tabela 2, foi diluída em uma solução aquosa de ácido acético a 1%.

Tabela 2 - Principais características da QT em pó.

Identificação	Pó de cor creme e odor característico
Caráter	Catiônico
Densidade aparente	0,31 g/mL
pH	8,2
Grau de desacetilação	89,5%
Massa molar	104-106 g/mol

A solução de ácido acético 1% (v/v) foi preparada adicionando 5 mL de ácido acético glacial P.A. em um balão volumétrico de 500 mL e completando o volume do balão com água. Em seguida, 495 mL desta solução foi transferida para um béquer, onde utilizando agitador magnético, foi adicionado lentamente e em pequenas frações, o equivalente a 5 g de QT em pó, para se obter a solução de QT 1% (m/v). Por fim, a solução preparada de QT foi armazenada em um recipiente de vidro escuro.

3.1.2 Solução de AC

O AC em pó, adquirido pela MCR Amidos LTDA, cujas principais características estão listadas na Tabela 3, foi diluído em água destilada.

Tabela 3 - Principais características do AC em pó.

Identificação	Pó de cor branca
Caráter	Catiônico
Umidade	Máx. 10,0
pH (solução a 10%)	5,0-6,5
Grau de substituição	0,023-0,038
Temperatura de estocagem	< 45 °C

Em um béquer contendo 99 mL de água destilada, e utilizando-se de agitador magnético, foi adicionado lentamente e em pequenas frações, o equivalente a 1 g de AC em pó, para se

obter a solução de AC 1% (m/v). Após a solução preparada, o AC foi devidamente armazenado em um recipiente de plástico.

3.1.3 Solução de CML

Para obter a CML, foi feita a adaptação da metodologia proposta por Souza (2006): inicialmente, pesou-se 10 g de lignina, que em seguida foi diluída em 270 mL de álcool etílico 70% e colocada para agitar. Durante 30 minutos desse processo, foi adicionado gota a gota, o equivalente a 27 mL da solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 30%. A mistura continuou sendo agitada por mais 90 minutos, sendo que durante 30 minutos desse procedimento, adicionou-se lentamente 12 g de ácido monocloroacético P.A. Após isso, a mistura foi agitada por mais 210 minutos a 55 °C. Ao final do processo, a solução foi filtrada e lavada várias vezes com álcool etílico 70%, a fim de eliminar impurezas e alguns produtos intermediários. Por fim, a CML produzida foi levada à estufa a uma temperatura de 60 °C.

Figura 7 – Etapa do procedimento de carboximetilação da lignina.



Fonte: Autoral.

Após obter a CML em pó, pesou-se 0,25 g do produto. Em seguida, a mesma foi diluída em 24,75 mL de água destilada sob agitação magnética, obtendo-se assim a solução de CML 1% (m/v). Após a solução preparada, a CML foi devidamente armazenada em um recipiente de plástico.

3.1.4 Solução de LS-Na

O LS-Na em pó, adquirido pela Auro's Química Indústria e Comércio LTDA, cujas principais características estão listadas na Tabela 4, foi diluído em água destilada.

Tabela 4 - Principais características do LS-Na em pó.

Identificação	Pó de cor castanho amarelado
Caráter	Aniônico
Massa molar	534,5 g/mol
pH (solução a 10%)	7,5-9,1
Solubilidade	Totalmente solúvel em água

Em um béquer contendo 99 mL de água destilada, foi adicionado e diluído por agitação magnética o equivalente a 1 g de LS-Na em pó, obtendo-se a solução de LS-Na 1% (m/v). Após a solução preparada, o LS-Na foi devidamente armazenado em um recipiente de plástico.

3.1.5 Solução de CMC

A CMC em pó, adquirida pela Denver Especialidades Químicas, cujas principais características estão listadas na Tabela 5, foi diluída em água destilada.

Tabela 5 - Principais características da CMC em pó.

Identificação	Pó de coloração branca ou levemente amarelada
Caráter	Aniônico
Massa molar	242 g/mol
Ph	6-8.5
Pureza mínima	99%
Solubilidade	Água quente ou fria

Em um béquer contendo 24,5 mL de água destilada, foi adicionado e dissolvido por agitação magnética o equivalente a 0,5 g de CMC em pó, obtendo-se a solução de CMC 1% (m/v). Após a solução preparada, a CMC foi armazenada em um recipiente de plástico.

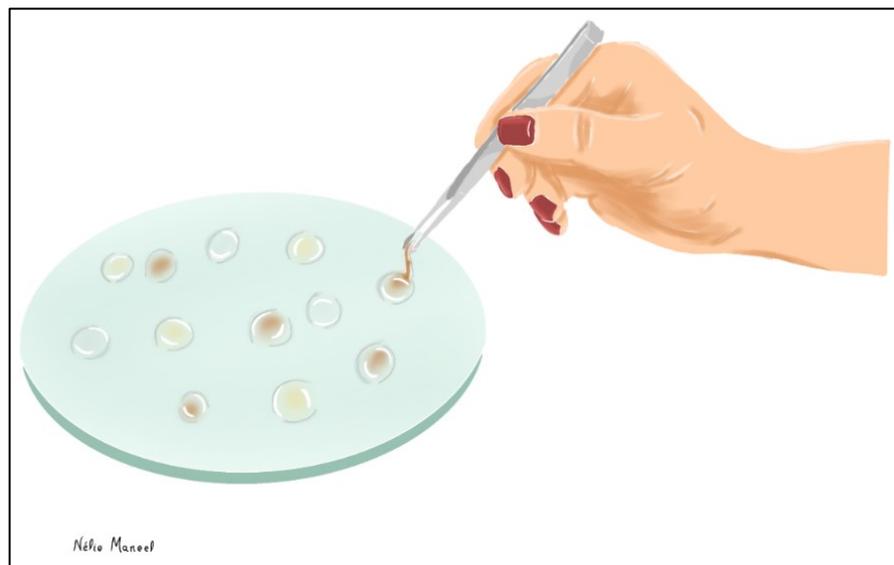
3.2 Potencial Zeta dos PEs

O potencial zeta dos PEs foi medido com o instrumento (Litesizer 500). Para essa análise, foi utilizado 1 mL das soluções a 1% (m/v) que haviam sido preparadas. Em seguida, as soluções foram colocadas em cubetas e lidas pelo aparelho. As análises das cargas superficiais das partículas foram realizadas a uma temperatura de 25 °C.

3.3 Verificação inicial entre as interações das dispersões de PEs

A partir das soluções de PEs preparadas, gotas de QT e AC foram depositadas separadamente sobre placas de vidro. Em seguida, as soluções de CML, LS-Na e CMC foram colocadas em contato com elas. Após isso, observou-se a interface resultante, ou seja, que é visualmente observável, e com o auxílio de uma pinça, cuidadosamente foi iniciado o processo de extração dos complexos de polieletrólitos/precipitados que foram formados nas interfaces das gotas dos PEs, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Representação da extração dos precipitados formados a partir da interação entre os PEs.



3.4 Preparação dos PECs

As soluções de PEs foram utilizadas para o preparo das seguintes misturas: (QT:CML, QT:LS-Na e QT:CMC) e (AC:CML, AC:LS-Na e AC:CMC), sendo que todas as misturas entre polieletrólitos foram preparadas nas proporções de 2:1, 1:2 e 1:1 (sendo utilizado como volume, 1 e 2 mL), centrifugadas e levadas à estufa a uma temperatura de 65 °C. Após a secagem, os PECs foram triturados.

3.5 Caracterizações das soluções de PEs e PECs

3.5.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

As análises foram realizadas com as amostras em forma de pastilhas de KBr, por meio do equipamento (modelo IR PRESTIGE-21, marca Shimadzu) em uma faixa de número de

onda de 4000-500 cm^{-1} , em modo de absorbância, com uma resolução de 4 cm^{-1} para 32 varreduras.

3.5.2 Termogravimetria (TG)

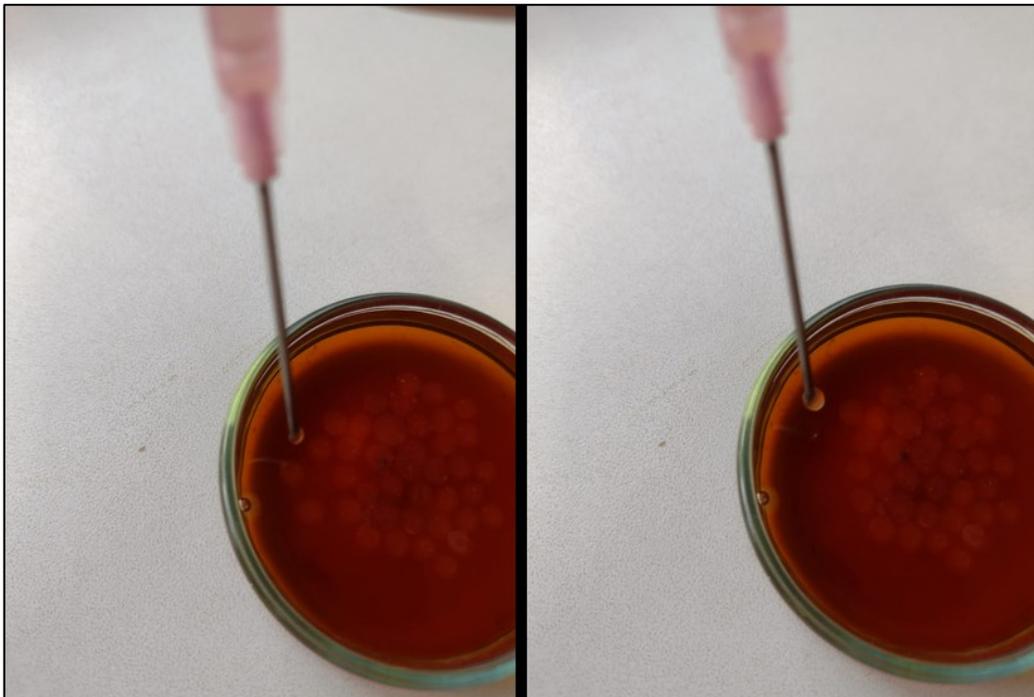
A obtenção das curvas termogravimétricas foram realizadas por meio de uma termobalança da marca Shimadzu (modelo DTG-60H), usando cadinhos de alumínio. As análises foram realizadas em atmosfera oxidante sob fluxo de ar sintético de 50 mL/min, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em um intervalo de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$.

3.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas por meio do equipamento (modelo Q20, marca TA). Nas análises, empregou-se nitrogênio como atmosfera com fluxo de 50 mL/min, e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para todas as amostras, foram realizadas duas varreduras, sendo que na primeira varredura o intervalo de aquecimento foi de 20 até 200 $^{\circ}\text{C}$ e na segunda varredura, o aquecimento ocorreu de -60 até 300 $^{\circ}\text{C}$.

3.6 Obtenção das esferas

Figura 9 – Etapa de preparo das esferas.



Fonte: Autoral.

Para o preparo das esferas, utilizaram-se as seguintes soluções polieletrólíticas (QT:CML, QT:LS-Na, QT:CMC, AC:CML, AC:LS-Na e AC:CMC).

Inicialmente, as soluções de cargas aniônicas (CML, LS-Na e CMC) foram depositadas em placas de Petri. Em seguida, realizou-se o gotejamento das soluções de cargas opostas (QT e AC), conduzidas com o auxílio de uma seringa de 10 mL, conforme ilustrado na Figura 9. Posteriormente, as esferas formadas foram congeladas e depois submetidas ao processo de liofilização.

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das esferas foram obtidas por meio do equipamento (modelo VEGA 3 LMU, marca Tescan) com detector de elétron secundário e tensão de aceleração 5,0 kV. As amostras foram colocadas sobre a fita adesiva dupla face de carbono incorporada na base do suporte metálico do microscópio eletrônico e recobertas com uma fina camada de ouro para evitar o acúmulo de cargas.

3.8 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

Os espectros de EDS das esferas foram adquiridos em um equipamento modelo INCA X-ACT Oxford acoplado a um microscópio Vega 3 TESCAN, operado a 20 kV, usando um detector de elétrons secundários.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Potencial Zeta dos PEs

O potencial zeta (ζ), também denominado de potencial eletrocinético, é uma medida que emergiu da Química coloidal, e que muito se é utilizada, uma vez que serve para descrever a carga elétrica e as interações de pequenas partículas na superfície que estão dispersas, e pode ser utilizada também, para indicar a estabilidade física do sistema em diferentes estados (AKBARI *et al.*, 2021; MAILLARD *et al.*, 2021).

Os resultados das medidas do ζ para os PEs das soluções a 1% (m/v) são apresentados na Tabela 6. Analisando os dados que se encontram na tabela, observa-se que tanto valores positivos quanto negativos para o ζ foram obtidos.

Tabela 6 - Valores de potencial zeta obtidos a 25 °C.

PEs	ζ (mV)
QT	+25,26236987
AC	+22,1906333
CML	-32,8192569
LS-Na	-19,1596653
CMC	-19,57524476

As macromoléculas de quitosana, ao serem submetidas em meio a ácidos, sofrem protonação dos seus grupos amino, a seguinte reação pode ser observada: ($-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$), o que evidencia que essa espécie se comporta como policação (VALE, 2015). Analisando os resultados obtidos para o ζ da QT, constata-se que a carga desse polímero foi de +25,2 mV, esse resultado pode ser consequência da diluição da solução polieletrólítica, uma vez que dependendo do pH que a amostra se encontra, seu ζ irá variar entre +10 a +40 mV.

De acordo como Nouri *et al.* (2020), o amido nativo apresenta ζ próximo a zero e com carga superficial negativa, enquanto o amido catiônico apresenta ζ com uma carga superficial positiva. A análise realizada evidenciou que o valor para o ζ da solução diluída foi em torno de +22,2 mV. Nesse sentido, observa-se que o resultado do ζ para o AC se encontra conforme os dados verificados na literatura, isto é, polissacarídeo com carga positiva.

Em relação a carboximetil lignina, mesmo a amostra diluída, o seu ζ foi de aproximadamente -32,8 mV, o que evidencia que essa espécie apresenta um enorme potencial para evitar que ocorra agregação das partículas em soluções na qual ela esteja submetida. Ademais, um valor de ζ que se encontrou relatado na literatura para a CML, foi o equivalente

a -36 mV, esse resultado está diretamente ligado ao fato desse polímero apresentar grupos COOH (ALSHERI, HOROZOV; PAUNOV, 2014; FERRO, 2017).

De acordo com Huang *et al.* (2018), o ζ do lignosulfonato de sódio comercial apresenta carga negativa, na qual essa característica se encontra relacionada a quantidade de grupos sulfônicos, massa molecular e sua geometria em solução. Na análise, constatou-se que o ζ do LS-Na foi de aproximadamente -19,2 mV, ou seja, refere-se a uma solução aniônica, evidenciando que o resultado para essa amostra se encontra conforme os dados apresentados na literatura.

Na carboximetilação da celulose, a carga elétrica da superfície da celulose muda, em outras palavras, a transforma em um permutador de íons, e, além disso, esse processo de carboximetilação promove um aumento na quantidade de grupos carboximetil, acarretando um aumento no valor do ζ da CMC em relação à celulose pura (BEZERRA, 2016). Para a análise do ζ da amostra diluída de CMC, o resultado obtido para essa espécie foi de aproximadamente -19,6 mV.

Do ponto de vista da estabilidade de solução, partículas pequenas, que apresentam um valor alto para ζ , dispõem de uma maior estabilidade ao resistir à agregação, sendo que valores para o ζ de ± 30 mV, são suficientes para evitar a agregação de partículas (VÁQUEZ *et al.*, 2021; DEMBEK; BOCIAN; BUSZEWSKI, 2022). No entanto, se o ζ apresentado for nulo ou baixo, as partículas irão se aproximar, acarretando uma maior facilidade para a suspensão flocular (PANDOCHI, 2009).

Por meio dos dados obtidos nas análises, é possível constatar que os valores referentes ao ζ da maioria das amostras estudadas foram inferiores a ± 30 mV, ou seja, os resultados obtidos para as soluções de QT, AC, LS-Na e CMC se encontram na faixa de -20 mV e +26 mV. E sendo que a solução polieletrólítica de CML, foi a espécie que se apresentou mais estável, visto que o resultado observado para essa amostra foi cerca de -32,8 mV.

4.2 Verificação inicial entre as interações das dispersões de PEs

Das dispersões a 1% colocadas em contato sobre placas de vidro, pôde-se observar e extrair complexos polieletrólíticos (PECs)/precipitados formados a partir das interações entre: QT:CML e QT:LS-Na. No entanto, não foi perceptível a formação de precipitado ao realizar o contato entre QT:CMC. Além disso, não foi possível observar a formação ou realizar a extração de precipitados em relação ao contato entre as soluções de AC:CML, AC:LS-Na e AC:CMC. Esses resultados mostram que as interações entre os PEs levam à formação de PECs, ou seja,

precipitados em alguns casos, enquanto em outros casos, não há interações significativas que levem à sua formação.

Os PECs resultantes podem ser do tipo escada e/ou ovos mexidos, conforme mencionado na literatura. No entanto, deve-se notar que a estrutura dos PECs, é geralmente mais semelhante ao modelo dos ovos mexidos (PHILIPP *et al.*, 1989), principalmente para as interações entre PEs que apresentam características, tais como: alta massa molar e/ou grupos sulfonatos, ou amônio quaternário, que são considerados sítios iônicos fortes (SOUZA, 2016). Além disso, a estrutura final do PEC, pode ser influenciada por variáveis, como: condição externa da mistura (condições do PE, ordem em que a mistura estava presente, proporção de mistura, velocidade e agitação da mistura); parâmetros do meio (força iônica, pH e polaridade do solvente) e propriedades do PE (por exemplo, densidade de carga, massa molar, tipo de grupos ionizáveis e ramificações) (VALE, 2015).

4.3 Preparação dos PECs

Assim como no item 4.2, foi avaliado o contato entre as gotas das soluções de PEs e, dada a dificuldade em confirmar visualmente a formação dos PECs, misturas diretas das soluções de PE foram preparadas posteriormente em maiores quantidades para melhorar a observação da formação dos PECs. Para observar as interações entre os PEs catiônicos e aniônicos, as soluções foram então misturadas na seguinte ordem: (QT:CML, QT:LS-Na e QT:CMC) e (AC:CML, AC:LS-Na e AC:CMC), sendo que as misturas foram preparadas nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1. Os resultados das interações que levam à formação de PECs podem ser analisados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado das interações de PEs que formaram precipitados.

Proporções	Misturas	Resultados	Misturas	Resultados
1:1	QT:CML	Precipitou	AC:CML	Não precipitaram
	QT:LS-Na	Precipitou	AC:LS-Na	
	QT:CMC	Não precipitou	AC:CMC	
1:2	QT:CML	Precipitou	AC:CML	Não precipitaram
	QT:LS-Na	Precipitou	AC:LS-Na	
	QT:CMC	Não precipitou	AC:CMC	
2:1	QT:CML	Precipitou	AC:CML	Não precipitaram
	QT:LS-Na	Precipitou	AC:LS-Na	
	QT:CMC	Não precipitou	AC:CMC	

Os resultados observados com as misturas em quantidades maiores confirmam os resultados obtidos nos ensaios de contato interfacial entre as gotas de PE, descrito no item 4.2.

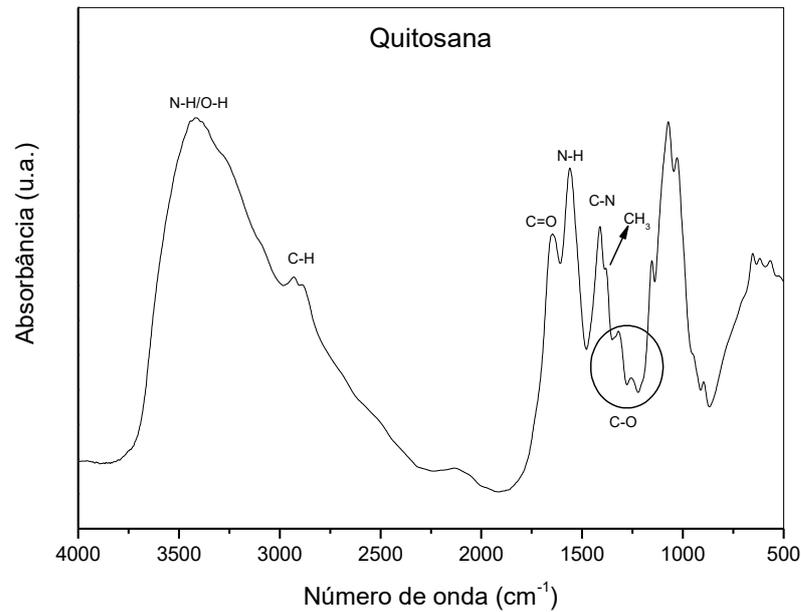
Nestes testes, verificou-se que apenas as misturas de QT com CML ou LS-Na foram capazes de formar os PECs. Essa consistência entre os resultados confirma a observação anterior e reforça a evidência de que a formação de PECs ocorre especificamente nessas combinações.

4.4 Caracterizações das soluções de PEs e dos PECs

4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos PEs

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), é uma técnica que se utiliza de pouca amostra e proporciona dados de forma rápida (TIERNAN; BYRNE; KAZARIAN, 2020), visando fornecer informações, como os grupos funcionais dos componentes presentes na amostra (AKBARI *et al.*, 2021; KAMNEV *et al.*, 2021). Dessa forma, a leitura dos PEs de QT, AC, CML, LS-Na e CMC, foram realizadas para observar a ocorrência de algumas bandas que caracterizam esses polímeros, e assim comparar com as interações das misturas de (QT:CML, QT:LS-Na, QT:CMC, AC:CML, AC:LS-Na e AC:CMC) nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1.

O espectro de absorção no infravermelho da quitosana é apresentado na Figura 10. As principais bandas foram atribuídas segundo a literatura e são apresentadas na Tabela 8. Os principais picos da QT foram atribuídos da seguinte forma: uma banda de estiramento axial de OH entre 3600-3000 cm^{-1} , que aparece sobreposta à banda de estiramento NH; vibrações entre 2930-2870 cm^{-1} , sendo indicativo dos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação CH; em aproximadamente 1650 cm^{-1} , deformação axial de C=O, referente a carbonila de grupamentos acetamidos residuais; entre 1583-1550 cm^{-1} , referente a deformação angular de NH; por volta de 1425 cm^{-1} , encontra-se a banda de deformação axial de C–N da amida; verifica-se em aproximadamente 1380 cm^{-1} a banda referente a deformação angular simétrica de CH₃; próximo a 1318 e 1255 cm^{-1} , observa-se a deformação axial de C–O dos grupos amino; além da presença de bandas de estruturas polissacarídicas na região de 1200 a 800 cm^{-1} (VALE, 2015; BRITO, 2018; MEDEIROS, 2019; JI *et al.*, 2020; ADAMSKI; SIUTA, 2021; GIANNAKAS *et al.*, 2021; LUCAS *et al.*, 2021; SONG *et al.*, 2021).

Figura 10 - FTIR da quitosana, em pastilha de KBr.

