

## Síntese do biopolímero da fécula de mandioca composto com zeólita para tratamento de águas contaminadas por herbicidas

O consumo exacerbado de agroquímicos e o descarte inadequado de resíduos dos agrotóxicos tem configurado muitos problemas ambientais direcionado principalmente à contaminação da água. Nessa perspectiva, as zeólitas têm sido promissoras em processos de adsorção por apresentarem capacidade de adsorção elevada e seletiva, tornando-se uma alternativa para essa problemática. Além disso, algumas configurações de biopolímeros tem sido utilizada na adsorção de microcontaminantes da água, pois apresentam especificidades como biocompatibilidade, hidrofilicidade, características policatiónicas em meio ácido e capacidade de formar pontes de hidrogênio e interações de Van der Waals com as moléculas de alguns contaminantes. Assim, neste estudo foi sintetizado e caracterizado o composto híbrido formado por biopolímero produzido a partir da fécula de mandioca e zeólita Beta, com a finalidade de se aplicar na adsorção do herbicida glifosato. Para tanto, visando averiguar as fases polimórficas cristalinas da zeólita Beta, utilizou-se o método Difrração de Raios-x (DRX). As propriedades térmicas foram analisadas através das técnicas de análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial. As propriedades hidrofílicas foram investigadas por meio do estudo do grau de intumescimento do híbrido formado. Por fim, foram realizados testes de adsorção do herbicida glifosato e as porcentagens de remoção foram determinadas por meio da técnica de Cromatografia de Ions (IC). Os resultados dos experimentos realizados mostraram que, o biopolímero forma um material flexível e resistente ao meio aquoso quando imerso por 24 h. Observou-se que o híbrido Zeólita Biopolímero possui características adsorptivas seletivas para o glifosato, pois apresentou valores de remoção de 26% a 63% em soluções com concentração de glifosato de 30 a 50 mg.mL<sup>-1</sup>. Portanto, o biomaterial híbrido indicou significativa aplicação na adsorção de microcontaminantes, como o herbicida glifosato, permitindo novas possibilidades nos campos de adsorção e proteção ambiental.

**Palavras-chave:** Biofilme; Fécula de mandioca; Zeólita; Glifosato; Adsorção.

## Synthesis of cassava starch biopolymer composed with zeolite for the treatment of herbicides contaminated water

The exacerbated consumption of agrochemicals and the inadequate disposal of pesticide residues has configured many environmental problems, mainly directed to water contamination. In this perspective, zeolites have been promising in adsorption processes because they have a high and selective adsorption capacity, becoming an alternative to this problem. In addition, some configurations of biopolymers have been used in the adsorption of microcontaminants from water, as they have specific features such as biocompatibility, hydrophilicity, polycationic characteristics in an acid medium and the ability to form hydrogen bonds and Van der Waals interactions with the molecules of some contaminants. Thus, in this study, the hybrid compound formed by a biopolymer produced from cassava starch and Beta zeolite was synthesized and characterized, with the purpose of being applied in the adsorption of the glyphosate herbicide. Therefore, in order to verify the crystalline polymorphic phases of Beta zeolite, the X-Ray Diffraction (XRD) method was used. Thermal properties were analyzed using thermogravimetric analysis and differential thermogravimetric analysis. The hydrophilic properties were investigated by studying the degree of swelling of the formed hybrid. Finally, adsorption tests of the glyphosate herbicide were carried out and the removal percentages were determined using the Ion Chromatography (IC) technique. The results of the experiments carried out showed that the biofilm forms a flexible and resistant material to the aqueous medium when immersed for 24 h. It was observed that the hybrid Zeolite Biopolymer has selective adsorptive characteristics for glyphosate, as it presented removal values of 26% to 63% in solutions with glyphosate concentration of 30 to 50 mg.mL<sup>-1</sup>. Therefore, the hybrid biomaterial indicated significant application in the adsorption of microcontaminants, such as glyphosate herbicide, allowing new possibilities in the fields of adsorption and environmental protection.