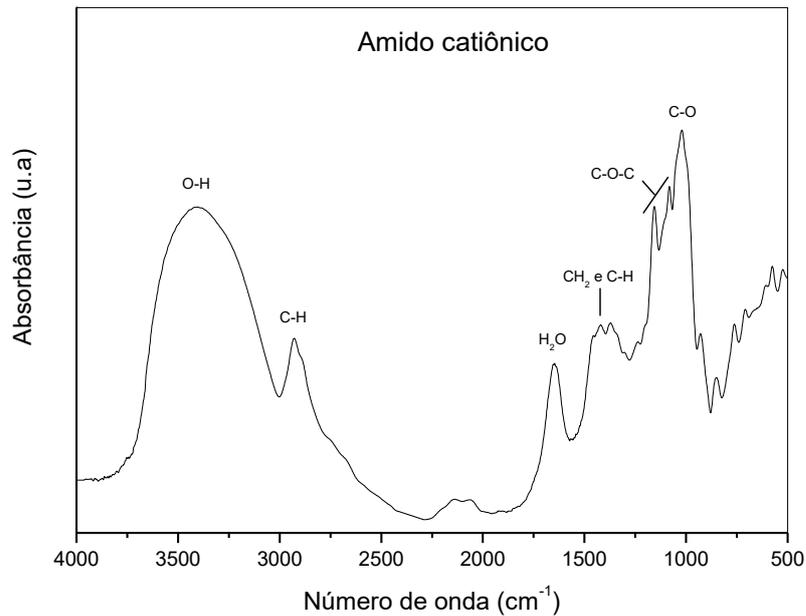
Fonte: Autoral.

Tabela 8 - Atribuição das principais bandas de absorção da quitosana.

Grupos	Bandas
Estiramento axial (OH)	3422 cm^{-1}
Estiramento axial (CH)	2931 e 2877 cm^{-1}
Deformação axial (C=O)	1644 cm^{-1}
Deformação angular (NH)	1561 cm^{-1}
Deformação axial (C-N)	1411 cm^{-1}
Deformação angular simétrica (CH ₃)	1377 cm^{-1}
Deformação axial (C-O)	1319 e 1256 cm^{-1}
Bandas de estruturas polissacarídicas	1156, 1072, 1028 e 894 cm^{-1}

Fonte: Autoral.

Na Figura 11, observa-se o espectro do amido catiônico. Suas principais bandas são apresentadas na Tabela 9. Seus principais picos foram atribuídos da seguinte forma: banda de estiramento axial de OH, que ocorre na região de 3600 a 3200 cm^{-1} ; entre 3000-2800 cm^{-1} , é possível observar uma banda referente ao estiramento axial de CH; a banda entre 1712-1647 cm^{-1} é atribuída à deformação angular da água; nas regiões próximas a 1415 e 1350 cm^{-1} , é possível observar bandas referentes a deformação angular dos grupos CH₂ e CH; as bandas entre 1150 e 1085 cm^{-1} estão relacionadas a ligação de estiramento C-O-C; próximo a 1020 cm^{-1} , encontra-se a banda correspondente a deformação da ligação C-O; já as bandas na região de 1000 cm^{-1} , sugere a existência de estruturas amorfas (HELIODORO, 2013; IURCKEVICZ, 2014; LEMOS, 2017; OLIVEIRA, 2021; PIRES, 2021).

Figura 11 - FTIR do amido catiônico, em pastilha de KBr.

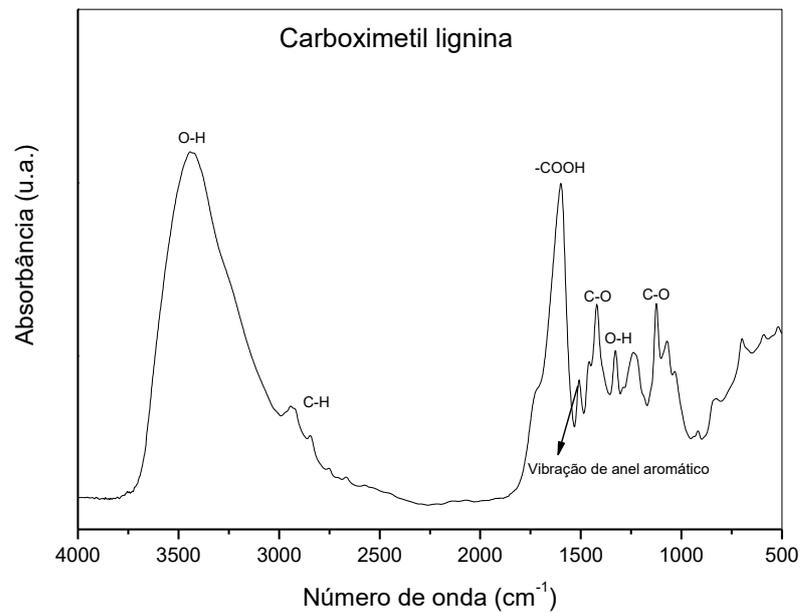
Fonte: Autoral.

Tabela 9 - Atribuição das principais bandas de absorção do amido catiônico.

Grupos	Bandas
Estiramento axial (OH)	3419 cm ⁻¹
Estiramento axial (CH)	2932 cm ⁻¹
Deformação angular de H ₂ O	1651 cm ⁻¹
Deformação angular (CH ₂)	1421 cm ⁻¹
Deformação angular (CH)	1373 cm ⁻¹
Deformação axial (C–O–C)	1156 e 1804 cm ⁻¹
Deformação axial (C–O)	1020 cm ⁻¹
Estiramento da ligação glicosídica α-1,4	929 cm ⁻¹

Fonte: Autoral.

O espectro da carboximetil lignina é apresentado na Figura 12, suas principais bandas podem ser analisadas na Tabela 10. Seus picos foram atribuídos da seguinte forma: em 3440 cm⁻¹, observa-se a banda referente ao estiramento OH; entre 2919 e 2849 cm⁻¹, aparecem as bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH; na região 1600-1590 cm⁻¹, é possível observar a banda de alta intensidade do grupamento COOH; próximo a 1512 cm⁻¹, observa-se a banda referente a vibração de anel aromático; 1420 cm⁻¹, observa-se a banda de estiramento C–O do grupo carboxilato; em torno de 1333 cm⁻¹, observa-se a banda referente ao estiramento das ligações OH presentes em fenóis e álcoois; em aproximadamente 1117 cm⁻¹, é possível visualizar a banda referente ao estiramento C–O de álcoois secundários (SOUZA, 2006; SILVA, 2014; MELO, 2015; CÁO, 2018).

Figura 12 - FTIR da carboximetil lignina, em pastilha de KBr.

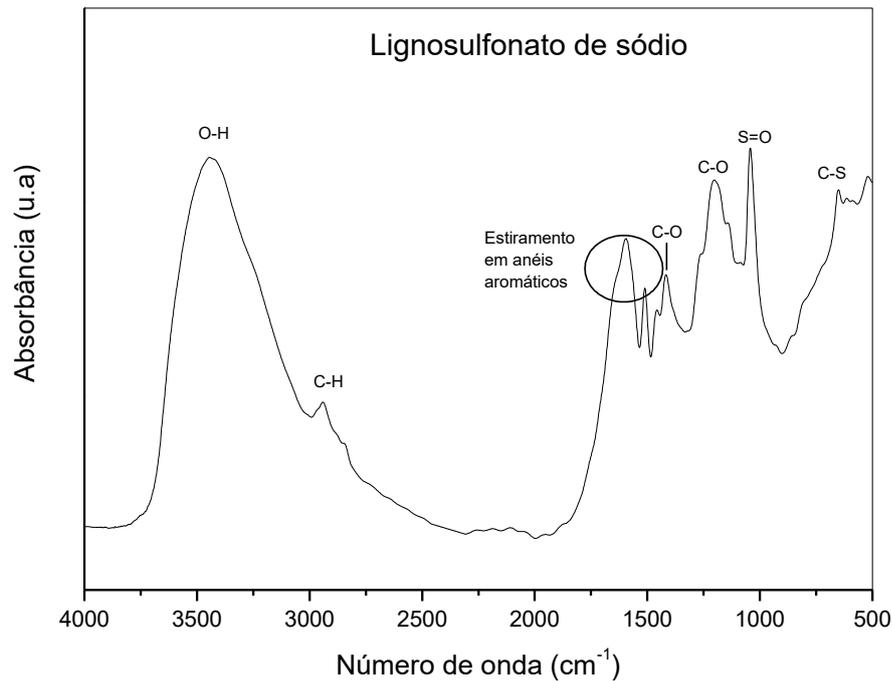
Fonte: Autoral.

Tabela 10 - Atribuição das principais bandas de absorção da carboximetil lignina.

Grupos	Bandas
Estiramento (OH)	3443 cm^{-1}
Estiramento assimétrico e simétrico (CH)	2942 e 2843 cm^{-1}
Grupamento COOH	1599 cm^{-1}
Vibração de anel aromático	1509 cm^{-1}
Estiramento C–O do grupo carboxilato	1420 cm^{-1}
Estiramento OH	1327 cm^{-1}
Estiramento C–O de álcoois secundários	1124 cm^{-1}

Fonte: Autoral.

O espectro do lignosulfonato de sódio é apresentado na Figura 13, suas principais bandas podem ser analisadas na Tabela 11. No espectro, a banda em torno de 3420 cm^{-1} , refere-se ao estiramento OH; próximo a 2935 cm^{-1} , é possível visualizar as bandas associadas ao estiramento CH; por volta de 1600 e 1510 cm^{-1} , observam-se as bandas referente ao estiramento em anéis aromáticos; por volta de 1420 e 1190 cm^{-1} , se projetam as bandas referentes ao estiramento C–O; em torno de 1046-1036 cm^{-1} , é possível visualizar a banda de estiramento simétrico do S=O; já a banda que se observa próxima a 655 cm^{-1} , é devido à vibração do estiramento C–S, relativa à ligação química dos grupos sulfônicos (TAVERNA; 2016; GU *et al.*, 2019; JI *et al.*, 2020).

Figura 13 - FTIR do lignosulfonato de sódio, em pastilha de KBr.

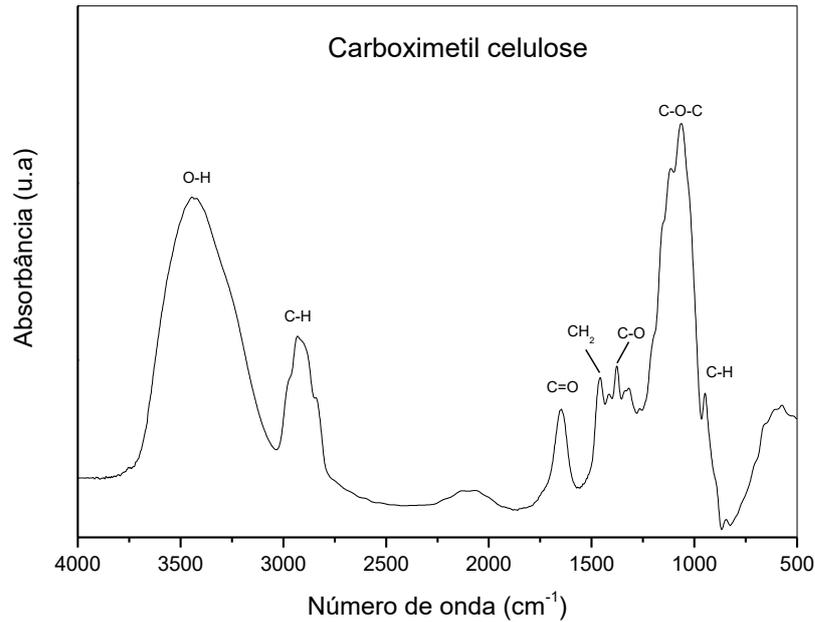
Fonte: Autoral.

Tabela 11 - Atribuição das principais bandas de absorção do lignosulfonato de sódio.

Grupos	Bandas
Estiramento axial (OH)	3431 cm^{-1}
Estiramento axial (CH)	2940 cm^{-1}
Estiramento em anéis aromáticos	1594 e 1512 cm^{-1}
Estiramento (C–O)	1418 e 1200 cm^{-1}
Estiramento simétrico (S=O)	1042 cm^{-1}
Vibração de estiramento (C–S)	662 cm^{-1}

Fonte: Autoral.

Na Figura 14, é apresentado o espectro da carboximetil celulose. Já as suas principais bandas se encontram descritas na Tabela 12. Os principais picos da CMC são atribuídos da seguinte forma: uma banda em torno de 3400 cm^{-1} referente ao estiramento OH; próximo a 2930 e 2850 cm^{-1} aparece a banda de estiramento CH; observa-se próximo a 1600 cm^{-1} , a banda referente a deformação de C=O; a banda em torno de 1450 cm^{-1} , refere-se a ligação do grupo CH₂; próximo a 1360 cm^{-1} , é possível visualizar a banda de deformação C–O; em torno de 1120 e 1070 cm^{-1} , aparecem as bandas relacionadas ao estiramento C–O–C; e a banda próxima a 900 cm^{-1} , refere-se a deformação angular de CH (BURGARDT, 2012; SANTOS, 2013; AHMED *et al.*, 2016; DELLALI *et al.*, 2021).

Figura 14 - FTIR da carboximetil celulose, em pastilha de KBr.

Fonte: Autoral.

Tabela 12 - Atribuição das principais bandas de absorção da carboximetil celulose.

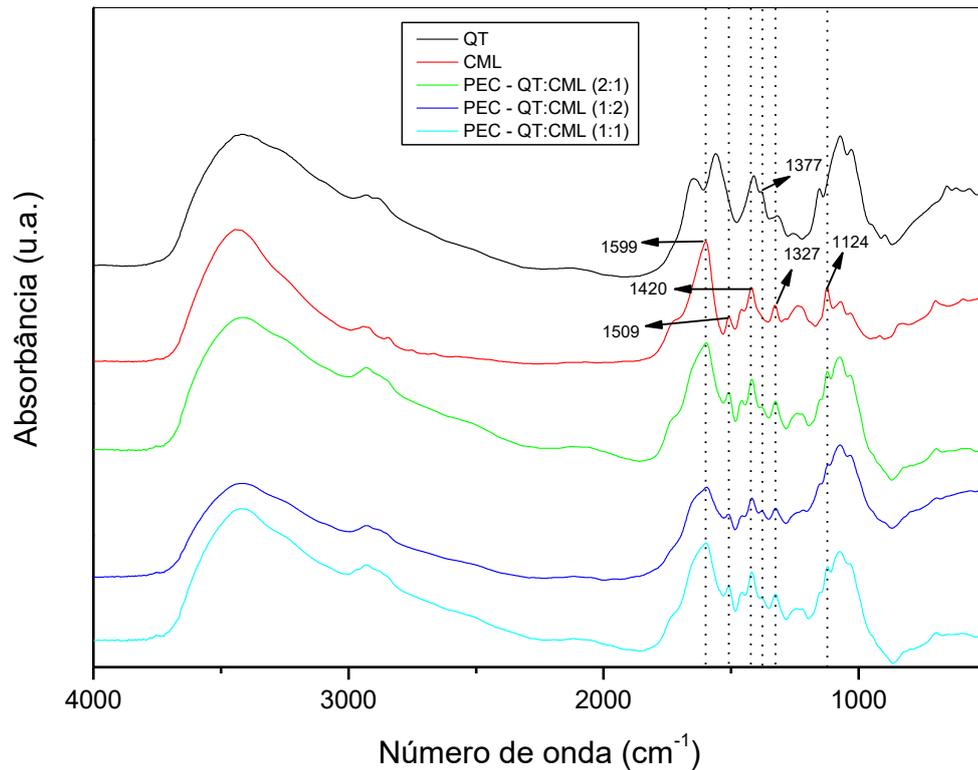
Grupos	Bandas
Estiramento axial (OH)	3435 cm ⁻¹
Estiramento axial (CH)	2932 e 2843 cm ⁻¹
Deformação axial de (C=O)	1647 cm ⁻¹
Estiramento do grupo (CH ₂)	1457 cm ⁻¹
Deformação (C-O)	1377 cm ⁻¹
Estiramento (C-O-C)	1115 e 1065 cm ⁻¹
Deformação angular (CH)	949 cm ⁻¹

Fonte: Autoral.

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos PECs

É possível constatar na Figura 15, os espectros dos PECs de QT:CML nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1. Já as principais diferenças observadas quando comparado os espectros das amostras de PEs com os PECs, podem ser analisadas na Tabela 13. Por meio dos dados obtidos, constata-se que a maioria dos picos característicos dos PEs de QT e CML também se fazem presentes nos PECs de QT:CML. Além disso, é perceptível a ocorrência de pequenas alterações nos picos dos PECs, tais como pequenos deslocamentos.

Figura 15 - FTIR dos PECs de QT:CML (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.



Fonte: Autoral.

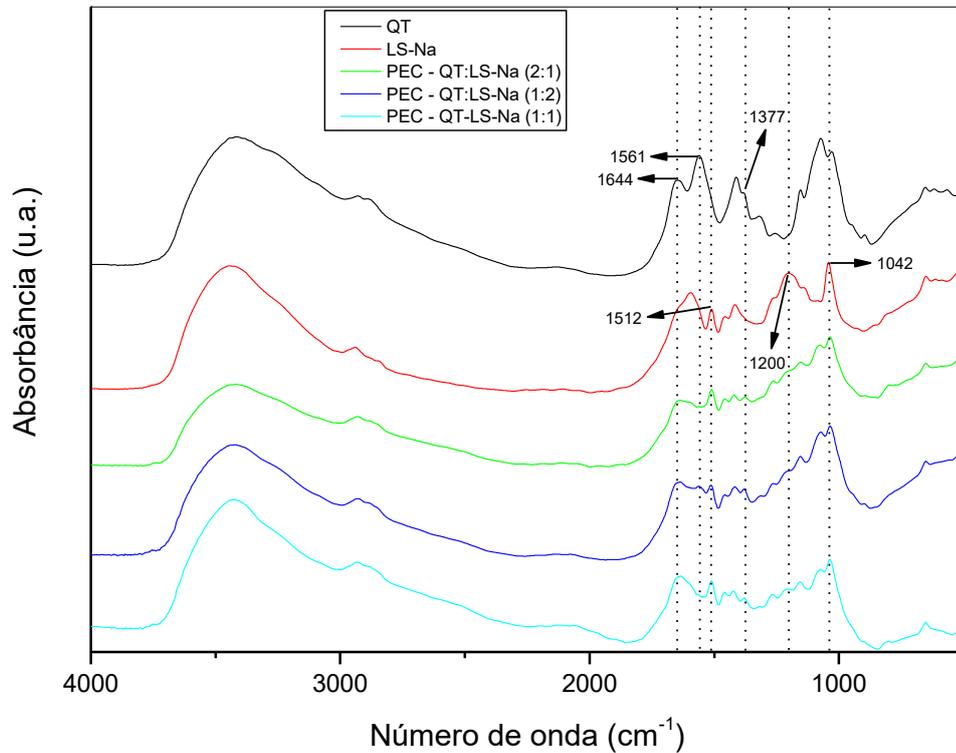
Tabela 13 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de QT:CML (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1} .

Grupos	QT	CML	QT:CML 1:1	QT:CML 1:2	QT:CML 2:1
Estiramento axial OH	3422	3443	3424	3423	3423
	2931	2942	2930	2929	2930
Estiramento axial CH	e	e	e	e	e
	2877	2843	2853	2857	2850
Deformação axial C=O	1644	-	-	-	-
Grupo COOH	-	1599	1597	1595	1598
Deformação angular NH	1561	-	-	-	-
Vibração anel aromático	-	1509	1507	1509	1509
C-O (grupo carboxilato)	-	1420	1418	1418	1419
Deformação axial C-N	1411	-	-	-	-
Deformação CH ₃	1377	-	1379	1379	1380
Estiramento OH	-	1327	1325	1325	1327
	1319	-	-	-	-
Ligação C-O	e	-	-	-	-
	1256	-	-	-	-
Estruturas polissacarídicas	1156	1070	1153	1153	1153
	1072	e	1074	1072	1074
	1028	1030	1030	1031	1033
	894	-	-	-	-
Estiramento C-O de álcoois secundários	-	1124	1123	1122	1122

Fonte: Autoral.

Na Figura 16, é possível constatar os espectros dos PECs de QT:LS-Na nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1. Enquanto as possíveis diferenças nos espectros podem ser verificadas na Tabela 14.

Figura 16 - FTIR dos PECs de QT:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.



Fonte: Autoral.

Tabela 14 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de QT:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1} .

Grupos	QT	LS-Na	QT:LS-Na 1:1	QT:LS-Na 1:2	QT:LS-Na 2:1
Estiramento OH	3422	3431	3433	3435	3440
	2931		2931	2929	2931
Estiramento CH	e	2940	e	e	e
	2877		2854	2854	2857
Deformação C=O	1644	-	1637	1642	1647
Estiramento em anéis aromáticos	-	1594			
		e	1513	1515	1511
		1512			
Deformação NH	1561	-	-	1556	-
Deformação CH ₃	1377	-	1378	1380	1378
	1319	1418	1422	1419	1422
Deformação C-O	e	e	e	e	e
	1256	1200	1216	1211	1208
	1156		1153	1155	1153
Estruturas polissacarídicas	a	-	a	a	a
	894		892	897	899
Estiramento S=O	-	1042	1039	1034	1036

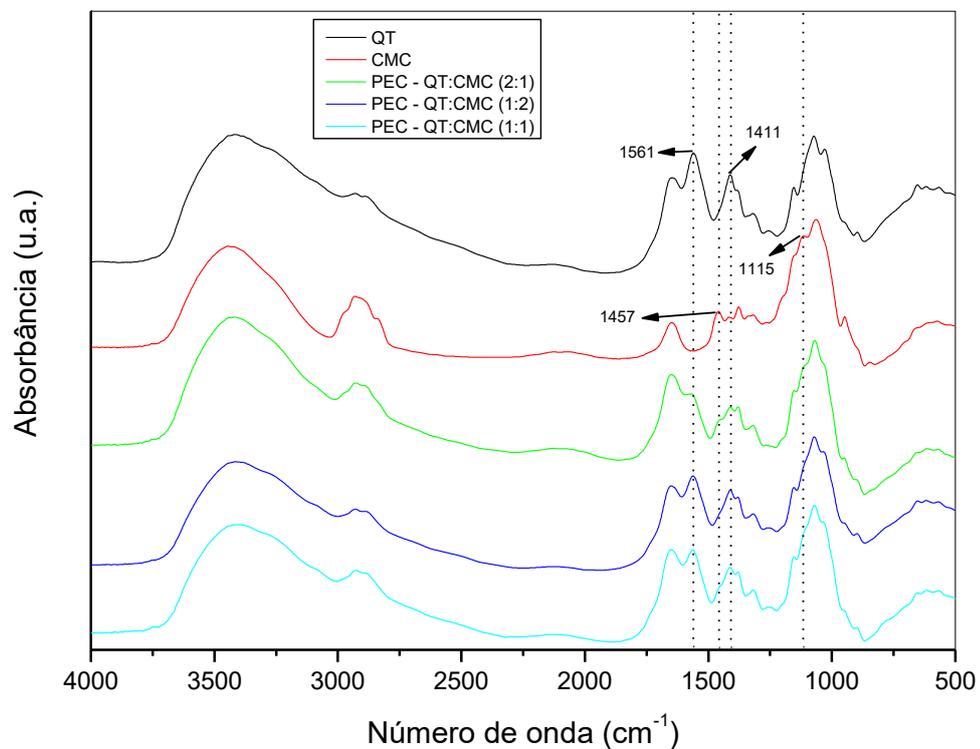
Estiramento C-S	-	662	654	652	652
-----------------	---	-----	-----	-----	-----

Fonte: Autoral.

Por meio das análises, é possível constatar que os espectros dos PECs de QT:LS-Na produzidos apresentaram as características principais dos PEs originais. Podendo ser identificado também algumas pequenas alterações nos PECs devido às interações que ocorreram entre os dois materiais utilizados, principalmente na região entre 1800 a 1200 cm^{-1} , onde se observa deslocamentos que podem indicar interações. De acordo com GU *et al.* (2019), algumas das interações prováveis de ocorrer entre a quitosana e o lignosulfonato, diz respeito as ligações fracas de hidrogênio e interação eletrostática, por exemplo. Ademais, é possível constatar ainda que o pico em 1561 cm^{-1} oriundo da QT, se encontra bem visível apenas no espectro de FTIR de QT:LS-Na com uma razão de massa de 1:2.

Na Figura 17, é apresentado os espectros dos PECs de QT:CMC nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1. Já a Tabela 15, apresenta um resumo com as principais absorções dos PEs de QT, CMC e dos PECs.

Figura 17 - FTIR dos PECs de QT:CMC (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.



Fonte: Autoral.

Tabela 15 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de QT:CMC (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1} .

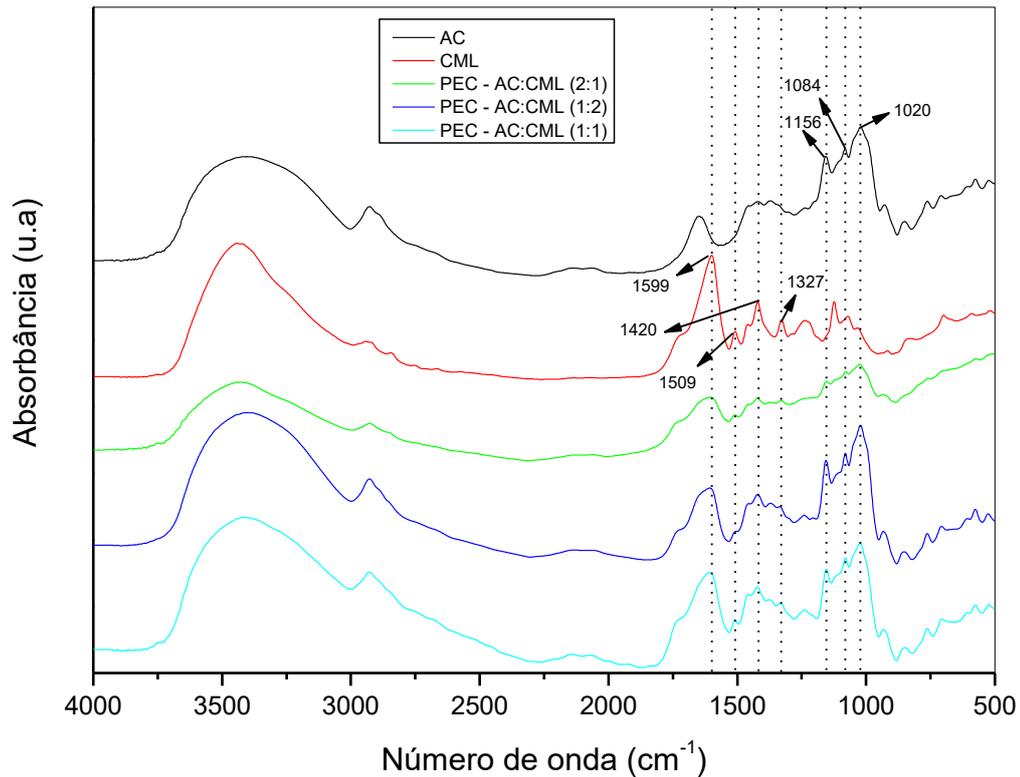
Grupos	QT	CMC	QT:CMC 1:1	QT:CMC 1:2	QT:CMC 2:1
--------	----	-----	---------------	---------------	---------------

Estiramento axial OH	3422	3435	3413	3418	3430
	2931	2932	2932	2932	2932
Estiramento axial CH	e	e	e	e	e
	2877	2843	2881	2881	2886
Deformação axial C=O	1644	1647	1650	1650	1650
Deformação angular NH	1561	-	1563	1562	1568
Estiramento CH ₂	-	1457	-	-	1456
Deformação axial C-N	1411	-	1411	1411	1411
	1319		1317	1317	1319
Ligação C-O	e	1377	e	e	e
	1256		1380	1380	1380
		1115			
Ligação C-O-C	-	e	-	-	1112
		1065			

Fonte: Autoral.

De acordo com os espectros dos PEs, é possível verificar que as amostras de QT e CMC apresentam espectros um pouco semelhantes, visto que as estruturas de suas cadeias são parecidas. Já ao comparar os espectros dos PECs produzidos, é possível constatar que os mesmos apresentam bastantes semelhanças entre si, o que acaba por sugerir estruturas similares. No entanto, cabe ressaltar que o PEC de QT:CMC com proporção 2:1 apresentou em 1456 e 1112 cm^{-1} picos que são referentes a CMC, enquanto em QT:CMC (1:1 e 1:2) esses picos não foram identificados.

A Figura 18 apresenta os espectros de infravermelho dos PEs de AC e CML, assim como os espectros dos PECs produzidos a partir das amostras originais. Para melhor compreensão dos resultados, a Tabela 16 apresenta um resumo com as principais absorções do AC, CML e dos PECs. Ao analisar os dados fornecidos na Tabela 16, é possível constatar que os espectros dos PECs obtidos por meio da interação entre AC e CML apresentaram os principais picos oriundos desses PEs. Observou-se ainda a presença de algumas pequenas alterações nas bandas dos PECs, como, por exemplo: pequenos deslocamentos.

Figura 18 - FTIR dos PECs de AC:CML (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.

Fonte: Autoral.

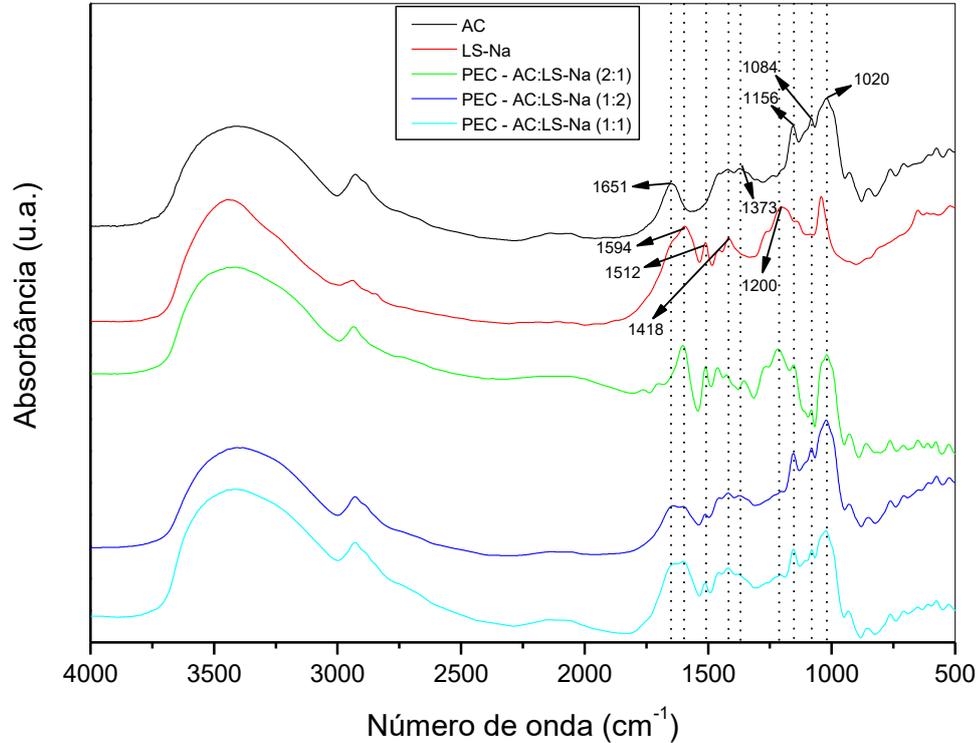
Tabela 16 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de AC:CML (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1} .

Grupos	AC	CML	AC:CML 1:1	AC:CML 1:2	AC:CML 2:1
Estiramento axial (OH)	3419	3443	3421	3411	3438
Estiramento axial (CH)	2932	2942 e 2843	2926	2928	2923
Deformação angular de H ₂ O	1651	-	-	-	-
Grupamento COOH	-	1599	1607	1603	1600
Vibração de anel aromático	-	1509	1508	1508	1508
C-O do grupo carboxilato	-	1420	1421	1421	1421
Deformação angular (CH)	1373	-	1371	1370	1372
Estiramento OH	-	1327	1331	1333	1329
Deformação axial (C-O-C)	1156 e 1084	-	1154 e 1080	1154 e 1080	1154 e 1079
C-O de álcoois secundários	-	1124	-	-	-
Deformação axial (C-O)	1020	-	1023	1022	1025
Ligação glicosídica α -1,4	929	-	933	933	936

Fonte: Autoral.

Na Figura 19, é possível visualizar os espectros dos PECs de AC:LS-Na nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1. Os principais picos dos PEs e PECs podem ser analisados na Tabela 17.

Figura 19 - FTIR dos PECs de AC:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1), em pastilha de KBr.



Fonte: Autoral.

Tabela 17 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de AC:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1) em cm^{-1} .

Grupos	AC	LS-Na	AC:LS-Na 1:1	AC:LS-Na 1:2	AC:LS-Na 2:1
Estiramento axial (OH)	3419	3431	3428	3417	3450
Estiramento axial (CH)	2932	2940	2930	2929	2935
Deformação angular de H ₂ O	1651	-	1639	1644	-
Estiramento em anéis aromáticos	-	1594	1600	1599	1602
	-	1512	1513	1511	1511
Deformação angular (CH ₂)	1421	-	-	-	-
Deformação angular (CH)	1373	-	1375	1375	1354
Deformação axial (C–O–C)	1156	-	1154	1154	1154
	e	-	e	e	e
Estiramento simétrico (SO ₃)	1042	-	-	-	-
Estiramento (C–O)	-	1418	1420	1420	1426
	-	1200	1205	1203	1217
Deformação axial (C–O)	1020	-	1023	1021	1018
Ligação glicosídica α -1,4	929	-	932	929	927

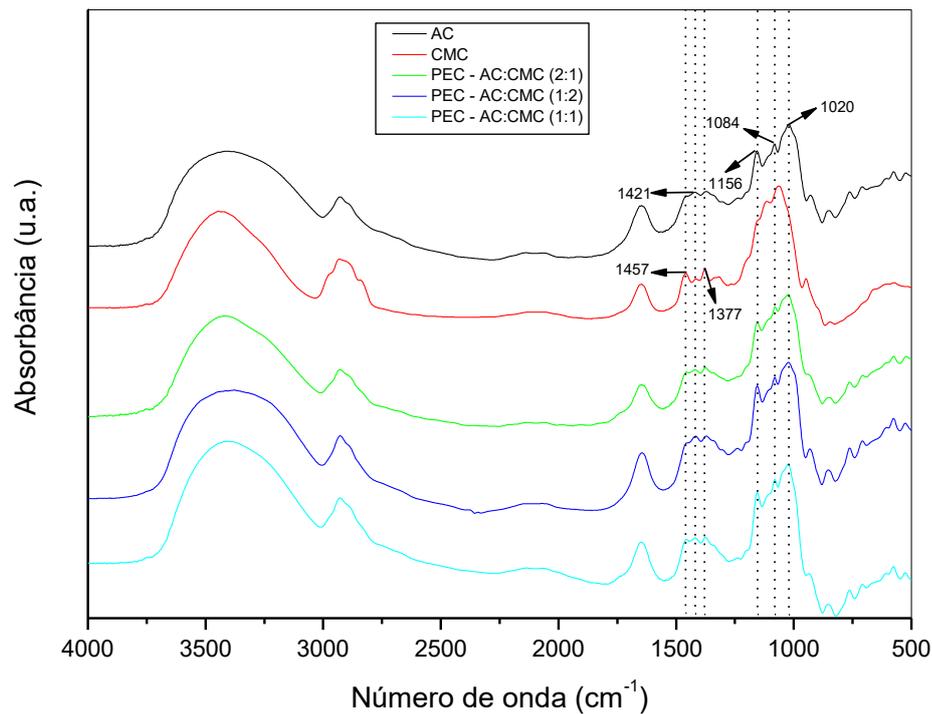
Vibração de estiramento (C–S)	-	662	651	649	652
-------------------------------	---	-----	-----	-----	-----

Fonte: Autoral.

Analisando e comparando os espectros das amostras de PEs com os dos PECs, é possível verificar que uma grande parte dos picos das amostras iniciais se encontram projetadas nos espectros dos produtos que foram produzidos. Consta-se ainda, que os espectros dos PECs apresentam alterações, tais como: pequenos deslocamentos. Além disso, nos espectros dos PECs, é possível constatar a presença do pico de deformação angular de H₂O (banda em 1651 cm⁻¹ no AC) apenas nas análises das amostras de proporções 1:1 e 1:2, enquanto na amostra de PEC com a maior proporção de AC, ou seja, a de 2:1, esse pico não se faz presente.

É apresentado na Figura 20, os espectros dos PECs analisados de AC:CMC nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1. Já as suas principais bandas de absorções podem ser analisadas na Tabela 18.

Figura 20 - FTIR dos PECs de AC:CMC (1:1, 1:2 e 2:1).



Fonte: Autoral.

Tabela 18 - Bandas vibracionais de FTIR associadas aos PECs de AC:CMC (1:1, 1:2 e 2:1) em cm⁻¹.

Grupos	AC	CMC	AC:CMC	AC:CMC	AC:CMC
			1:1	1:2	2:1
Estiramento axial OH	3419	3435	3408	3411	3420
		2932			
Estiramento axial CH	2932	e	2928	2927	2928

	2843				
Deformação angular CH ₂	1421	1457	1459 e 1419	1457 e 1417	1456 e 1421
Deformação angular CH	1373	-	-	-	-
Deformação C–O	-	1377	1375	1372	1375
Deformação axial C–O–C	1156 e 1084	-	1155 e 1080	1154 e 1080	1155 e 1080
Deformação axial (C–O)	1020	-	1023	1023	1024
Estiramento (C–O–C)	-	1115 e 1065	-	-	-
Deformação angular CH	-	949	-	-	-
Ligação glicosídica α -1,4	929	-	936	931	936

Fonte: Autoral.

Com base nos dados obtidos, constata-se semelhança entre os espectros de PEs de AC e CMC, uma vez que eles apresentam uma grande quantidade de picos semelhantes entre si. Já ao analisar os dados dos PECs, é possível verificar que ambos apresentam estruturas semelhantes, com apenas algumas pequenas alterações, tais como o fato de apresentarem pequenos deslocamentos.

De modo geral, constatamos que os espectros originados por meio das interações entre QT e LS-Na apresentaram uma maior nitidez para avaliar a formação dos PECs. Essa confirmação se deve ao fato dessas amostras terem apresentado picos com deslocamentos bem perceptíveis, o que acaba por sugerir a existência de interações significativas.

4.4.3 Termogravimetria (TG)

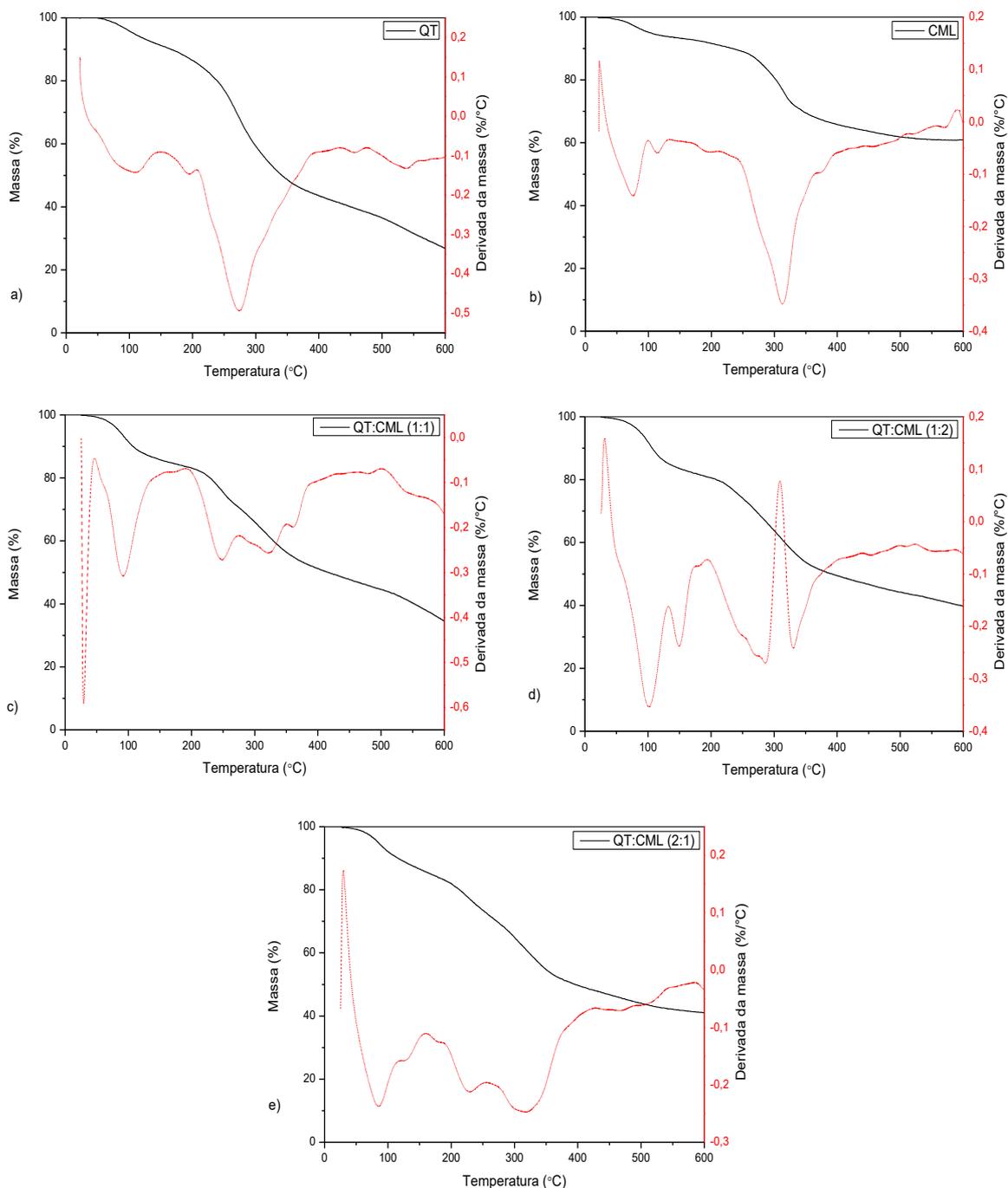
A termogravimetria, é um método que tem por finalidade avaliar as mudanças químicas, físicas e estruturais da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo (NURAZZI *et al.*, 2021). Os resultados obtidos por meio dessa técnica dependem de vários parâmetros, como: atmosfera, massa, taxa de aquecimento e tratamento aplicado, por exemplo (SILVA NETO *et al.*, 2021).

Dessa forma, as análises dos PEs de QT, AC, CML, LS-Na e CMC, foram realizadas com o intuito de analisar as curvas TG e DTG desses polímeros puros, bem como dos PECs produzidos. Levando isso em consideração, os dados para as análises da temperatura de degradação para cada um dos PEs e PECs foram coletados em T_{onset} , que é a temperatura que se inicia a decomposição, e foi obtida pelo método da interseção das tangentes das curvas TG.

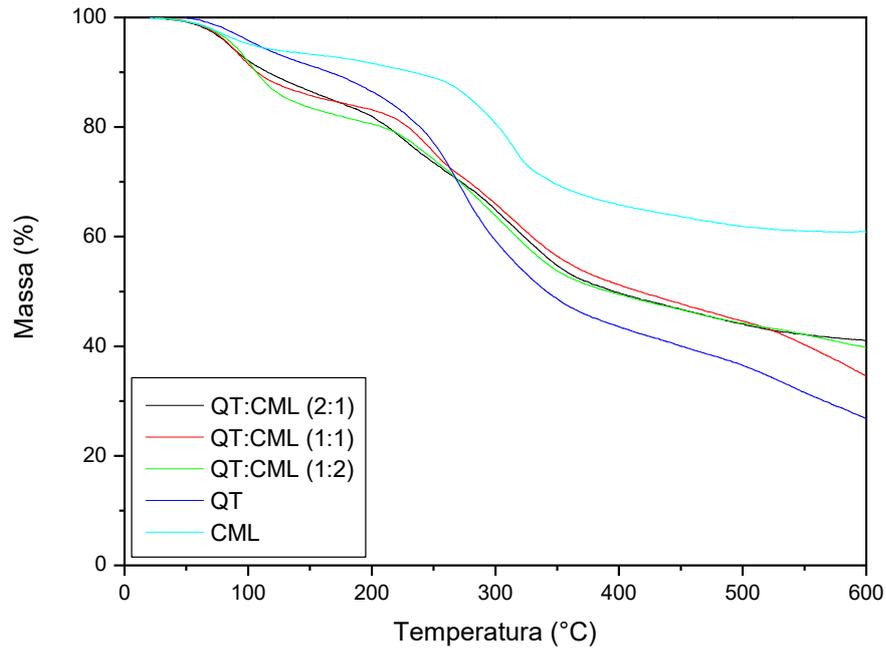
Sendo que $T_{\text{máx}}$ é a temperatura na qual a taxa de decomposição atinge o seu máximo, e ela é obtida pelo pico da derivada da curva TG.

É possível verificar na Figura 21, as curvas TG e DTG de QT, CML e dos PECs de QT:CML. Já na Figura 22, é possível analisar as curvas TG dos PEs comparativamente com as dos seus PECs. Enquanto os valores para a temperatura de decomposição das amostras podem ser conferidos na Tabela 19.

Figura 21 - Curvas TG e DTG de: a) QT; b) CML; c) QT:CML 1:1; d) QT:CML 1:2; e) QT:CML 2:1.



Fonte: Autoral.

Figura 22 - Curvas TG para QT, CML e PECs de QT:CML (1:1, 1:2 e 2:1).

Fonte: Autoral.

Tabela 19 - Temperatura das etapas de decomposição de QT, CML e PECs de QT:CML (1:1, 1:2 e 2:1).