**Keywords:** Biofilm; Cassava starch; Zeolite; Glyphosate; Adsorption.

Topic: Engenharia Química

Received: 16/02/2023

Approved: 11/04/2023

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

**Antônio Batista de Queiroz Júnior**   
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/6882297538884280>  
<http://orcid.org/0000-0003-3911-3881>  
[antonio.queiroz17@gmail.com](mailto:antonio.queiroz17@gmail.com)

**Vinicius Patrício da Silva Caldeira**   
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/8674282771546269>  
<http://orcid.org/0000-0001-5819-4627>  
[viniciuscaldeira@uern.br](mailto:viniciuscaldeira@uern.br)

**Maria Eduarda Aires Silva**   
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5925358769224102>  
<http://orcid.org/0000-0001-5819-4627>  
[mariaaires@alu.uern.br](mailto:mariaaires@alu.uern.br)

**Keurison Figueredo Magalhães**   
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/7786447092297659>  
<http://orcid.org/0000-0002-0062-7263>  
[keurisonfigueredo@uern.br](mailto:keurisonfigueredo@uern.br)

**Ana Claudia Bezerra de Queiróz**   
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5529974327573262>  
<http://orcid.org/0000-0001-6496-7075>  
[anaclaudiabq1992@gmail.com](mailto:anaclaudiabq1992@gmail.com)

**Suely Souza Leal de Castro**   
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/9860381828526444>  
<http://orcid.org/0000-0002-5299-8592>  
[suelycastro@uern.br](mailto:suelycastro@uern.br)

**Anne Gabriella Dias Santos**   
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/2626033210573145>  
<http://orcid.org/0000-0001-7434-1105>  
[annegabriella@uern.br](mailto:annegabriella@uern.br)



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2023.002.0005

### Referencing this:

QUEIROZ JÚNIOR, A. B.; CALDEIRA, V. P. S.; SILVA, M. E. A.; MAGALHÃES, K. F.; QUEIRÓZ, A. C. B.; CASTRO, S. S. L.; SANTOS, A. G. D.. Síntese do biopolímero da fécula de mandioca composto com zeólita para tratamento de águas contaminadas por herbicidas. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.14, n.2, p.46-58, 2023. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2023.002.0005>

## INTRODUÇÃO

O uso de agrotóxicos no Brasil tem se tornado pauta de diversos debates e estudos quanto aos riscos provenientes do uso exacerbado destes nas lavouras. Visto que o país é um dos maiores produtores agropecuários do mundo, e o segundo que mais exporta esses produtos (PIGNATI et al., 2017), nota-se que o uso de agrotóxicos (nomeados como defensivos agrícolas) tem se tornado corriqueiro no campo, sendo um elemento utilizado pelos produtores para minimizar as perdas na produção provenientes do ataque de pragas.

No Ceará, a microrregião do baixo do Jaguaribe tornou-se uma das regiões de maior importância devido seu potencial na agricultura irrigada com o crescimento dos perímetros irrigados (FREITAS et al., 2018). Dentre os perímetros, é possível citar o Jaguaribe-Apodi, que abrange o municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré, grandes produtores no ramo da fruticultura (banana, manga, goiaba, mamão e limão) (MILHOME et al., 2009; IBGE, 2018). Em decorrência do aumento da produtividade nesta região, o uso de agrotóxicos para o controle da lavoura também se tornou crescente. Dentre os princípios ativos mais utilizados, destacam-se: abamectina, alfa-cipermetrina, ametrina, atrazina, clorotalonil, clorpirifós, diurom, glifosato, imidacloprido e tiofanato-metilico (GAMA et al., 2017; GAMA et al., 2013).

Embora seja um elemento eficaz no combate às pragas e plantas invasoras, os agrotóxicos têm configurado uma problemática ambiental e de saúde pública, pois os mesmos contaminam o solo e a água oferecendo riscos para espécies animais, além de ocasionar doenças graves aos seres humanos, caso haja a ingestão de água ou alimentos contaminados com resíduos de agrotóxicos (PALMA et al., 2011; NODARI et al., 2020).

Essa dinâmica de uso e contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos tem sido foco de diversos estudos que visam reduzir a presença de elementos tóxicos da água, através do desenvolvimento de tratamentos mais eficazes na remoção destes contaminantes (CARNEIRO et al., 2015; RUBIO et al., 2016). Isso ocorre porque, embora existam as técnicas convencionais de tratamento (coagulação, floculação, sedimentação e filtração), seja de água ou efluente, estas não apresentam eficiência na remoção de micropoluentes orgânicos, sendo necessário o emprego de tecnologias avançadas de tratamento (PEREIRA, 2011), tais como: Processos Oxidativos Avançados - POA's, oxidação, adsorção em carvão ativado, nanofiltração, biodegradação, floculação, filtração, processos combinados, dentre outros (MEZZARI, 2002; PIGLIARI, 2016; COELHO et al., 2012; RUBIO et al., 2016; DIAS et al., 2018).