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)
QT	233,15	277,05
CML	278,15	314,75
QT:CML (1:1)	222,25	311,50
QT:CML (1:2)	221,65	294,65
QT:CML (2:1)	208,10	304,50

Menor que dos PEs

Intermediário aos PEs

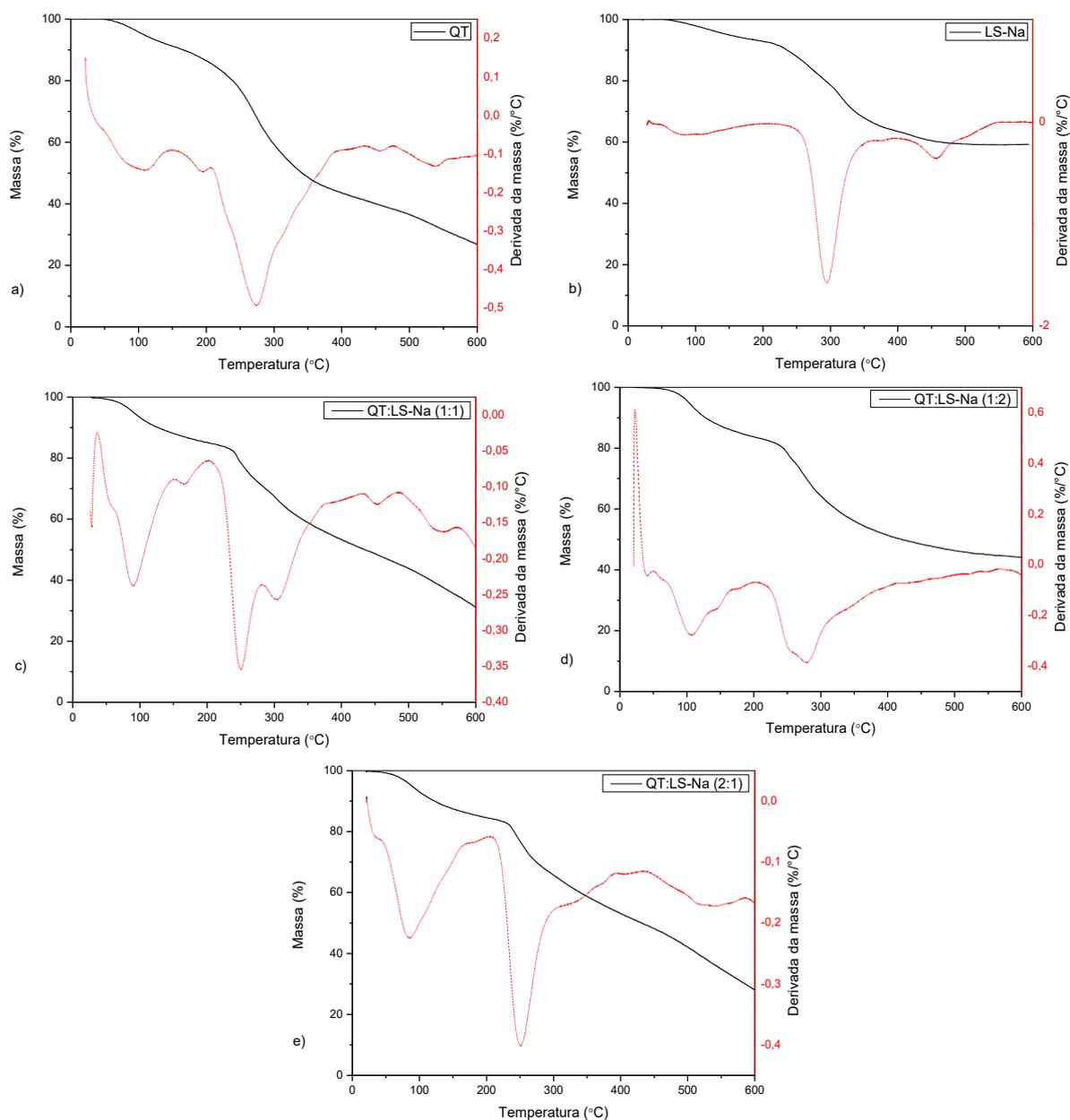
Fonte: Autoral.

Analisando as curvas TG e DTG da QT, CML e de seus PECs, é possível constatar uma pequena perda de massa inicial (água ou até mesmo umidade residual) próxima a 100 °C. Ademais, o processo de decomposição da QT ocorre na faixa de 230 a 280 °C. De acordo com Pereira *et al.* (2019), a perda de massa da QT ocorrendo nessa faixa, é um indicativo da ruptura de suas ligações de hidrogênio e das suas cadeias moleculares. Enquanto o processo de decomposição da CML ocorre em torno de 300 °C. Para o PEC (1:1), é possível constatar próximo à reação principal, a ocorrência de reações secundárias. No PEC (1:2), verifica-se que pelo menos duas reações se encontram parcialmente sobrepostas. Já ao analisar a Tabela 19, com os valores das temperaturas dos polímeros de QT e CML, observa-se que os PEs apresentam T_{onset} e $T_{máx}$ com valores distintos um do outro. E ao analisar e comparar os dados referentes aos PECs de QT:CML, é possível constatar que ambos apresentaram uma redução

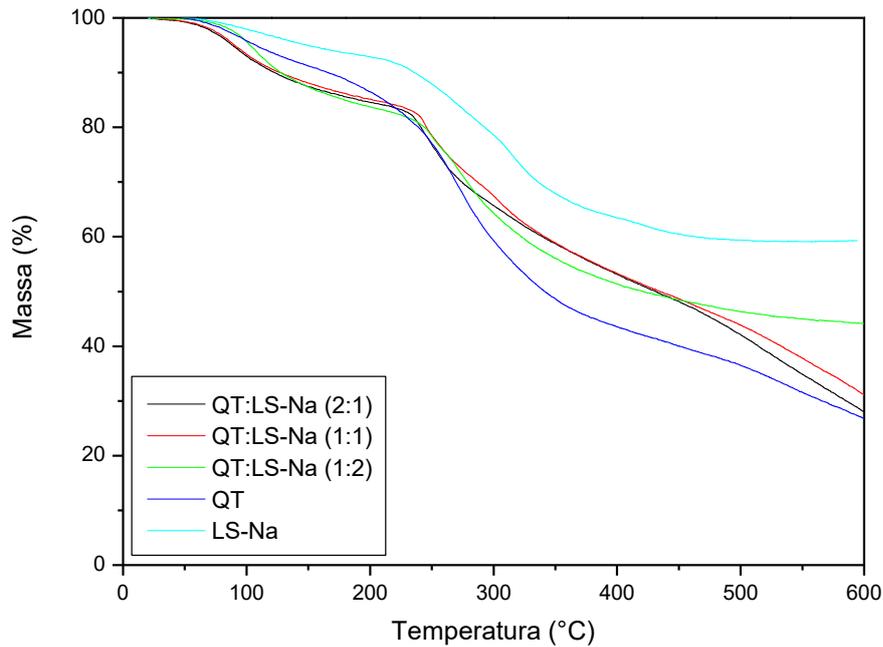
em sua estabilidade térmica, com redução nos valores de T_{onset} . Porém, observa-se também que a $T_{máx}$ dos PECs apresentaram valores intermediários aos dos PEs.

Na Figura 23, é apresentado as curvas TG e DTG de QT, LS-Na e dos PECs de QT:LS-Na. Já na Figura 24, é possível observar as curvas TG dos polímeros puros comparativamente com as dos seus PECs. Na Tabela 20 se encontra os valores da temperatura de decomposição dos polímeros puros e dos PECs analisados.

Figura 23 - Curvas TG e DTG de: a) QT; b) LS-Na; c) QT:LS-Na 1:1; d) QT:LS-Na 1:2; e) QT:LS-Na 2:1.



Fonte: Autoral.

Figura 24 - Curvas TG para QT, LS-Na e PECs de QT:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1).

Fonte: Autoral.

Tabela 20 - Temperatura das etapas de decomposição de QT, LS-Na e PECs de QT:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1).

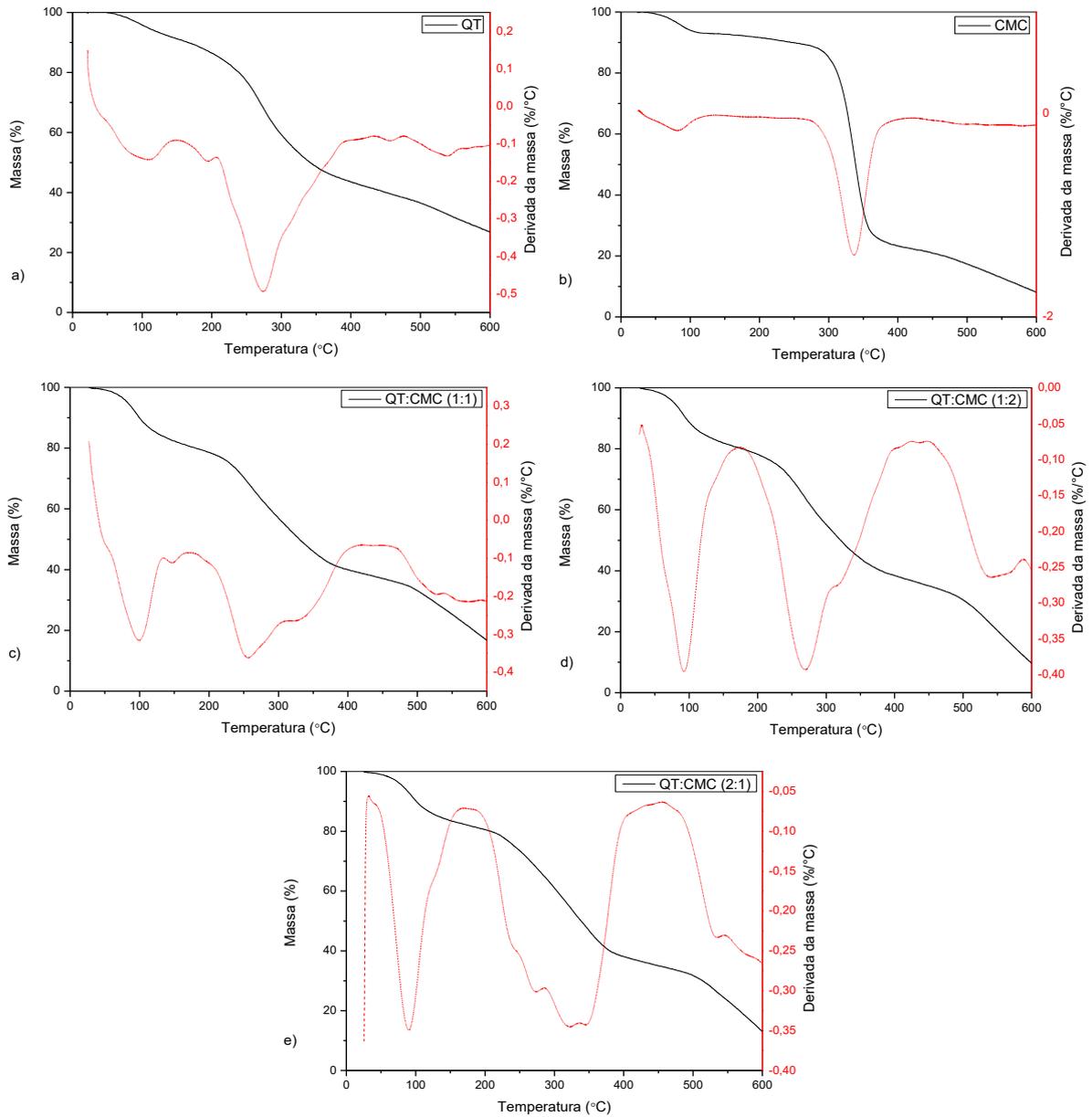
Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	
QT	233,15	277,05	→ Maior que dos PEs
LS-Na	227,90	320,65	
QT:LS-Na (1:1)	236,95	304,20	→ Intermediário aos PEs
QT:LS-Na (1:2)	246,85	282,30	
QT:LS-Na (2:1)	233,20	296,65	

Fonte: Autoral.

No que concerne a curva TG e DTG do LS-Na, constata-se que esse polímero está se decompondo em uma faixa próxima a 300 °C, temperatura referente ao primeiro evento. Conforme Ji *et al.* (2020), a temperatura citada, é referente a decomposição de compostos fenólicos, tais como: anéis aromáticos, grupos hidroxila e grupos alquila; e sendo que o segundo evento ocorre próximo a 460 °C. Já na primeira etapa do processo de decomposição dos PECs, observa-se perda de massa ocorrendo em torno de 40 a 100 °C, o que indica que as moléculas de água estão sendo evaporadas. É possível constatar ainda a decomposição dos PECs (1:2 e 2:1) ocorrendo em uma faixa próxima a 280 e 250 °C, respectivamente. Ademais, ressalta-se que o PEC de LS-Na (1:1), apresenta uma série de reações menores e/ou secundárias ocorrendo simultaneamente, ou próximas à reação principal.

Acerca dos dados fornecidos na Tabela 20, constata-se que os PECs apresentaram curvas com estabilidade térmica intermediária entre as dos PEs, tal resultado pode ser verificado

Figura 26 - Curvas TG e DTG de: a) QT; b) CMC; c) QT:CMC 1:1; d) QT:CMC 1:2; e) QT:CMC 2:1.



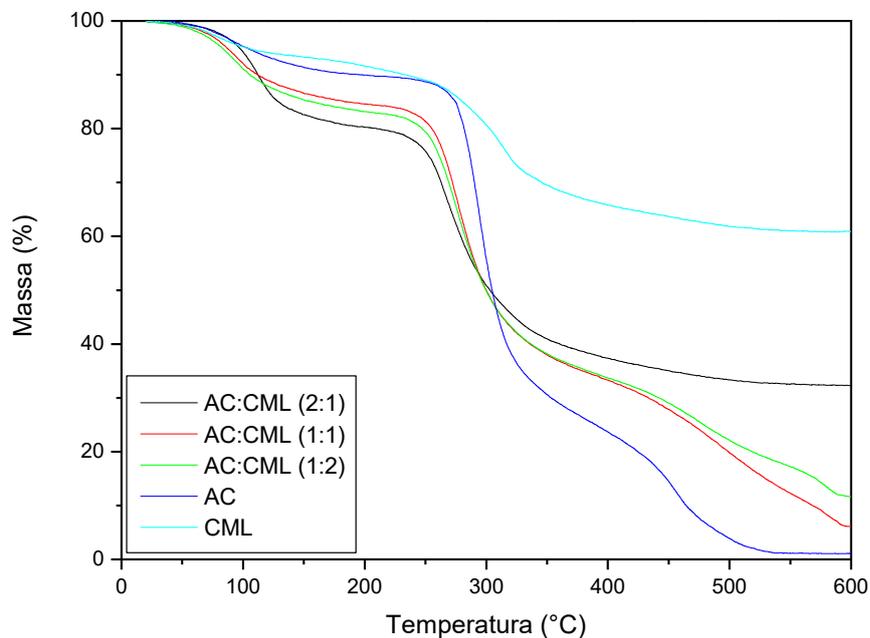
Fonte: Autoral.

Conforme pode ser observado nas curvas TG e DTG, o processo de decomposição da amostra referente ao PE de CMC acontece em dois estágios. O primeiro estágio se encontra relacionado com a perda de água; já o segundo estágio está ocorrendo na faixa entre 310 a 350 °C. De acordo com Wang *et al.* (2019), a decomposição ocorrendo na faixa entre 250 a 400 °C, é descrito como a decomposição térmica da CMC, em que envolve o seu processo de descarboxilação. Ao analisar as curvas TG e DTG referente aos PECs, é possível constatar que próximo a 100 °C há a ocorrência de perda de massa inicial; além disso, constata-se também a ocorrência de uma série de eventos distintos para esses materiais. Em relação aos dados dos

PECs apresentados na Tabela 21, é possível constatar que as amostras apresentaram redução na estabilidade térmica, com deslocamento das curvas para temperaturas inferiores, bem como redução nos valores de T_{onset} para as amostras de QT:CMC (1:1 e 1:2) e redução dos valores de $T_{máx}$ para ambos os PECs.

Em relação às curvas TG dos PEs e PECs, respectivamente, as mesmas podem ser analisadas na Figura 27. Enquanto os valores para a temperatura de decomposição desses materiais se encontram descritos na Tabela 22. Na Figura 28, observam-se as curvas TG e DTG dos PEs de AC, CML, bem como as curvas dos PECs de AC:CML (1:1, 1:2 e 2:1).

Figura 27 - Curvas TG para AC, CML e PECs de AC:CML (1:1, 1:2 e 2:1).



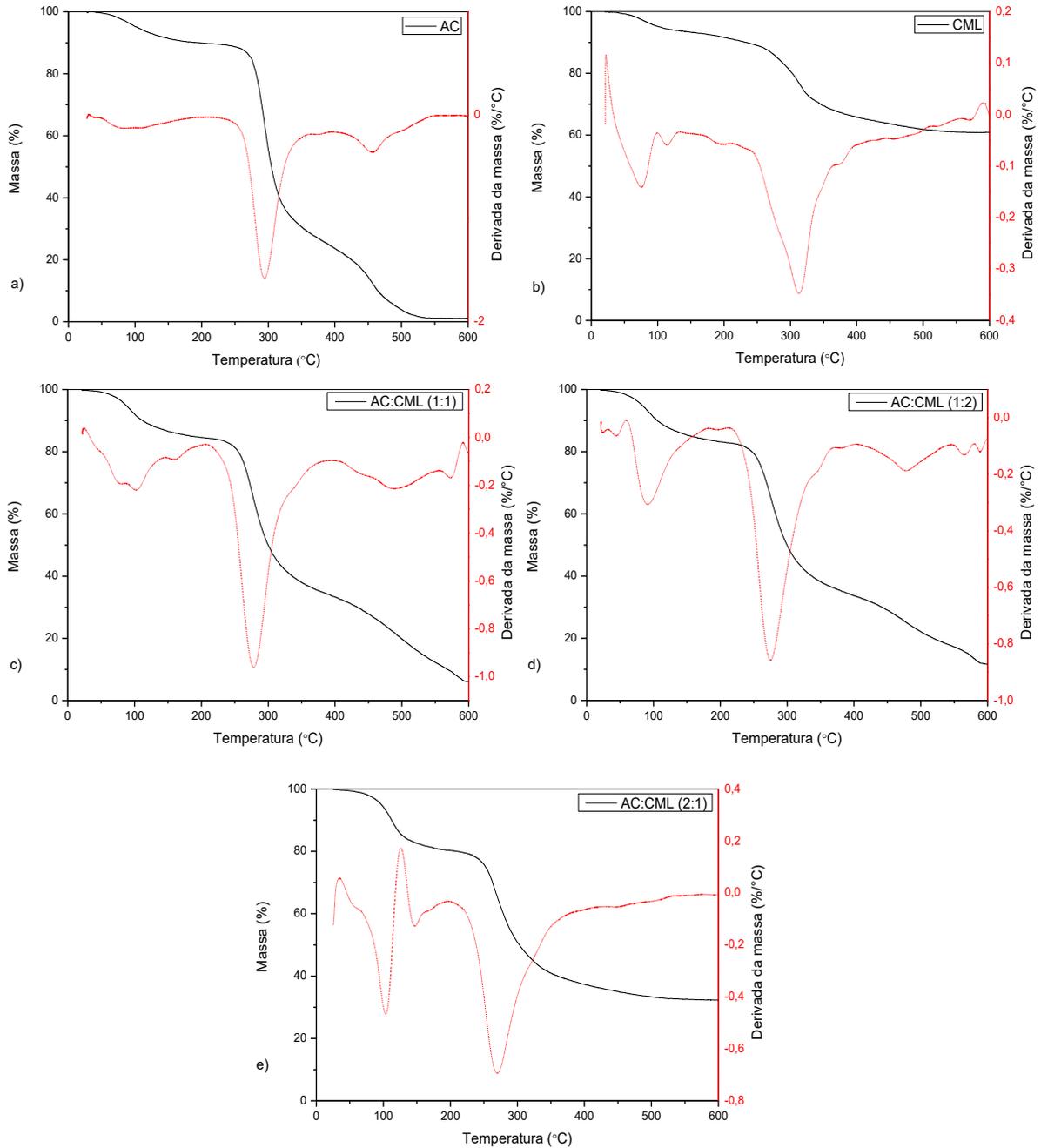
Fonte: Autoral.

Tabela 22 - Temperatura das etapas de decomposição de AC, CML e PECs de AC:CML (1:1, 1:2 e 2:1).

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	
AC	277,80	293,85	Menor que dos PEs
CML	278,15	314,75	
AC:CML (1:1)	256,35	277,20	Menor que dos PEs
AC:CML (1:2)	256,35	274,00	
AC:CML (2:1)	254,10	267,90	

Fonte: Autoral.

Figura 28 - Curvas TG e DTG de: a) AC; b) CML; c) AC:CML 1:1; d) AC:CML 1:2; e) AC:CML 2:1.



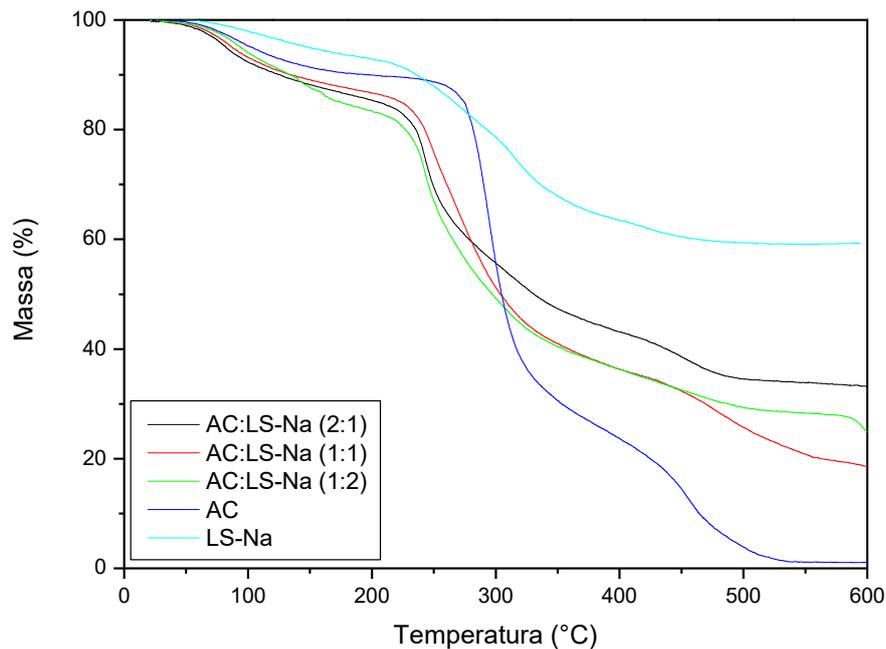
Fonte: Autoral.

Analisando as curvas TG e DTG do PE de AC, é possível constatar a presença de dois eventos térmicos distintos, o primeiro ocorrendo em torno de 300 °C; já o segundo evento, que denota a decomposição do material, ocorre por volta de 450-500 °C. Para as curvas TG e DTG dos PECs, é possível constatar, que em um primeiro momento, ocorre uma pequena perda de massa desses materiais. Observa-se ainda, que os PECs de AC:CML (1:1 e 1:2) apresentam uma série de eventos térmicos distintos. Já o PEC de AC:CML (2:1), apresenta apenas três

eventos distintos, sendo que seu processo de decomposição ocorre em uma temperatura próxima a 270 °C. E conforme pode ser observado nos dados presentes na Tabela 22, os PEs de AC e CML apresentaram valores de T_{onset} e $T_{máx}$ bem próximos. De acordo com Santos (2014), o fato dos valores de decomposição dos PEs serem próximos, não é necessariamente um indicativo de miscibilidade, no entanto, pode significar, por exemplo, uma sobreposição dos seus picos, assim como um indicativo de boa compatibilidade entre os dois polímeros. Já em relação aos PECs, constata-se que ambas as amostras apresentaram valores para T_{onset} e $T_{máx}$ inferior aos dos polímeros puros.

Na Figura 29, se encontram as curvas TG dos PEs comparativamente aos dos seus PECs. Já os valores para a temperatura de decomposição dessas amostras se encontram descritos na Tabela 23. Na Figura 30, se encontram as curvas TG e DTG dos PEs de AC e LS-Na e dos PECs de AC:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1).

Figura 29 - Curvas TG para AC, LS-Na e PECs de AC:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1).



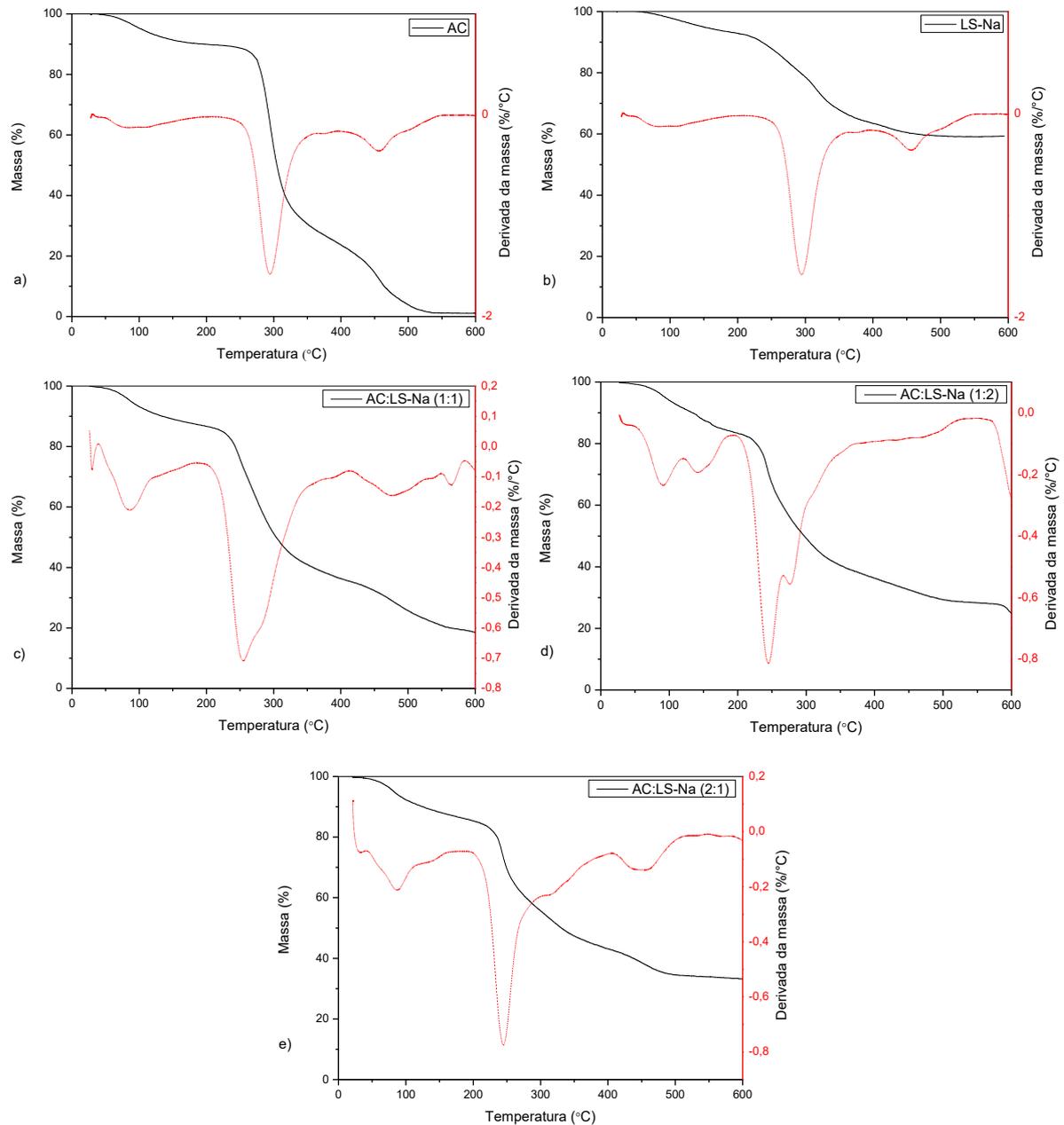
Fonte: Autoral.

Tabela 23 - Temperatura das etapas de decomposição de AC, LS-Na e PECs de AC:LS-Na (1:1, 1:2 e 2:1).

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)
AC	277,80	293,85
LS-Na	227,90	320,65
AC:LS-Na (1:1)	235,95	251,45
AC:LS-Na (1:2)	231,80	243,50
AC:LS-Na (2:1)	235,95	244,30

Fonte: Autoral.

Figura 30 - Curvas TG e DTG de: a) AC; b) LS-Na; c) AC:LS-Na 1:1; d) AC:LS-Na 1:2; e) AC:LS-Na 2:1.



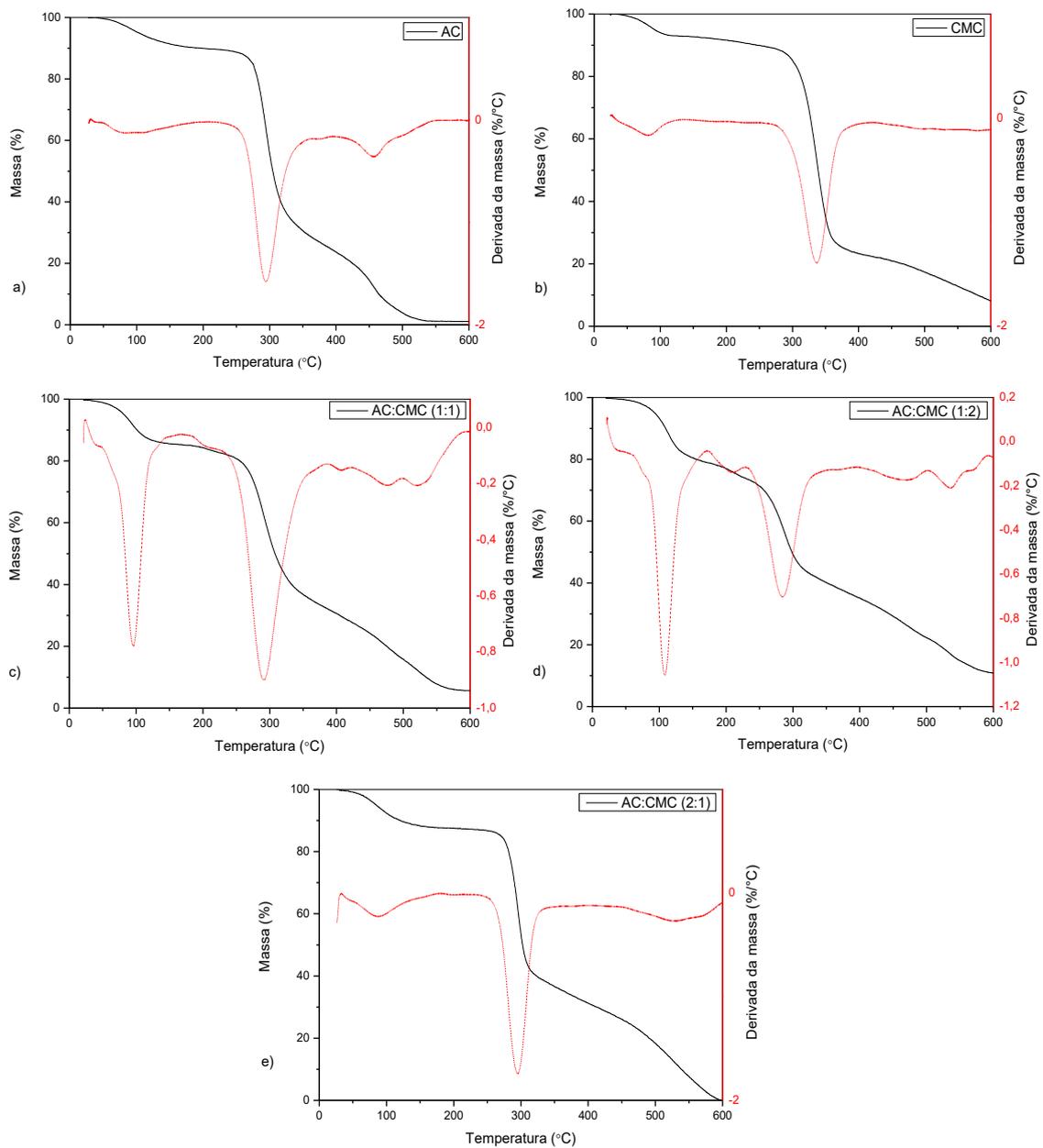
Fonte: Autoral.

Ao verificar as curvas TG e DTG para as amostras de PECs, é possível constatar a presença de pelo menos quatro eventos distintos. O primeiro evento, refere-se a perda de água, na qual a mesma, encontra-se ocorrendo próximo de 40 a 100 °C; e o último evento observado, refere-se ao processo de decomposição dos PECs. Em relação aos dados fornecidos na Tabela 23, é possível verificar que os valores para T_{onset} e $T_{máx}$ dos PEs de AC e LS-Na apresentaram temperatura inicial e final bem distintas umas das outras. Já ao verificar os valores das temperaturas para os PECs, constata-se que os valores para T_{onset} foram intermediários aos dos

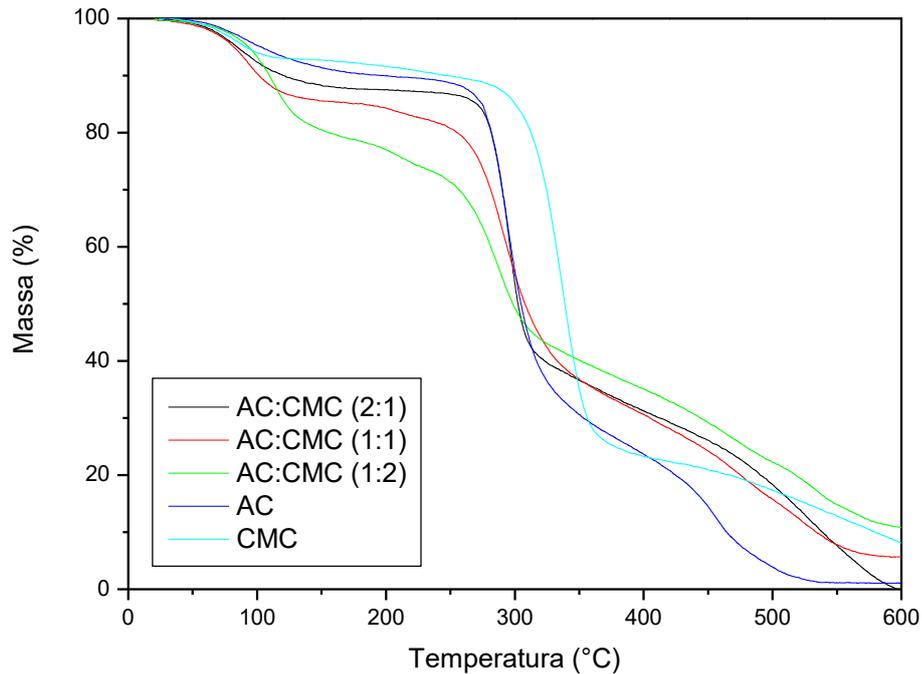
PEs, enquanto os valores de $T_{m\acute{a}x}$ foram inferiores aos dos polímeros puros. A partir dos resultados, constata-se ainda que os PECs de AC:LS-Na apresentaram um pequeno efeito sinérgico.

As curvas TG e DTG dos PEs de AC, CMC e dos PECs de AC:CMC (1:1, 1:2 e 2:1) se encontram representados na Figura 31. Na Figura 32, é possível analisar as curvas TG dos PEs comparativamente aos dos seus PECs. Já os valores para a temperatura de decomposição dessas amostras se encontram descritos na Tabela 24.

Figura 31 - Curvas TG e DTG de: a) AC; b) CMC; c) AC:CMC 1:1; d) AC:CMC 1:2; e) AC:CMC 2:1.



Fonte: Autoral.

Figura 32 - Curvas TG para AC, CMC e PECs de AC:CMC (1:1, 1:2 e 2:1).

Fonte: Autoral.

Tabela 24 - Temperatura das etapas de decomposição de AC, CMC e PECs de AC:CMC (1:1, 1:2 e 2:1).

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
AC	277,80	293,85
CMC	311,05	338,35
AC:CMC (1:1)	271,40	290,15
AC:CMC (1:2)	262,15	282,65
AC:CMC (2:1)	280,95	295,90

Fonte: Autoral.

Menor que dos PEs

Intermediário aos PEs

Por meio das curvas TG e DTG, é possível constatar que os PECs de AC:CMC apresentaram em um primeiro momento a perda de água, evento que ocorre próximo a 100 °C. No que concerne aos PECs de AC:CMC (1:1 e 1:2), constata-se que ambas as amostras apresentaram mais eventos seguidos; enquanto o PEC de AC:CMC (2:1), apresenta dois únicos eventos, sendo a sua decomposição em torno de 300 °C. Em relação aos dados fornecidos na Tabela 24, referente aos resultados das etapas de decomposição das amostras, é possível observar que os valores de T_{onset} e $T_{m\acute{a}x}$ para as amostras de AC:CMC (1:1 e 1:2) foram inferiores aos valores dos PEs. Já o PEC de AC:CMC (2:1) apresentou valor de T_{onset} e $T_{m\acute{a}x}$ intermediário aos dos PEs.

De modo geral, a variação nas proporções de PEs de cargas opostas utilizadas na obtenção dos PECs é um fator que pode influenciar nas características referente a estabilidade térmica dos complexos. Ademais, entender esses dados é fundamental para determinar as

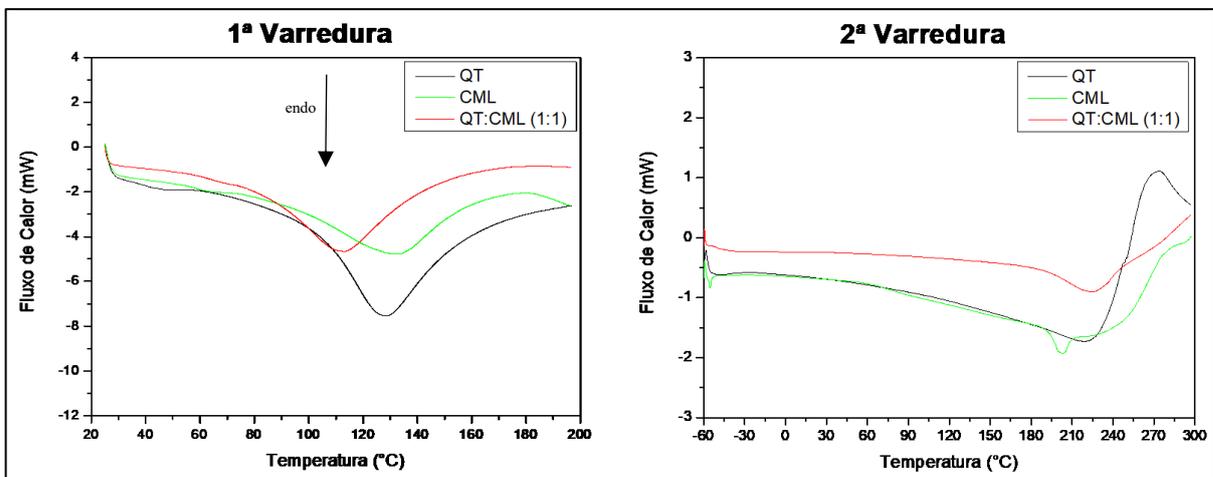
condições adequadas de processamento e aplicações para os PECs, considerando suas propriedades de decomposição e estabilidade térmica.

4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na técnica de calorimetria exploratória diferencial, uma substância ou um de seus produtos são submetidos a uma programação controlada de temperatura, na qual a mesma ocorre sob uma atmosférica específica (GARY *et al.*, 2016). A técnica é aplicada com o intuito de caracterizar as temperaturas de suas transições térmicas, tais como temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea, por exemplo (GONÇALVES, 2021). Nesse sentido, a técnica de DSC foi abordada na realização das análises referente aos PEs de QT, AC, CML, LS-Na e CMC e dos PECs de QT:CML, QT:LS-Na, QT:CMC, AC:CML, AC:LS-Na e AC:CMC na proporção de 1:1.

As curvas DSC para os PEs de QT, CML e do PEC de QT:CML (1:1) obtidas na primeira e segunda varredura, são apresentadas na Figura 33.

Figura 33 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de QT, CML e do PEC (QT:CML).



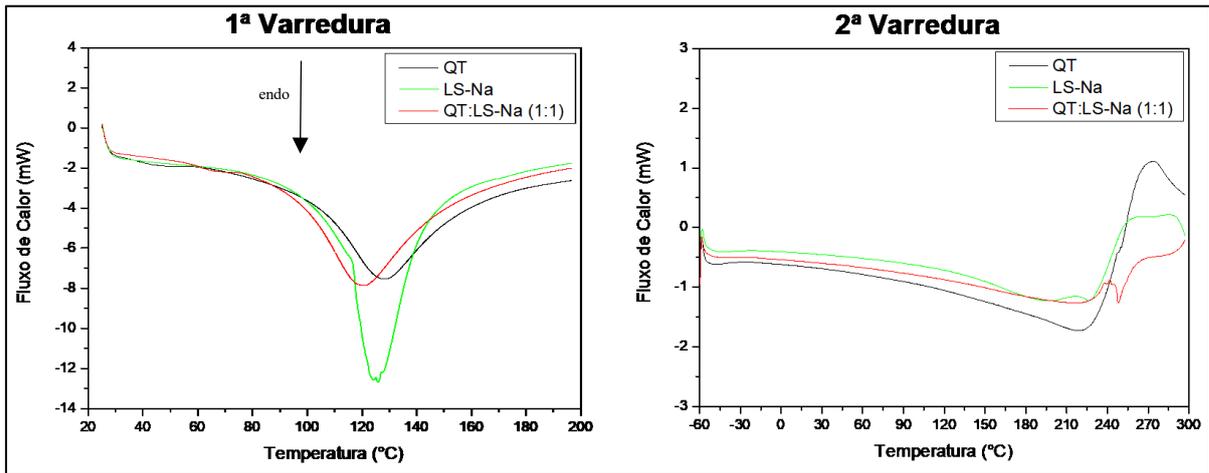
Fonte: Autoral.

Conforme os resultados, verifica-se na primeira varredura que os PEs de QT e CML apresentaram uma única transição térmica, a endotérmica, atribuído a volatilização da água, com uma temperatura de pico de 128,29 e 132,41 °C, respectivamente. Seus valores de entalpia foram 286,1 J/g para a QT e 176,7 J/g para a CML. Ao analisar o PEC de QT:CML nessa mesma varredura, constata-se a presença de um único pico endotérmico, sendo que o calor absorvido pelo material produzido foi inferior ao das amostras puras, uma vez que o mesmo ocorreu em 113,23 °C, já a sua entalpia foi de 396,9 J/g. Na segunda varredura, verifica-se que

a amostra de QT passa a se decompor próximo 280 °C. Em relação ao PE de CML, o mesmo apresenta um pico endotérmico em 202,59 °C e entalpia de 4,206 J/g, já o PEC de QT:CML apresenta um pico endotérmico próximo a 230 °C.

Na Figura 34, é possível verificar as curvas DSC da QT, LS-Na e do PEC de QT:LS-Na (1:1), referente a primeira e segunda varredura.

Figura 34 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de QT, LS-Na e do PEC (QT:LS-Na).

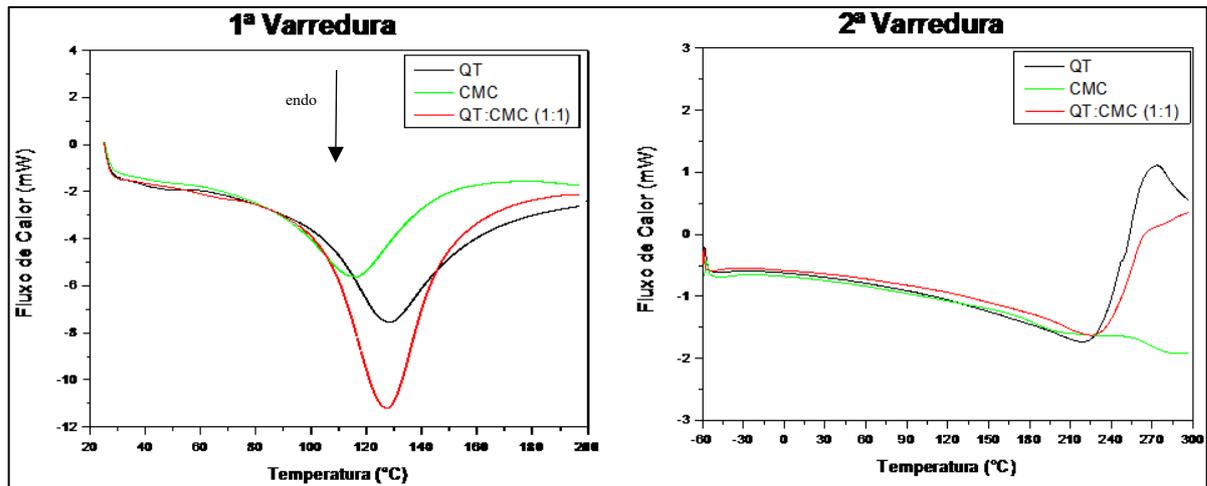


Fonte: Autoral.

As amostras de PEs de QT e LS-Na na primeira varredura apresentaram transição endotérmica, o calor absorvido por esses polímeros ocorreu em uma faixa próxima, sendo elas em 128,29 °C para QT e 125,83 °C para o LS-Na. Já a entalpia foi de 286,1 J/g e 378,1 J/g para os respectivos polímeros. Ao analisar o PEC de QT:LS-Na, constata-se um pico endotérmico, o calor absorvido pela amostra foi em torno de 120,83 °C, o que evidencia que a temperatura do pico endotérmico diminuiu para o PEC criado com base na mistura desses polímeros. Já a sua entalpia foi de 336,7 J/g. Ao verificar a segunda varredura, constata-se para o PEC, a presença de transição endotérmica; já para os PEs, é possível constatar a ocorrência de sua decomposição, no qual acontece em uma faixa próxima a 240-280 °C.

É possível constatar na Figura 35, as curvas DSC referente as amostras de QT, CMC e do PEC de QT:CMC (1:1).

Figura 35 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de QT, CMC e do PEC (QT:CMC).