Uma outra metodologia adotada para a remoção de contaminantes, diz respeito à materiais de constituições poliméricas. A utilização de hidrogéis na remoção do herbicida Paraquat e Diquat (BARBOSA et al., 2018), biopolímero quitosana na remoção de corantes têxtil em meio aquoso (CHAVES et al., 2009), Polianilina Dopada, Polianilina Desdopada e Lignina Fórmica Reticulada como adsorventes dos herbicidas Imazaquin e Atrazina (CONSOLIN FILHO et al., 2000), foram estudos que apresentaram índices satisfatórios como mecanismo alternativo de descontaminação.

Diante disto, esta pesquisa consistiu em produzir um biopolímero a partir da fécula de mandioca

incorporado com zeólita Beta para avaliar suas características físico-químicas e aplicar em testes de adsorção do agrotóxico glifosato. Assim, a síntese de um biomaterial para tal finalidade é de grande importância para reduzir a contaminação hídrica por agrotóxicos que podem ocasionar graves problemas ao ecossistema e ao ser humano. Portanto, promover uma alternativa biotecnológica de baixo custo, de fácil obtenção e de significativa proteção ao meio ambiente corrobora com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) para garantir disponibilidade e manejo sustentável da água para todos (ODS 06) e assegurar padrões de produção e consumo sustentáveis (ODS 12).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Fécula de mandioca (Yoki®) peneirada, glicerol Bi-destilado (ALMAD), Zeólita Beta sintetizada pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais (LACAM/UERN), herbicida glifosato comercial (Roundup Original® Dlglicosato padrão analítico (Sigma-Aldrich, 96%). Todas as soluções foram diluídas em água MILLI-Q (Milipore, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>.

### Síntese do biopolímero da fécula de mandioca

A síntese dos biopolímeros desse estudo foram realizadas com base na literatura de Marques et al. (2019) com diferentes proporções do amido, glicerol, água e variações nos tempos e temperatura de secagem conforme expressos na Tabela 1.

**Tabela 1:** Síntese do biopolímero com variação da proporção de amido, glicerol e água destilada.

Experimentos	Massa Amido (g)	Água (ml)	Plastificante (g)	Gelatinização	Secagem
1	15	300	Glicerol (1,5)	80 °C, 20 min	60 °C 21h
2	15	300	Glicerol (1,5)	80 °C, 20 min	60 °C 14h
3	5	100	Glicerol (0,5; 1,0; 1,5; 2,5)	80 °C, 20 min	25 °C 8 dias

Em todas as condições estudadas, o procedimento de obtenção do material consistiu em solubilizar a fécula e glicerol na água destilada aquecidas a 80 °C, durante 20 minutos sob agitação magnética constante. Posteriormente dispersou-se em molde plástico e deixou-se no processo de secagem.

O composto híbrido Zeólita-biopolímero foi sintetizado a partir da incorporação das partículas da zeólita Beta junto ao amido e ao glicerol, no momento da formação do filme. A zeólita Beta, no estado sólido em formato de pó, foi incorporado na proporção de 20% m/m em relação à fécula. Assim, após agitação magnética constante e aquecimento a 80 °C por 20 min, o biopolímero passou pelo processo de secagem. Para fins comparativos, foram sintetizados biopolímeros incorporados com Al-MCM-41 20% m/m, visto que é um material mesoporoso aplicado em processo de adsorção de contaminantes em meio aquoso. Estes foram utilizados tanto para produção do biopolímero, como para avaliação do processo de adsorção. As amostras foram codificadas em BM (Biopolímero da fécula de mandioca), ZBM (Biopolímero-Zeaólita) e BMAI

(Biopolímero incorporado com Al-MCM-41).