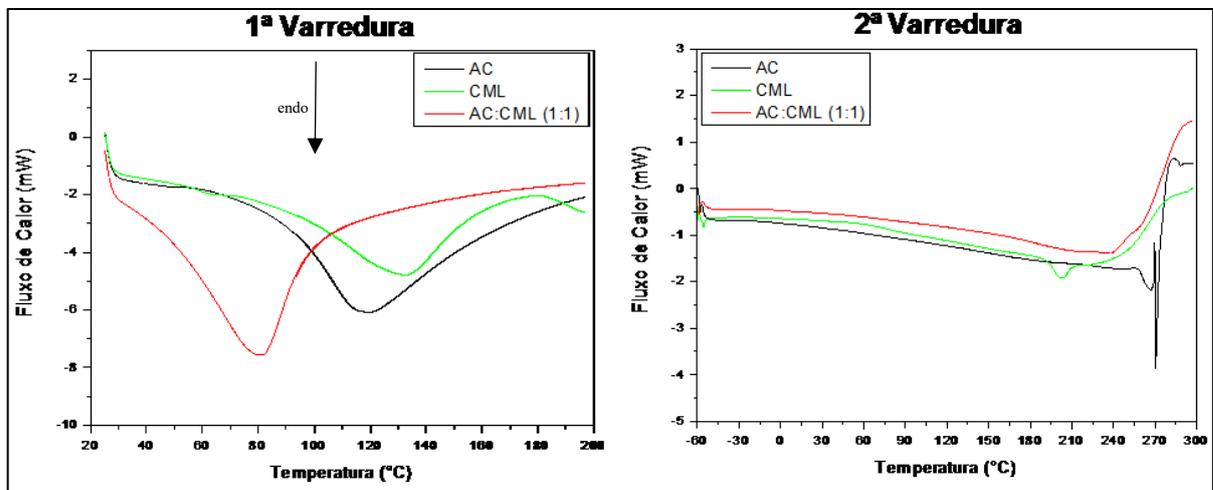


Fonte: Autoral.

Analisando os resultados, verifica-se na primeira varredura que os PEs de QT e CMC dispõe de transição endotérmica, atribuído a volatilização da água. A temperatura de pico para as amostras foram 128,29 °C para a QT e 116,17 °C para a CMC; seus valores de entalpia foram 286,1 J/g e 237,0 J/g, respectivamente. Ao verificar o PEC de QT:CMC, constata-se a presença de um pico endotérmico ocorrendo em 127,51 °C; sua entalpia foi de 403,3 J/g. Nas análises da segunda varredura, é possível constatar o processo de decomposição dos PE de QT e PEC de QT:CMC.

Na figura 36, é possível observar as curvas DSC dos PEs de AC e CML, assim como do PEC de AC:CML, referente as duas varreduras realizadas.

Figura 36 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de AC, CML e do PEC (AC:CML).

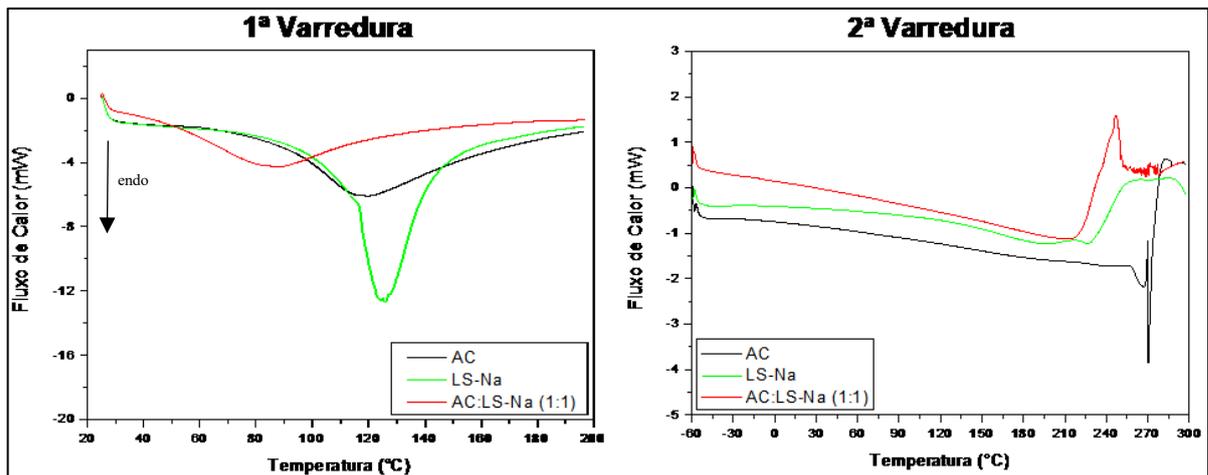


Fonte: Autoral.

Verifica-se na primeira varredura, que os PEs de AC e CML apresentaram transição do tipo endotérmica, com temperatura de pico de 119,32 e 132,41 °C, respectivamente. Os valores apresentados para entalpia desses polímeros foram de 268,9 J/g e 176,7 J/g. No que diz respeito ao PEC, é possível verificar que o mesmo apresentou apenas um pico endotérmico, o calor absorvido pela amostra foi inferior aos dos PEs, sendo ele 81,61 °C, enquanto o seu valor de entalpia foi de 295,7 J/g. Na segunda varredura, observa-se um pico endotérmico para a amostra de CML; já para o PE de AC e o PEC de AC:CML, é possível verificar um evento referente ao seu processo de decomposição.

As curvas DSC dos PEs de AC, LS-Na e do PEC de AC:LS-Na (1:1) obtidos na primeira e segunda varredura, estão apresentados na Figura 37.

Figura 37 – Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de AC, LS-Na e do PEC (AC:LS-Na).

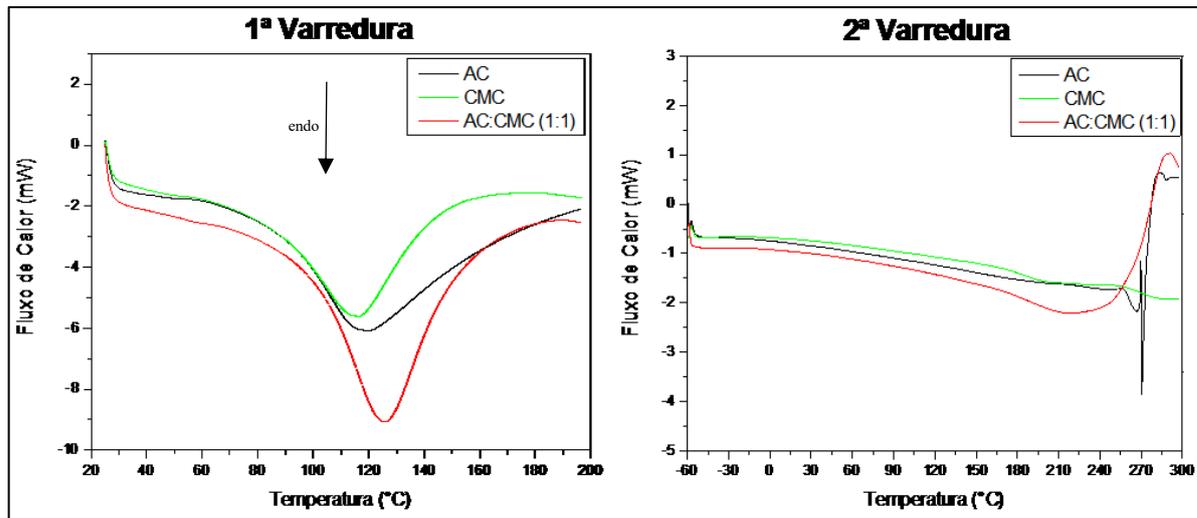


Fonte: Autoral.

Na primeira varredura, é possível observar para os PEs e PEC, a presença de um pico de transição endotérmica. A temperatura desse pico para o AC foi de 119,32 °C; 125,83 °C para o LS-Na e 87,84 °C para o PEC de AC:LS-Na. Além disso, as amostras apresentaram os seguintes valores de entalpia, respectivamente: 268,9 J/g; 378,1 J/g e 206,9 J/g. Na segunda varredura, verifica-se que os PEs começam a se degradar em torno de 250 °C; já o PEC de AC:LS-Na, se degrada próximo a 240 °C.

É possível constatar na Figura 38, as curvas DSC (primeira e segunda varredura) referente as amostras de AC, CMC e do PEC de AC:CMC (1:1).

Figura 38 - Curvas DSC da 1ª e 2ª varredura dos PEs de AC, CMC e do PEC (AC:CMC).



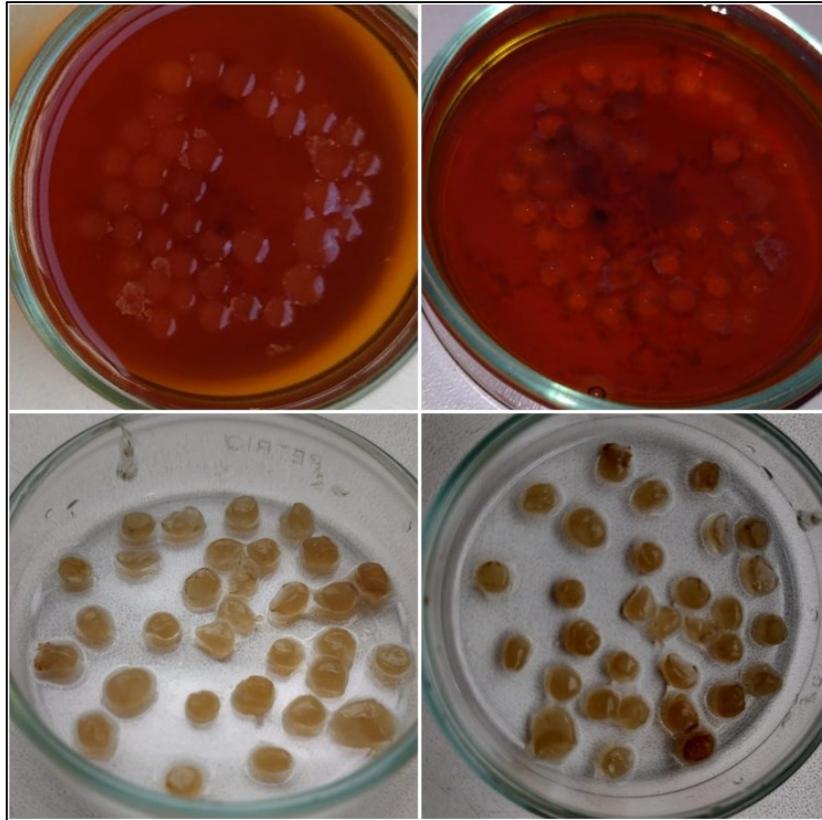
Fonte: Autoral.

Para as análises dos PEs de AC e CMC na primeira varredura, constata-se que as temperaturas de seus picos endotérmicos ocorreram em uma faixa bem próxima, sendo elas em 119,32 e 116,17 °C, respectivamente. Enquanto seus valores de entalpia foram de 268,9 J/g para AC e 237,0 J/g para a CMC. Quando analisado o pico endotérmico do PEC de AC:CMC, constata-se que o calor absorvido pela amostra foi superior ao dos polímeros puros, o registro do mesmo ocorre em 126,13 °C. Em relação ao seu valor de entalpia, o mesmo foi 335,5 J/g. Na segunda varredura, constata-se em torno de 270 °C, a decomposição do PE de AC e do PEC AC:CMC.

4.5 Obtenção das esferas

Dentre as amostras catiônicas (QT e AC) gotejadas nas soluções aniônicas (CML, LS-Na e CMC), apenas o contato entre a solução polieletrólítica de QT e LS-Na possibilitou a obtenção de um produto com estrutura de aspecto esférico, conforme pode ser visualizado na Figura 39. Nesse sentido, constata-se que a escolha do polímero de QT se mostrou eficiente nesse processo, pois a sua natureza química permitiu uma maior interação com o PE de LS-Na, favorecendo sua aglomeração e formação de esferas com tamanhos de 3-5 mm. No entanto, os outros polieletrólitos utilizados não apresentaram a mesma capacidade de interação e, portanto, não foram capazes de fornecer a estrutura esférica desejada.

Figura 39 – Esferas de QT:LS-Na obtidas.



Fonte: Autoral.

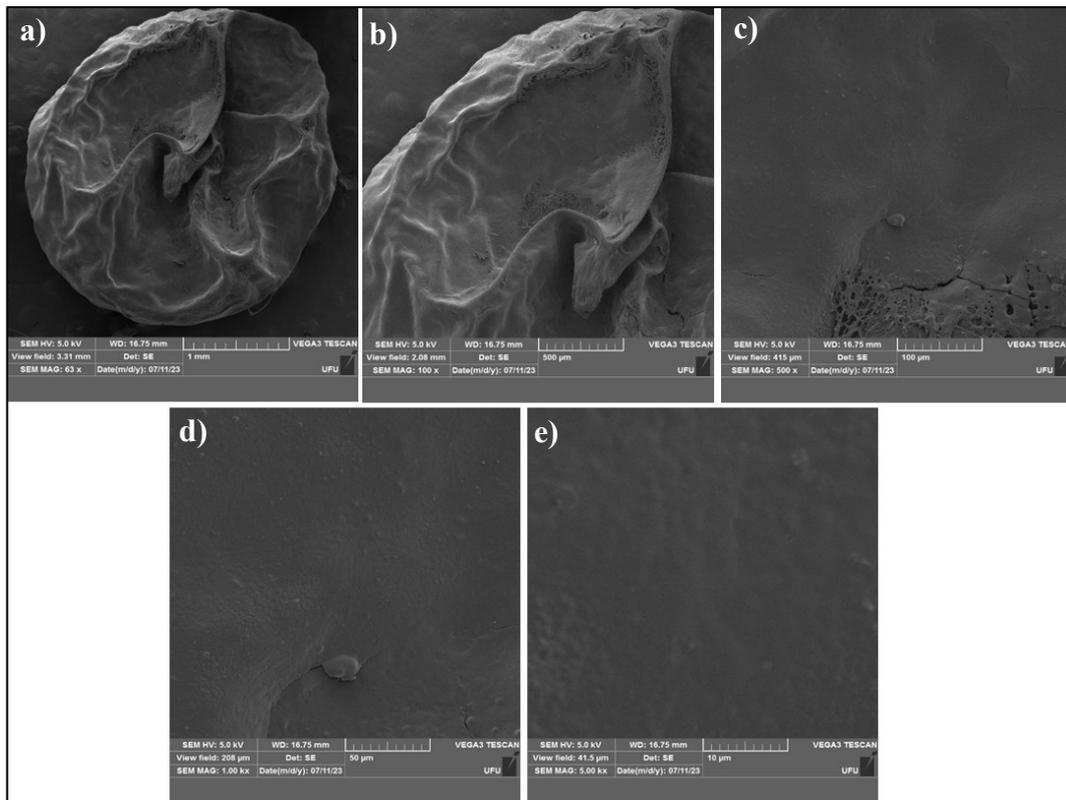
Com base nos resultados obtidos que mostraram a formação de esferas ao combinar os PEs de QT e LS-Na utilizando um método simples de gotejamento, deve-se enfatizar que a abordagem inversa, ou seja, o gotejamento da solução aniônica na catiônica, não foi testado. Portanto, não é possível prever o resultado dessa interação. Com isso em mente, pesquisas são necessárias para investigar a abordagem inversa.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de Varredura (MEV), é uma técnica que fornece informações detalhadas sobre as propriedades morfológicas dos materiais analisados (FISCHER *et al.*, 2012). No MEV, um feixe de elétrons varre a superfície da amostra, criando imagens de alta resolução (LAWS; STEEL; RAJAN, 2022). Com esse procedimento, é possível verificar a presença de espaços, tais como: fissuras e/ou poros (KOPEK *et al.*, 2013).

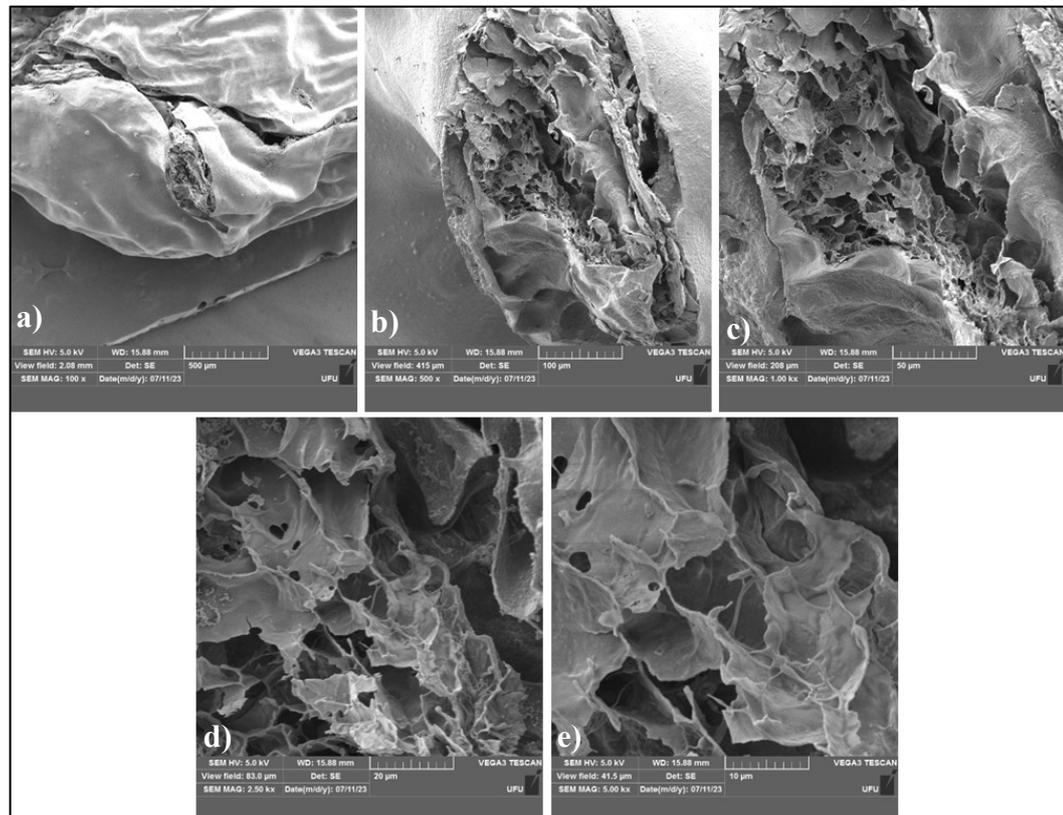
Na Figura 40, encontra-se as micrografias das superfícies das esferas e suas ampliações. Já na Figura 41, observa-se a região interna das esferas e suas ampliações.

Figura 40 – Micrografias das esferas de QT:LS-Na, referentes a superfície e suas ampliações.



Fonte: Autoral.

Figura 41 - Micrografias das microesferas de QT:LS-Na, referentes a região interna e suas ampliações.



Fonte: Autoral.

Conforme pode ser constatado na Figura 40 (a), as micrografias da esfera de QT:LS-Na mostram um formato esférico, porém, com uma superfície com algumas irregularidades. Na Figura 40 (b) e (c), pode-se verificar que na parede externa da amostra existe a presença de alguns poros. Ainda na Figura 40 (c), e ampliada em (d), também é possível confirmar a presença de trincas/rachaduras em sua superfície. Segundo Monteiro *et al.* (2015), essas trincas/rachaduras presentes na parte externa das esferas, podem ser causadas, por exemplo, pelo processo de secagem do material.

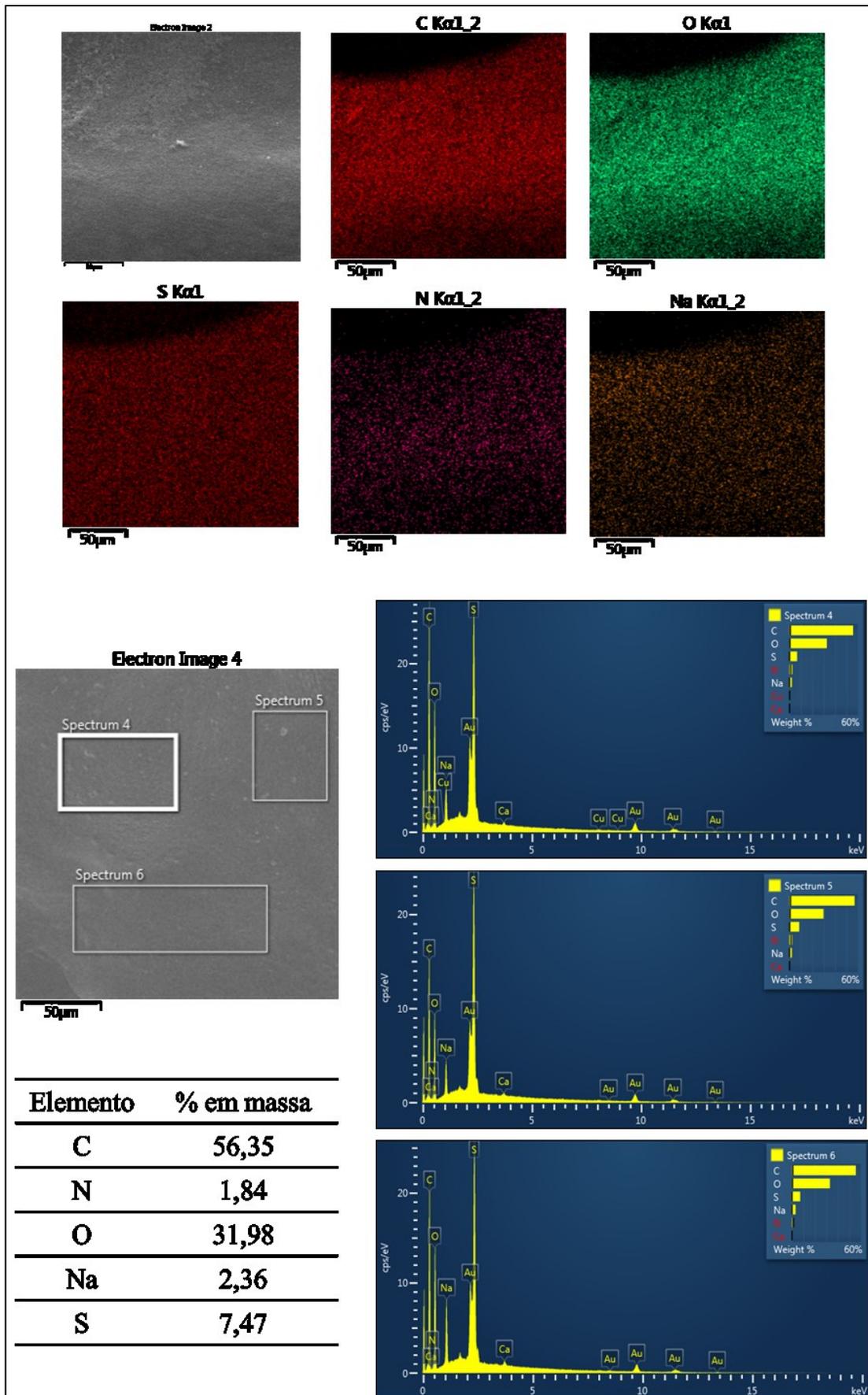
Ao analisar as micrografias mostradas na Figura 41, pode-se confirmar que a região interna das esferas de QT:LS-Na possui uma estrutura aberta e poros de diferentes tamanhos, distribuídos aleatoriamente. Conforme Anandharamakrishnan *et al.* (2010), a formação de estruturas porosas observadas nas amostras se deve ao congelamento da água presente no material, que então passa por um processo de liofilização, ou seja, um método que consiste na desidratação a baixas temperaturas, e, como resultado, obtém-se os espaços vazios/porosos. Para Silva (2015), a presença de uma superfície altamente porosa é desejável, pois confere ao material uma estrutura resistente e uma grande capacidade de proteger a parte interna da esfera. Além disso, a porosidade é uma característica que pode afetar a resistência a processos corrosivos e/ou a fatores externos que danifiquem a parte interna da esfera (SILVA, 2019).

4.7 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), é uma técnica microanalítica avançada baseada na detecção precisa de raios X emitidos de amostras durante as transições eletrônicas induzidas por feixe de elétrons (PAZOS *et al.*, 2013). Uma das suas principais vantagens, é a rapidez com que os resultados são obtidos em análises qualitativas e semiquantitativas (SLATER; LEWIS; HAIGH, 2016). Além disso, outro aspecto importante dessa técnica, diz respeito à capacidade de identificar elementos químicos que se encontram presentes na amostra (MANASSOV *et al.*, 2023).

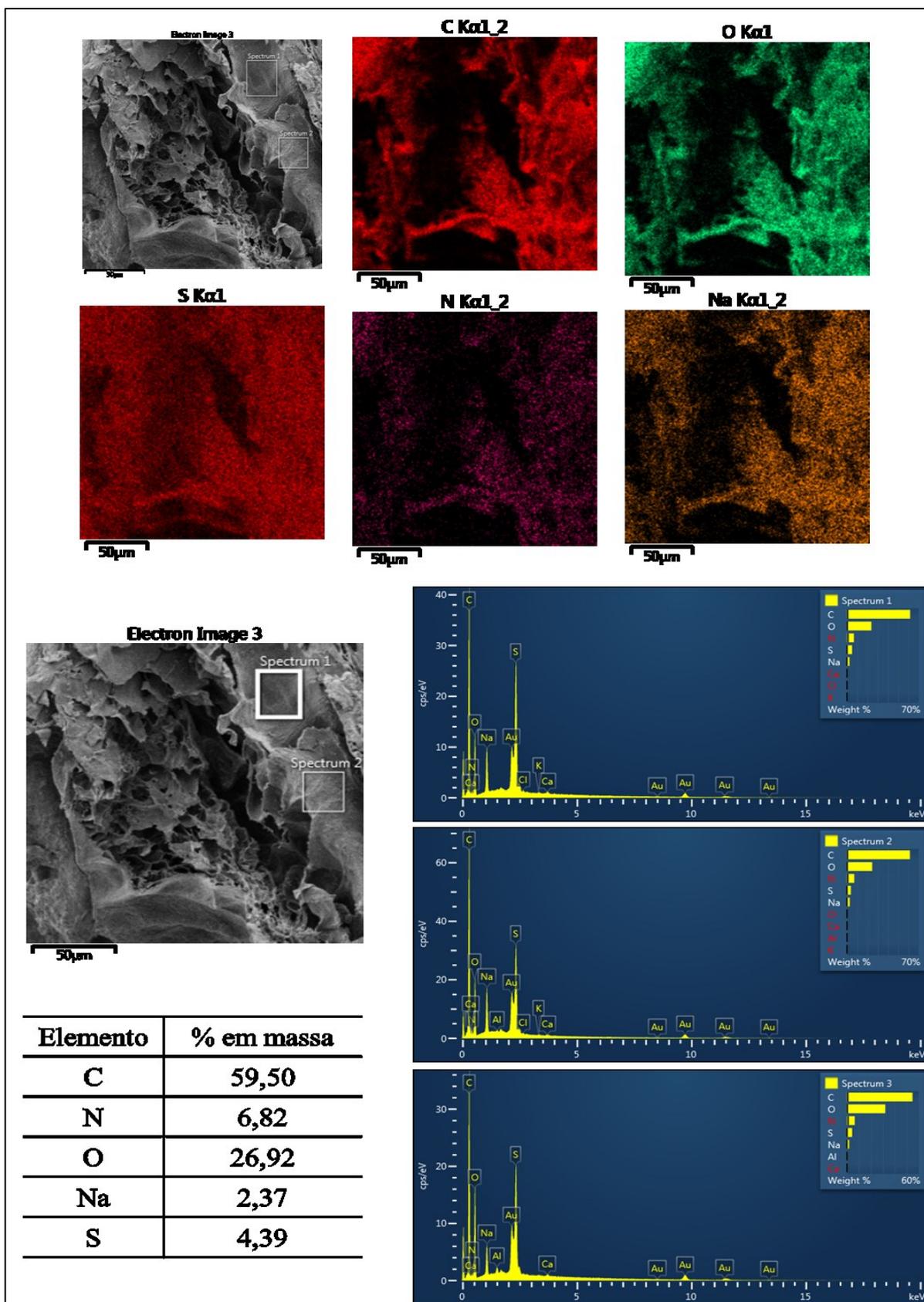
Na Figura 42, é possível conferir o espectro de EDS e a distribuição de cores dos elementos presentes na superfície da esfera. Por outro lado, a Figura 43, mostra o espectro de EDS e o mapeamento de cores dos elementos no interior da esfera.

Figura 42 - Espectro EDS e mapeamento elemental da superfície da esfera de QT:LS-Na.



Fonte: Autoral.

Figura 43 - Espectro EDS e mapeamento elemental da região interna da esfera de QT:LS-Na.



Fonte: Autoral.

Os resultados do mapeamento composicional das esferas de QT:LS-Na (Figuras 42 e 43) realizados por EDS demonstram a identificação dos elementos químicos presentes na amostra. Os elementos C (QT e LS-Na), N (QT), O (QT e LS-Na), Na (LS-Na) e S (LS-Na) foram detectados na superfície e na região interna das esferas, suas frações de massa podem ser verificadas nas tabelas anexadas às figuras. Além disso, os dados das análises de EDS revelaram as propriedades químicas e estruturais esperadas da interação entre os dois polímeros. Com base nas porcentagens de massa, observa-se uma diferença na quantidade de nitrogênio (oriundo da QT) entre a superfície (1,84%) e a região interna (6,82%) das esferas, indicando uma presença maior de N na estrutura interna em comparação com as indicadas na superfície. Essa observação pode ser atribuída ao processo de gotejamento no qual a solução de QT foi adicionada ao líquido de LS-Na, resultando em um revestimento externo composto principalmente por LS-Na e interno por QT. Esta constatação indica que o LS-Na atuou como um encapsulante em torno das gotículas de QT. Ademais, a penetração do líquido de LS-Na na estrutura interna das esferas pode ser constatado pela presença de sódio (2,37%) e enxofre (4,39%).

5 CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou a viabilidade de preparar e analisar complexos polieletrólitos por meio de uma abordagem de mistura simples usando precursores de baixo custo comercial. Isso porque, a combinação de polímeros catiônicos como quitosana e amido catiônico com polímeros aniônicos como carboximetil lignina, lignosulfonato de sódio e carboximetil celulose levou à formação de complexos para as misturas de QT:CML e QT:LS-Na.

O FTIR foi essencial para entender as mudanças moleculares e determinar as propriedades dos PECs produzidos. As curvas TG e DTG revelaram diferenças nas propriedades térmicas dos PECs em comparação com os PEs. Já as curvas DSC mostraram diferentes transições endotérmicas nos PECs em comparação com os PEs. Esses resultados são de fundamental importância para a caracterização dos PECs e podem contribuir para o desenvolvimento de futuras aplicações desses materiais.

A obtenção das esferas foi possível apenas para a interação entre os PEs de QT e LS-Na. A estrutura esférica da amostra com poros na superfície e na parte interna foi verificada por MEV, e apesar das rachaduras na superfície, a integridade e o desempenho das esferas podem ser atraentes para aplicações práticas, sujeitas a mais testes, tais como de resistência mecânica e/ou estabilidade. As análises de EDS confirmaram a presença dos elementos C, N, O, Na e S em ambas as partes das esferas. E uma maior quantidade de N no interior da esfera indicou uma estrutura predominante de QT, enquanto o LS-Na atuou como um agente encapsulante ao redor das gotas.

6 REFERÊNCIAS

- ABE, M. M.; MARTINS, J. R.; SANVEZZO, P. B.; MACEDO, J. V.; BRANCIFORTI, M. C.; HALLEY, P.; BOTARO, V. R.; BRIENZO, M. Advantages and disadvantages of bioplastics production from starch and lignocellulosic components. **Polymers**, v. 13, n. 15, p. 2484-2508, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13152484>
- ACHAZI, K.; HAAG, R.; BALLAUFF, M.; DERNEDDE, J.; KIZHAKKEDATHU, J. N.; MAYSINGER, D.; MULTHAUP, G. Understanding the interaction of polyelectrolyte architectures with proteins and biosystems. **Angew. Chem. Int.**, v. 60, n. 8, p. 3883-3904, 2021. <https://doi.org/10.1002/anie.202006457>
- ADAMSKI, R.; SIUTA, D. Mechanical, structural, and biological properties of chitosan/hydroxyapatite/silica composites for bone tissue engineering. **Molecules**, v. 26, n. 7, p. 1976-1990, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26071976>
- AGARWAL, S. Major factors affecting the characteristics of starch based biopolymer films. **European Polymer Journal**, v. 160, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110788>
- AHMED, E. M.; ZAHRAN, M. A. H.; AGGOR, F. S.; ELHADY, S. A.; NADA, S. S. Synthesis and swelling characterization of carboxymethyl cellulose -g- poly(acrylic acid- co – acrylamide) hydrogel and their application in agricultural field. **International Journal of ChemTech Research**, v. 9, n. 8, p. 270-281, 2016. <https://www.researchgate.net/publication/308145987>
- AKBARI, S.; BAHI, A.; FARAHANI, A.; MILANI, A. S.; KO, F. Fabrication and characterization of lignin/dendrimer electrospun blended fiber mats. **Molecules**, v. 26, n. 3, p. 518-535, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26030518>
- ALSHERI, H. S.; HOROZOV, T. S.; PAUNOV, V. N. Adsorption of carboxylic modified latex particles at liquid interfaces studied by the gel trapping technique. **Soft Matter**, v. 10, p. 6433-6441, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/c4sm01030b>
- ANTONINO, R. S. C. M. Q.; FOOK, B. R. P. L.; LIMA, V. A. O.; RACHED, R. I. F.; LIMA, E. P. N.; LIMA, R. J. S.; COVAS, C. A. P.. FOOK, M. V. L. Preparation and characterization of chitosan obtained from shells of shrimp (*litopenaeus vannamei boone*). **Marine Drugs**, v. 15, n. 5, p. 1-12, 2017. <https://doi.org/10.3390/md15050141>
- ANANDHARAMAKRISHNAN, C.; RIELLY, C. D.; STAPLEY, A. G. F. Spray-freeze-drying of whey proteins at subatmospheric pressures. **Dairy Science and Technology**, v. 90, n. 2, p. 321-334, 2010. <http://dx.doi.org/10.1051/dst/2010013>
- ARDEAN, C.; DAVIDESCU, C. M.; NEMES, N. S.; NEGREA, A.; CIOPEC, M.; DUTEANU, N.; NEGREA, P.; SEIMAN, D. D.; MUSTA, V. Factors influencing the antibacterial activity of chitosan and chitosan modified by functionalization. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 14, p. 1-28, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijms22147449>
- ARO, T.; FATEHI, P. Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin. **ChemSusChem**, v. 10, n. 9, p. 1861-1877, 2017. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700082>

BASHIR, K.; AGGARWAL, M. Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: a review. **Association Food Scientists & Technologists**, v. 56, n. 2, p. 513-523, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3530-2>

BEZERRA, R. D. S. **Biopolímeros derivados da celulose para a aplicação na adsorção/dessorção do fármaco amitriptilina em meio aquoso**. Teresina, 2016, p. 248. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Piauí.

BOURGANIS, V.; KARAMANIDOU, T.; KAMMONA, O.; KIPARISSIDES, C. Polyelectrolyte complexes as prospective carriers for the oral delivery of protein therapeutics. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 111, p. 44-60, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.11.005>

BOURBON, A. I.; COSTA, M. J.; MACIEL, L. C.; PASTRANA, L.; VICENTE, A. A.; CERQUERIA, M. A. Active carboxymethylcellulose-based edible films: influence of free and encapsulated curcumin on films' properties. **Foods**, v. 10, n. 7, p. 1512-1523, 2021. <https://doi.org/10.3390/foods10071512>

BRITO, F. P. **Obtenção e avaliação de filmes de quitosana/gelatina para liberação de midazolam**. Campina Grande, 2018, p. 59. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande.

BURGARDT, V. C. F. **Estudo das interações físico-química entre caseinomacropéptido e carboximetilcelulose: efeito do pH e concentração**. Curitiba, 2012, p. 165. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná.

CAPACCHIONE, C.; PARTSCHEFELD, S.; OSBURG, A.; GLIUBIZZI, R.; GAETA, C. Modified carboxymethylcellulose-based scaffolds as new potential ecofriendly superplasticizers with a retardant effect for mortar: from the synthesis to the application. **Materials**, v. 14, n. 13, p. 3569-3585, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14133569>

CÁO, V. M. **Preparação de blendas de PVDF/lignin kraft para aplicação em água de produção de petróleo**. Vitória, 2018, p. 59. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo.

CERRUTTI, B. M.; SOUZA, C. S.; FROLLINI, I.; CASTELLAN, A.; RUGGIERO, R. Carboxymethyl lignin as stabilizer of aqueous alumina suspensions. **Anais...**, 2008.

CERRO, C. D.; ERICKSON, E.; DONG, T.; WONG, A. R.; EDER, E. K.; PURVINE, S. O.; MITCHELL, H. D.; WEITZ, K. K.; MARKILLIE, L. M.; BURNET, M. C.; HOYT, D. W.; CHU, R. K.; CHENG, J.; RAMIREZ, K. J.; KATAHIRA, R.; XIONG, W.; HIMMEL, M. E.; SUBRAMANIAN, V.; LINGER, J. G.; SALVACHÚA, D. Intracellular pathways for lignin catabolism in white-rot fungi. **PNAS**, v. 118, n. 9, p. 1-10, 2021. <https://doi.org/10.1073/pnas.2017381118>

CHAKRABORTY, G.; BHATTARAI, A.; DE, R. Polyelectrolyte–dye interactions: an overview. **Polymers**, v. 14, n. 3, p. 598-614, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14030598>

CHEUNG, R. C. F.; NG, T. B.; WONG, J. H.; CHAN, W. Y. Chitosan: an update on potential biomedical and pharmaceutical applications. **Marine Drugs**, v. 13, n. 8, p. 5156-5186, 2015. <https://doi.org/10.3390/md13085156>

CHOI, I.; CHANG, Y.; SHIN, S.H.; JOO, E.; SONG, H.J.; EOM, H.; HAN, J. Development of biopolymer composite films using a microfluidization technique for carboxymethylcellulose and apple skin particles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 6, p. 1278-1291, 2017. <https://doi.org/10.3390/ijms18061278>

CONFEDERAT, L. G.; TUCHILUS, C. G.; DRAGAN, M.; SHA'AT, M.; DRAGOSTIN, O. M. Preparation and antimicrobial activity of chitosan and its derivatives: a concise review. **Molecules**, v. 26, n. 12, p. 1-17, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26123694>

CÓRDOBA, A. Feasibility of using carvacrol/starch edible coatings to improve the quality of paipa cheese. **Polymers**, v. 13, n. 15, p. 2516-2526, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13152516>

DEMBEK, M.; BOCIAN, S.; BUSZEWSKI. Solvent influence on zeta potential of stationary phase-mobile phase interface. **Molecules**, v. 27, n. 3, p. 968-978, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27030968>

DELLALI, M.; IURCCIUC, C. E.; SAVIN, C. L.; SPAHIS, N.; DJENNAD, M.; POPA, M. Hydrogel films based on chitosan and oxidized carboxymethylcellulose optimized for the controlled release of curcumin with applications in treating dermatological conditions. **Molecules**, v. 26, n. 8, p. 2185-2214, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26082185>

DIYANA, Z. N.; JUMAIDIN, R.; SELAMAT, M. Z.; GHAZALI, I.; JULMOHAMMAAD, N.; HUDA, N.; ILYAS, R. Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: a review. **Polymers**, v. 13, n. 9, p. 1396-1415, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13091396>

EKIELSKI, A.; MISHRA, P. W. Lignin for bioeconomy: the present and future role of technical lignin. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 1, p. 1-24, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijms22010063>

ESCRIBANO, D. R.; SALAS, F.; PARDO, I.; CARAMERO, S. High-throughput screening assay for laccase engineering toward lignosulfonate valorization. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 8, p. 1-10, 2017. <https://doi.org/10.3390/ijms18081793>

FACCHI, D. P.; LIMA, A. C.; OLIVEIRA, L. H.; LAZARIN-BIDÓIA, D.; NAKAMURA, C. V.; CANESIN, E. A.; BONAFÉ, E. G.; MONTEIRO, J. P.; VISENTAINER, J. V.; MUNIZ, E. C.; MARTINS, A. F. Polyelectrolyte complexes based on alginate/tanfloc: optimization, characterization and medical application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 129-138, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.033>

FERRO, C. A. R. **Lignin nanoparticles for cancer therapy**. Lisboa, 2017, p. 71. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Lisboa.

FERJAOU, Z.; NAHLE, S.; CHANG, C. S.; GHANBAJA, J.; JOUBERT, O.; SCHNEIDER, R.; FERRARI, L.; GAFFET, E.; ALEM, H. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolytes

on superparamagnetic nanoparticle surfaces. **ACS Omega**, v. 5, n. 10, p. 4770-4777, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02963>

FIGUEIREDO, P.; LAHTINEN, M. H.; AGUSTIN, M. B.; CARVALHO, D. M.; HIRVONEN, S.; PENTTILÄ, P. A.; MIKKONEN, K. S. Green fabrication approaches of lignin nanoparticles from different technical lignins: a comparison study. **ChemSusChem**, v. 14, n. 21, p. 4718-4730, 2021. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101356>

FISCHER, E. R.; HANSEN, B. T.; NAIR, V.; HOYT, F. H.; DORWARD, D. W. Scanning electron microscopy. **Curr. Protoc. Microbiol**, p. 1-76, 2012. <https://doi.org/10.1002/9780471729259.mc02b02s25>

GARY, B. C.; COSTA, A. M.; BRAGIL, A. F.; COSTA, W. Estudo térmico do PEAD e PEBD através de análise térmica diferencial scanning calorimeter (DSC). **Grupo Educacional Oswaldo Cruz**, 2016.

GENG, P.; ZHANG, S.; LIU, J.; ZHAO, C.; WU, J.; CAO, Y.; FU, C.; HAN, X.; HE, H.; ZHAO, Q. MYB20, MYB42, MYB43, and MYB85 regulate phenylalanine and lignin biosynthesis during secondary cell wall formation. **Plant Physiology**, v. 182, n. 3, p. 1272-1283, 2020. <https://doi.org/10.1104/pp.19.01070>

GIANNAKAS, A. E.; SALMAS, C. E.; LEONTIOU, A.; BAIKOUSI, M.; MOSCHOVAS, D.; ASIMAKOPOULOS, G.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; AVGEROPOULOS, A. Synthesis of a novel chitosan/basil oil blend and development of novel low density poly ethylene/chitosan/basil oil active packaging films following a melt-extrusion process for enhancing chicken breast fillets shelf-life. **Molecules**, v. 26, n. 6, p. 1585-1601, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26061585>

GÓMEZ, C. P. J.; CECILIA, J. A. Chitosan: a natural biopolymer with and varied range of applications. **Molecules**, n. 25, v. 17, p. 1-43, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25173981>

GONÇALVES, R. L. **Aspectos cinéticos da determinação do equilíbrio sólido-líquido por meio de calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo, 2021, p. 155. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.

GRIMLING, B.; KAROLEWICZ, B.; NAWROT, U.; WŁODARCZYK, K.; GÓRNIAK, A. Physicochemical and antifungal properties of clotrimazole in combination with high-molecular weight chitosan as a multifunctional excipient. **Marine Drugs**, v. 18, n. 12, p. 1-18, 2020. <https://doi.org/10.3390/md18120591>

GU, F.; GENG, J.; LI, M.; CHANG, J.; CUI, Y. Synthesis of chitosan–lignosulfonate composite as an adsorbent for dyes and metal ions removal from wastewater. **ACS Omega**, v. 4, n. 25, p. 21421-21430, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03128>

GUIZANI, C.; LACHENAL, D. Controlling the molecular weight of lignosulfonates by an alkaline oxidative treatment at moderate temperatures and atmospheric pressure: a size-exclusion and reverse-phase chromatography study. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 12, p. 1-18, 2017. <https://doi.org/10.3390/ijms18122520>

GULARTE, M. S.; QUADRADO, R. F. N.; PEDRA, N. S.; SOARES, M. S. P.; BONA, N. T.; SPAVELLO, R. M.; FAJARDO, A. R. Preparation, characterization and antitumor activity of a cationic starch-derivative membrane embedded with a β -cyclodextrin/curcumin inclusion complex. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 140-152, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.104>

HAMMAN, J. H. Chitosan based polyelectrolyte complexes as potential carrier materials in drug delivery systems. **Marine Drugs**, v. 8, n. 4, p. 1305-1322, 2010. <https://doi.org/10.3390/md8041305>

HATTORI, H.; ISHIHARA, M. Development of mucoadhesive chitosan derivatives for use as submucosal injections. **Polymers**, v. 10, n. 4, p. 1-16, 2018. <https://doi.org/10.3390/polym10040410>

HELIODORO, V. F. M. **Estudo das propriedades físico-químicas de filmes de amido e blendas amido/látex: propriedades térmicas e de transporte de vapor de água.** Uberlândia, 2013, p. 85. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia.

HORIMOTO, L. K.; CABELLO, C. Parâmetros para a produção de amidos catiônicos de fécula de mandioca e de batata-doce. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 1, p. 69-75, 2005.