### **Caracterização do composto híbrido Zeólita-Biopolímero**

As amostras produzidas nesta pesquisa foram caracterizadas no intuito de verificar suas propriedades estruturais e físico-químicas. A difração de raios-X (DRX) foi realizada em equipamento da Rigaku modelo Mini Flex II, usando radiação  $\alpha$  de Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). As medidas foram realizadas pelo método de varredura, na faixa de  $2\theta$  de 5 a  $50^\circ$  e passo de  $0,02 \text{ graus}^{-1}$  e tempo de 1s. A análise de Fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada no equipamento EDX7000 da Shimadzu, equipado com tubo de Rh, feixe de 10 mm de diâmetro, suporte de polipropileno, realizando as medidas em atmosfera de ar, com tempo de aquisição de 100s por canal analítico. Análise Termogravimétrica (TG) foi realizada em equipamento da marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Jupiter utilizando cerca de 2 a 3 mg das amostras na faixa de temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  com razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e vazão de gás nitrogênio  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As imagens de microscopia óptica foram obtidas em equipamento da marca Nikon, modelo Eclipse E200 e foram tratadas através do software ImageJ.

O Grau de Intumescimento (Q), empregado para determinar as propriedades hidrofílicas do material, seguiu os parâmetros descritos por Marques et al. (2019) com adaptações. Para tanto, as amostras foram ajustadas para diâmetro de 3 cm. Posteriormente, os biopolímeros foram imersos em 60 mL de água destilada e mantidos sob condição estática por 24 h. Após, foram recolhidos do meio aquoso donde suas superfícies foram secas com o auxílio de um material celulósico (papel) macio, para posteriormente serem pesados em uma balança de precisão. O intumescimento em água foi calculado pela diferença entre o peso inicial e final da matéria seca em relação à matéria seca inicial (Equação 1). As análises foram realizadas em duplicata.

$$Q\% = \frac{M_F - M_I}{M_I} * 100 \quad (1)$$

Sendo:

Q% o percentual de intumescimento do filme;  
 $M_F$  a massa final, após material imerso;  
 $M_I$  a massa inicial do biopolímero.

### **Testes de Adsorção do Agrotóxico Glifosato**

Para análise de adsorção, inicialmente determinou-se a curva de calibração para a quantificação do glifosato padrão analítico (Sigma-Aldrich, 96 %). Assim, uma solução estoque de  $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  foi utilizada para preparar cinco amostras contendo diferentes concentrações do herbicida ( $0,5$ ;  $1$ ;  $5$ ;  $10$  e  $25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). As determinações e quantificação do glifosato foram realizadas utilizando um cromatógrafo de íons (IC - 850 Professional – Metrohn) com detector de condutividade. Utilizou-se uma coluna para ácidos orgânicos (Metrosep Organic Acids - 250/7.8 – Metrohn) com comprimento de 250 mm e diâmetro interno de 7.8 mm, acondicionada à temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante a obtenção dos cromatogramas. Uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  foi utilizada como eluente, com fluxo de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e pressão de trabalho de 5.0 MPa. Utilizou-se

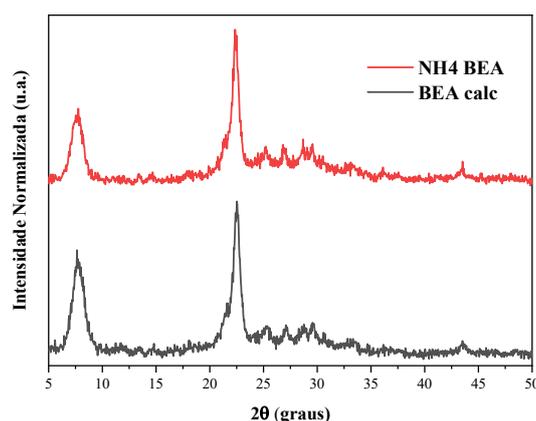
cloreto de lítio  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  como regenerante do supressor químico e um supressor de  $\text{CO}_2$ . As amostras foram filtradas em um filtro de nylon de  $0,2 \mu\text{m}$  com um auto amostrador e injetou-se  $20 \mu\text{L}$  de amostra na coluna para análise. Os Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ) foram obtidos através de cálculos matemáticos. É importante destacar que se trata de um método baseado em parâmetros da curva analítica na qual apresenta maior confiabilidade estatística, pois leva em consideração o intervalo de confiança da regressão (RIBEIRO et al., 2008). Os dados obtidos são:  $\text{LD} = 0,1623 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{LQ} = 0,5411 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $R = 0,9998$ ;  $y = -0,016 - 0,0390 \cdot x$ .