HUANG, C.; MA, J.; ZHANG, W.; HUANG, G.; YONG, Q. Preparation of lignosulfonates from biorefinery lignins by sulfomethylation and their application as a water reducer for concrete. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 8, p. 1-12, 2018. <http://dx.doi.org/10.3390/polym10080841>

IKKONEN, E.; CHAZHENGINA, S.; JURKEVICH, M. Photosynthetic nutrient and water use efficiency of cucumis sativus under contrasting soil nutrient and lignosulfonate levels. **Plants**, v. 10, n. 2, p. 1-13, 2021. <https://doi.org/10.3390/plants10020340>

ISHIHARA, M.; KISHIMOTO, S.; NAKAMURA, S.; SATO, Y.; HATTORI, H. Polyelectrolyte complexes of natural polymers and their biomedical applications. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 1-12, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11040672>

IURCKEVICZ, G. **Utilização de amido reticulado como matriz para imobilização do fármaco diclofenaco de sódio.** Pato Branco, 2014, p. 73. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

JANSSON, M.; SKEPÖ, M. Polyelectrolyte-nanoplatelet complexation: is it possible to predict the state diagram? **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 24, p. 6217-6232, 2019. <https://doi.org/10.3390/ijms20246217>

JAVANBAKHT, S.; SHAABANI, A. Carboxymethyl cellulose-based oral delivery systems. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 21-29, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.079>

JI, X.; GUO, M.; ZHU, L.; DU, W.; WANG, H. Synthesis mechanism of an environment-friendly sodium lignosulfonate/chitosan medium-density fiberboard adhesive and response of

bonding performance to synthesis mechanism. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5697-5709, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13245697>

KAMNEV, A. A.; DYATLOVA, Y. A.; KENZHEGULOV, O. A.; VLADIMIROVA, A. A.; MAMCHENKOVA, P. V.; TUGAROVA, A. V. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic analyses of microbiological samples and biogenic selenium nanoparticles of microbial origin: sample preparation effects. **Molecules**, v. 26, n. 4, p. 1146-1159, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26041146>

KHAN, N.; BRETTMANN, B. Intermolecular interactions in polyelectrolyte and surfactant complexes in solution. **Polymers**, n. 11, v. 1, p. 1-28, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11010051>

KORÁNYI, T. I.; FRIDRICH, B.; PINEDA, A. BARTA, K. Development of ‘lignin-first’ approaches for the valorization of lignocellulosic biomass. **Molecules**, v. 25, n. 12, p. 2815-2836, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25122815>

KOPEK, B. G.; SHTENGEL, G.; GRIMM, J.B.; CLAYTON, D. A.; HESS, H. F. Correlative photoactivated localization and scanning electron microscopy. *Plos One*, v. 8, n. 10. p. 1-11, 2013. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0077209>

KUMAR, R.; BUTREDDY, A.; KOMMINENI, N.; REDDY, P. G.; BUNEKAR, N.; SARKAR, C.; DUTT, S.; MISHRA, V. K.; AADIL, K. R.; MISHA, Y. K.; OUPICKY, D.; KAUSHIK, A. Lignin: drug/gene delivery and tissue engineering applications. **International Journal of Nanomedicine**, v. 16, p. 2419-2441. <https://doi.org/10.2147/ijn.s303462>

LAWS, R.; STEEL, D. H.; RAJAN, N. Research techniques made simple: volume scanning electron microscopy. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 142, n. 2, p. 265-271, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jid.2021.10.020>

LAM, P. Y.; TOBIMATSU, Y.; MATSUMOTO, N.; SUZUKI, S.; LAN, H.; TAKEDA, Y.; YAMAMURA, M.; SAKAMOTO, M.; RALF, J.; LO, C.; UMEZAWA, T. OsCALDOMT1 is a bifunctional omethyltransferase involved in the biosynthesis of triclin-lignins in rice cell walls. **Scientific Reports**, v. 9, n.1, p. 1597-1609, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47957-0>

LANKALAPALLI, S; KOLAPALLI, V. R. M. Polyelectrolyte complexes: a review of their applicability in drug delivery technology. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 71, n. 5, p. 481-487, 2009. <https://doi.org/10.4103/0250-474x.58165>

LAUTEN, R. A.; MYRVOLD, B. O.; GUNDERSEN, S. A. **New developments in the commercial utilization of lignosulfonates**. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470686607.ch14>

LEMOS, P. V. F. **Importância da cristalinidade e do teor de amilose na estabilidade térmica de amidos de diferentes fontes botânicas**. Salvador, 2017, p. 111. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.

LI, T.; TAKKELLAPATI, S. The current and emerging sources of technical lignins and their applications. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining: Biofpr**, v. 1, n. 32, p. 1-62, 2018.

<https://doi.org/10.1002/bbb.1913>

LIU, C.; LI, Y.; HOU, Y. Preparation of a novel lignin nanosphere adsorbent for enhancing adsorption of lead. **Molecules**, v. 24, n. 15, p. 2074-2086, 2019.

<https://doi.org/10.3390/molecules24152704>

LIU, W.; GENG, X.; LI, S.; ZHAN, X.; LI, J.; WANG, L.; LEI, J. Preparation of lignosulfonate-based nanofiltration membranes with improved water desalination performance. **Engineering in life sciences**, v. 21, n. 6, p. 417-428, 2021.

<https://doi.org/10.1002/elsc.202000102>

LU, Y.; JOOSTEN, L.; DONKERS, J.; ANDRIULO, F.; SLAGHEK, T. M.; PHILLIPS-JONES, M. K.; GOSSELINK, R. J. A.; HARDING, S. E. Characterisation of mass distributions of solvent-fractionated lignins using analytical ultracentrifugation and size exclusion chromatography methods. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1-12, 2021.

<https://doi.org/10.1038/s41598-021-93424-0>

LUCAS, A. J. S.; ORESTE, E. Q.; COSTA, H. L. G.; LÓPEZ, H. M.; SAAD, C. D. M.; PRENTICE, C. Extraction, physicochemical characterization, and morphological properties of chitin and chitosan from cuticles of edible insects. **Food Chemistry**, v. 343, p. 1-11, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128550>

LUNA, R. C.; ILLANA, A. M.; PÉREZ, F. N.; CARO, R. R.; VEIGA, M. D. Naturally occurring polyelectrolytes and their use for the development of complex-based mucoadhesive drug delivery systems: an overview. **Polymers**, v. 13, n. 14, p. 1-27, 2021.

<https://doi.org/10.3390/polym13142241>

MA, S.; DING, Q.; ZHOU, F. Model compounds-based study on adsorption and dispersion properties of lignin-based superplasticizer. **Science Progress**, v. 104, n. 1, p. 1-15, 2021.

<https://doi.org/10.1177/0036850420980624>

MACIEL, V. B. V. **Complexos dos polieletrólitos quitosana e pectina para a obtenção de sistemas carreadores de compostos bioativos**. Campinas, 2015, p. 175. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.

MAIA, N. V. L. P. **Produção e caracterização de blendas poliméricas com poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e amido de milho para a produção de plástico biodegradável**. Florianópolis, 2016, p. 128. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

MAILLARD, A. P. V. F.; ESPECHE, J. C.; MATURANA, P.; CUTRO, A. C.; HOLLMANN, A. Zeta potential beyond materials science: applications to bacterial systems and to the development of novel antimicrobials. **BBA-Biomembranes**, v. 1863, n. 6, p. 1-11, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2021.183597>

MANASSOV, N.; SAMY, M. N.; DATKHAYEV, U.; AVULA, B.; ADAMS, S. J.; KATRAGUNTA, K.; RAMAN, V.; KHAN, I. A.; ROSS, S. A. Ultrastructural, energy-dispersive X-ray spectroscopy, chemical study and LC-DAD-QT of chemical characterization

of cetraria islandica (L.) ach. **Molecules**, v. 28, n. 11, p. 1-19, 2023.
<https://doi.org/10.3390/molecules28114493>

MANSUR, A. A. P.; AMARAL JÚNIOR, J. C.; CARVALHO, S. A.; CARVALHO, I. C.; MANSUR, H. S. Cu-In-S/Zn@carboxymethylcellulose supramolecular structures: fluorescent nanorachitectures for targeted-theranostics of câncer cells. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, p. 1-14, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116703>

MARCIEL, A. B.; CHUNG, E. J.; BRETTMANN, B. K.; LEON, L. Bulk and nanoscale polypeptide based polyelectrolyte complexes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 239, p. 187-198, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.012>

MASLAMANI, N.; BAKHSH, E.; KHAN, S. B.; DANISH, E. Y.; AKHTAR, K.; FAGIEH, T. M.; SU, X.; ASIRI, A. M. Chitosan@carboxymethylcellulose/CuO-Co2O3 nanoadsorbent as a super catalyst for the removal of water pollutants. **Gels**, v. 8, n. 2, p. 91-115, 2022.
<https://doi.org/10.3390/gels8020091>

MEDEIROS, R. S. **Preparação, caracterização e estudo de dissociação do naproxeno em uma matriz de quitosana**. São Carlos, 2019, p. 112. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.

MEKA, V. S.; SING, M. K.; PICHIKA, M. R.; NALI, S. R.; KOLAPALLI, V. R.; KESHARWANI, P. A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. **Drug Discovery Today**, v. 22, n. 11, p. 1697-1706, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.06.008>

MELO, P. G. **Estudo de propriedades físico-químicas de membranas de acetato de celulose/glicerol incorporadas com aditivos de lignina extraída do endocarpo da Macaúba (Acrocomia aculeata) e seus derivados modificados quimicamente**. Uberlândia, 2015, p. 146. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia.

MOREIRA, P. H. S. S. **Desenvolvimento da carboximetil lignina como aditivo multifuncional para a indústria do petróleo: uma alternativa para o aproveitamento de biomassas lignocelulósicas**. Natal, 2018, p. 98. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MONTEIRO, A. A. S.; RICHTER, A. R.; MACIEL, J. S.; FEITOSA, J. P. A.; PAULA, H. C. B.; PAULA, R. C. M. Efeito da modificação química na solubilidade e intumescimento de microesferas à base de goma do cajueiro carboximetilada e quitosana. **Polímeros**, v. 25, n. especial, p. 31-39, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1779>

MULLER, J.; MARTÍNEZ, C. G.; CHIRALT, A. Combination of poly(lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 952-973, 2017.
<https://doi.org/10.3390/ma10080952>

MUSL, O.; SULAEVA, I.; BACHER, M.; MAHLER, A. K.; ROSENAU, T.; POTTHAST, A. Hydrophobic interaction chromatography in 2D liquid chromatography characterization of lignosulfonates. **ChemSusChem**, v. 13, n. 17, p. 4595-4604, 2020.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202000849>

MUTHUKRISHNAN, S.; MUN, S.; NOH, M. Y.; GEISBRECHT, E. R.; ARAKANE, Y. Insect cuticular chitin contributes to form and function. **Curr Pharm Des.**, v. 26, n. 29, p. 3530-3545, 2020. <https://doi.org/10.2174%2F1381612826666200523175409>

NAKAYAMA, R.; KATSUMATA, K.; NIWA, Y.; NAMIKI, N. Dependence of water-permeable chitosan membranes on chitosan molecular weight and alkali treatment. **Membranes**, v. 10, n. 11, p. 1-13, 2020. <https://doi.org/10.3390/membranes10110351>

NASIR, N. M.; ABDULMALEK, E.; ZAINNUDDIN, N. Preparation and optimization of water-soluble cationic sago starch with a high degree of substitution using response surface methodology. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2614-2628, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12112614>

NAZRIN, A.; SAPUAN, S. M.; ZUHRI, M. Y. M. Mechanical, physical and thermal properties of sugar palm panocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS)/poly (lactic acid) (PLA) blend bionanocomposites. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2216-2233, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12102216>

NEACSU, I. A.; LEAU, S. A.; MARIN, S.; HOLBAN, A. M.; VASILE, B. S.; NICOARA, A. I.; ENE, V. L.; BLEOTU, C.; KAYA, M. G. A.; FACAI, A. Collagen-carboxymethylcellulose biocomposite wound-dressings with antimicrobial activity. **Materials**, v. 14, n. 5, p. 1153-1171, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14051153>

NOURI, A.; JELKMANN, M.; KHOEE, S.; SCHNÜRCH, A. B. Diaminated starch: a competitor of chitosan with highly mucoadhesive properties due to increased local cationic charge density. **Bio Macromolecules**, v. 21, n. 2, p. 999-1008, 2020. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01665?ref=pdf>

NURAZZI, N. M.; ASYRAF, M. R.; RAYUNG, M.; NORRAHIM, M. N. F.; ZHAZLEEN, S. S.; RANI, M. S. A.; SHAFI, A. R.; AISYAH, H. A.; RADZI, M. H. M.; SABARUDDIN, F. A.; ILYAS, R. A.; ZAINUDIM, E. S.; ABDAN, K. Thermogravimetric analysis properties of cellulosic natural fiber polymer composites: a review on influence of chemical treatments. **Polymers**, v. 13, n. 16, p. 2710-2746, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13162710>

OLIVEIRA, L. N. **Desenvolvimento de sistemas à base de mesocarpo de babaçu e alginato de sódio como matriz carregadora do fármaco metronidazol.** São Luís, 2021, p. 91. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão.

PANDOCHI, L. **Estudo do comportamento coloidal de suspensão de fibra de celulose, carbonato de cálcio, amido catiônico: variação da força iônica e do pH.** Araraquara, 2009, p. 58. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista.

PARK, S.; KIM, Y. Clean label starch: production, physicochemical characteristics, and industrial applications. **Association Food Scientists & Technologists**, v. 30, n. 1, p. 1-17, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10068-020-00834-3>

PAZOS, M. I.; GALET, L.; ROLLAND, C.; SCHER, J.; GAIANI, C. Interest of energy dispersive X-ray microanalysis to characterize the surface composition of milk powder particles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 111, p. 242–251, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.05.025>

PENÃ, L. F.; GUZMÁN, E.; PÉREZ, C. F.; NIETO, I. B.; ORTEGA, F.; LEONFORTE, F.; RUBIO, R. G. Study of the dilution-induced deposition of concentrated mixtures of polyelectrolytes and surfactants. **Polymers**, v. 14, n. 7, p. 1335-1344, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14071335>

PEREIRA, L. A.; REIS, L. S.; BATISTA, F. A.; MENDES, A. N.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Biological properties of chitosan derivatives associated with ceftazidime drug. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115002>

PHILIPP, B.; DAUTZENBERG, H.; LINOW, K. J.; KOTZ, J.; DAWYDOFF, W. Polyelectrolyte complexes – recent developments and open problems. **Prog. Polym. Sci.**, v. 14, n. 91, 1989. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(89\)90018-X](https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90018-X)

PIOMBINO, C.; LANGE, H.; SABUZI, F.; GALLONI, P.; CONTE, V.; CRETINI, C. Lignosulfonate microcapsules for delivery and controlled release of thymol and derivatives. **Molecules**, v. 25, n. 4, p. 866-881, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25040866>

PIRES, J. B. **Encapsulação de curcumina em fibras e cápsulas de amido de batata por mecanismos eletrohidrodinâmicos**. Pelotas, 2021, p. 55. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pelotas.

RASHEED, P. A.; PANDEY, R. P.; JABBAR, K. A.; SAMARA, A.; ABDULLAH, A. M.; MAHMOUD, K. A. Chitosan/lignosulfonate nanospheres as “green” biocide for controlling the microbiologically influenced corrosion of carbon steel. **Materials**, v. 13, n. 11, p. 1-17, 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13112484>

REGALADO, R. J. J.; CAICEDO, C.; GARCÍA, A. F.; VALLEJO, C. C. R.; LOREDO, R. Y. A. Preparation and physicochemical properties of modified corn starch-chitosan biodegradable films. **Polymers**, v. 13, n. 24, p. 4431-4444, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13244431>

REYT, G.; RAMAKRISHNA, P.; SALAS-GONZÁLES, I.; FUJITA, S.; LOVE, A.; TIEMESSEN, D.; LAPIERRE, C.; MORREEL, K.; CALVO-POLANCO, M.; FLIS, P.; GELDNER, N.; BOURSIAC, Y.; BOERJAN, W.; GEORGE, M. W.; CASTRILLO, G.; SALT, D. E. Two chemically root lignin barriers control solute and water balance. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 2320-2334, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22550-0>

RIZEQ, B. R.; YOUNES, N. N.; RASOOL, K.; NASRALLAH. Synthesis, bioapplications, and toxicity evaluation of chitosan-based nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 22, p. 1-24, 2019. <https://doi.org/10.3390/ijms20225776>

RONČEVIĆ, I. S.; KRIVIC, D.; BULJAC, M.; VLADISLAVIĆ, N.; BUZUK, M. Polyelectrolytes assembly: a powerful tool for electrochemical sensing application. **Sensors**, v. 20, n. 11, p. 3211-3272, 2020. <https://doi.org/10.3390/s20113211>

RUWOLDT, J.; ØYE, G. Effect of low-molecular-weight alcohols on emulsion stabilization with lignosulfonates. **ACS Omega**, v. 5, n. 46, p. 30168-30175, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04650>

RUWOLDT, J.; PLANQUE, J.; ØYE, G. Lignosulfonate salt tolerance and the effect on emulsion stability. **ACS Omega**, v. 5, n. 25, p. 15007-15015, 2020.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00616>

SAATKAMP, R. H. **Desenvolvimento e caracterização de nanoemulsões revestidas por quitosana como carregadores de timol aplicadas a tratamentos de problemas da cavidade oral**. Florianópolis, 2019, p. 91. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

SALADINO, M. L.; MARKOWSKA, M.; CARMONE, C.; CANCEMI, P.; ALDUINA, R.; PRESENTATO, A.; SCAFFARO, R.; BIALY, D.; HASIAK, M.; HRENIAK, D.; WAWRZYŃSKA, M. Graphene oxide carboxymethylcellulose nanocomposite for dressing materials. **Materials**, v. 13, n. 8, p. 1980-1993, 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13081980>

SANTOS, F. N. **Preparação e estudo de filmes automontados de quitosana e carboximetil celulose sobre substrato de poli(ácido láctico)**. Sorocaba, 2013, p. 76. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.

SANTOS, C. H. C. **Preparação e caracterização de blendas elastoméricas totalmente verdes**. Uberlândia, 2014, p. 93. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia.

SANTOS, V. P.; MARQUES, N. S. S.; MAIA, P. C. S. V.; LIMA, M. A. B.; FRANCO, L. O.; TAKAKI, G. M. C. Seafood waste as attractive source of chitin and chitosan production and their applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 12, p. 1-17, 2020. <https://doi.org/10.3390/ijms21124290>

SANTOS, J. F.; VALLS, C.; CUSOLA, O.; RONCERO, M. B. Composites of cellulose nanocrystals in combination with either cellulose nanofibril or carboxymethylcellulose as functional packaging films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 211, p. 218-229, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.049>

SARTOR, D. **Preparação de polímeros catiônicos orgânicos a partir do amido de milho e da fécula de batata para utilização no tratamento de água**. Rio Grande do Sul, 2021, p. 76. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria.

SCHNEIDER, M.; FINIMUNDI, N.; PODZOROVA, M.; PANTYUKHOV, P.; POLETTO, M. Assessment of morphological, physical, thermal, and thermal conductivity properties of polypropylene/lignosulfonate blends. **Materials**, v. 14, n. 3, p. 1-10, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14030543>

SHANG, X.; JIANG, H.; WANG, Q.; LIU, P.; XIE, F. Cellulose-starch hybrid films plasticized by aqueous ZnCl₂ solution. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 3, p. 474-490, 2019. <https://doi.org/10.3390/ijms20030474>

SILVA NETO, J. S.; QUEIROZ, H. F. M.; AGUIAR, R. A. A.; BANEJA, M. D. A Review on the thermal characterisation of natural and hybrid fiber composites. **Polymers**, v. 13, n. 24, p. 4425- 4451, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13244425>

SILVA, M. P. **Elaboração de nanocompositos magnéticos à base de biopolímeros para adsorção seletiva de poluentes.** Brasília, 2019, p. 91. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília.

SILVA, K. M. M. N. **Caracterização de hidrogéis semi-interpenetrantes de alginato e quitosana reticulados com cloreto de cálcio ou glutaraldeído: estudo do efeito das condições de preparo em suas propriedades mecânicas e físico-químicas.** Belo Horizonte, 2015, p.136. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais.

SILVA, L. G. **Produção e caracterização de complexos de carboximetil lignina-metais a partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas.** Uberlândia, 2014, p. 107. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia.

SIMON, S.; SAADAT, M.; RUWOLDT, J.; DUDEK, M.; ELLIS, R.; ØYE, G. Lignosulfonates in crude oil processing: interactions with asphaltenes at the oil/water interface and screening of potential applications. **ACS Omega**, v. 5, n. 46, p. 30189-30200, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04654>

SINGH, R.; K. SHITIZ; A. SINGH. Chitin and chitosan: biopolymers for wound management. **International Wound Journal**, v. 14, n. 6, p. 1276-1289, 2017. <https://doi.org/10.1111/iwj.12797>

SONG, X.; LIU, L.; WU, X.; LIU, Y.; YUAN, J. Chitosan-based functional films integrated with magnolol: characterization, antioxidant and antimicrobial activity and pork preservation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 15, p. 7769-7783, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijms22157769>

SOUZA, P. R. S. **Nanopartículas a partir da complexação de quitosana e poli(metacrilato de sódio): estudos de espalhamento de luz.** Natal, 2016, p. 113. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SOUZA, C. S. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de açúcar.** Uberlândia, 2006, p. 92. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia.

SLATER, T. J. A.; LEWIS, E. A.; HAIGH, S. J. Energy Dispersive X-ray Tomography for 3D Elemental Mapping of Individual Nanoparticles. **J. Vis. Exp.**, v. 113, 2016. <https://doi.org/10.3791/2F52815>

TANGTHUAM, P.; PIMOEL, J.; MOHAMAD, A. A.; MAHLENDORF, F.; SOMWANGTHANAROJ, A.; KHEAWHOM, S. Carboxymethyl cellulose-based polyelectrolyte as cationic exchange membrane for zinc-iodine batteries. **Heliyon**, v. 6, n. 10, p. 1-7, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05391>

TAVERNA, M. E. **Resina de fenol-formaldehído modificadas con ligninas: síntesis, caracterización y modelado matemático.** Argentina, 2016, p. 242. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Del Litoral. <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/handle/11185/893>

TIERNAN, H.; BYRNE, B.; KAZARIAN, S. ATR-FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging for the analysis of biopharmaceuticals. **Spectrochim Acta a Mol. Biomol. Spectrosc.**, v. 241, p. 1-11, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118636>

TEMESGEN, S.; RENNERT, M.; TESFAYE, T.; NASE, M. Review on spinning of biopolymer fibers from starch. **Polymers**, v. 13, n. 7, p. 1121-1152, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13071121>

TIRRELL, M. Polyelectrolyte complexes: fluid or solid? **ACS Central Science**, v. 4, n. 5, p. 532-533, 2018. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00284>

TOWNSEND; K.; LAFFAN, J.; HAYMAN, G. Carboxymethylcellulose excipient allergy: a case report. **Journal of Medical Case Reports**, v. 15, p. 565-568, 2021. <https://doi.org/10.1186/s13256-021-03180-y>

VÁSQUEZ, M. J. M.; JATOMEA, M. P.; VALDES, S. S.; CÓRDOVA, J. C. T.; YAÑEZ, F. J. C.; REYES, I. E. Q.; VERDUGO, A. Z. G. Characterization of epigallocatechin-gallate-grafted chitosan nanoparticles and evaluation of their antibacterial and antioxidant potential. **Polymers**, v. 13, n. 9, p. 1375-1398, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13091375>

VALE, R. S. **Estudo da estrutura de complexos de polieletrólitos sobre as propriedades de transporte de água e sais**. São Carlos, 2015, p. 111. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.

WANG, K.; DU, L.; ZHANG, C.; LU, Z.; LU, F.; ZHAO, H. Preparation of chitosan/curdlan/carboxymethyl cellulose blended film and its characterization. **J. Food Sci. Technol.**, v. 56, n. 12, p. 5396-5404, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04010-2>

WANG, W.; MENG, Q.; LI, Q.; LIU, J.; ZHOU, M.; JIN, Z.; ZHAO, K. Chitosan derivatives and their application in biomedicine. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 2, p. 1-26, 2020. <https://doi.org/10.3390/ijms21020487>

WANG, Y. Y.; MENG, X.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Recent advances in the application of functionalized lignin in value-added polymeric materials. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 1-24, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12102277>

WEI, L.; LI, Q.; TAN, W.; DONG, F.; LUAN, F.; GUO, Z. Synthesis, characterization, and the antioxidant activity of double quaternized chitosan derivatives. **Molecules**, v. 22, n. 3, p. 1-11, 2017. <https://doi.org/10.3390/molecules22030501>

YOUNES, I.; RINAUDO, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. **Marine Drugs**, v. 13, n. 3, p. 1133-1174, 2015. <https://doi.org/10.3390/md13031133>

ZHAO, D.; YU, SHUANG.; SUN, B.; GAO, S.; GUO, S.; ZHAO, K. Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles. **Polymers**, v. 10, n. 4, p. 1-17, 2018. <https://doi.org/10.3390/polym10040462>

ZHU, G.; YIN, G.; DING, J.; TANG, Q.; SHANG, J.; LIN, X. Sodium benzenesulfonate-assisted preparation of lignosulfonate-based spherical micelles: insights from mesoscopic

simulations. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 10, n. 6, p. 2262-2270, 2022.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c08598>