Os testes de adsorção foram realizados nas amostras de BM, ZBM, BMAI e amostra de zeólita Beta em pó calcinada para fins comparativos. As amostras de biopolímero e zeólita Beta em pó foram imersos em 10 mL de solução de glifosato comercial (Roundup Original® DI) com concentração de  $50 \text{ mg.mL}^{-1}$ , sob agitação a 100 rpm (Agitador KLINE, QUIMIS) a temperatura ambiente durante 24 h. Logo após, filtrou-se para separar a solução de glifosato das amostras do biopolímero. As amostras de biopolímeros foram coletadas para caracterizações e a solução de glifosato foi analisada através do cromatógrafo de íons (IC). Testes com variação de concentração da solução de glifosato ( $30$  e  $40 \text{ mg.mL}^{-1}$ ), e variação de tempo (15, 60, 480, 720, 960 e 1440 min) foram executados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos Biopolímeros e da Zeólita Beta.

A Figura 1 apresenta os difratogramas da zeólita Beta e a mesma após calcinação na faixa de  $5$ - $50^\circ$   $2\theta$ . Ambas as zeólitas apresentaram as reflexões características da estrutura \*BEA em  $2\theta \approx 7,6^\circ$  e  $22, 4^\circ$  confirmando a presença de única fase cristalina \*BEA com alta cristalinidade (IZA, 2020).



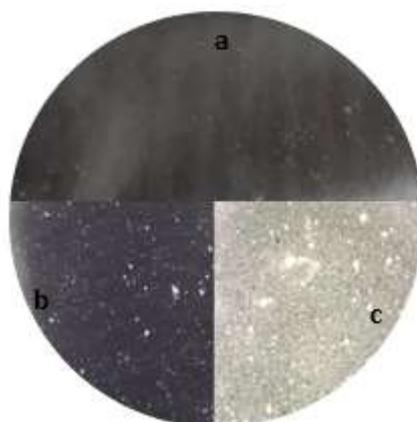
**Figura 1:** Difratogramas da zeólita Beta padrão ( $\text{NH}_4$  BEA) e da amostra calcinada (\*BEA calc).

A Tabela 2 exhibe os valores percentuais de Silício e Alumínio e razão molar Si/Al da Zeólita Beta (\*BEA) e da amostra após o processo de calcinação (\*BEA Calc.) obtidos por fluorescência de raios-X. Observa-se que a razão molar Si/Al para ambas as zeólitas demonstraram valores próximos ao calculado (Razão Si/Al=15), e que o processo de calcinação não alterou a composição química, visto que os valores foram relativamente semelhantes.

**Tabela 2:** Razão Molar Si/Al das amostras de \*BEA e \*BEA Calcinada.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Outros	Razão Si/Al
BEA* Calc.	88,99 %	10,70 %	0,31 %	16,63
BEA*	89,05 %	10,63 %	0,32%	16,75

O processo de produção dos biopolímeros destacou como a melhor condição utilizando 2,5 g do plastificante glicerol, com secagem em temperatura ambiente (~25°C) por oito dias. A Figura 2 exibe as micrografias da superfície dos biopolímeros preparados nestas condições de forma pura e com a adição dos sólidos. Conforme observado na Figura 2a o biopolímero não apresentou fraturas ou rupturas, exibindo também coloração semelhante à de filmes sintéticos, com aspecto de transparência e brilho. A Figura 2b mostra o comportamento das partículas de zeólita no biopolímero, na qual é possível verificar a dispersão dos sólidos com alguns pontos de partículas aglomeradas (pontos brancos). Esses aglomerados podem ter sido formados durante o processo de agitação do filme, na interação do sólido com o glicerol. Por fim, o BMAI (Figura 2c) foi o biopolímero que apresentou maior destaque quanto a coloração e distribuição dos minerais. A dispersão do sólido se dá de forma acentuada em todo o material, que apresenta também alguns pontos de partículas aglomeradas. Esse aspecto pode ter sido alcançado devido a densidade desse material, visto que é menor que os outros materiais estudados, logo, a quantidade de partículas utilizadas foi maior.



**Figura 2:** Imagens de micrografias do Biopolímero composto por 2,5 de glicerol: a) BM; b) ZBM; e c) BMAI.

O grau de intumescimento obtido nos testes para os biopolímeros foram: BM (131,78%), BMAI (50,79%) e ZBM (113,37%). O BM apresentou maior percentual de intumescimento seguido do ZBM e BMAI. Esses valores percentuais no ZBM e BMAI podem estar relacionados com a densidade dos sólidos inorgânicos incorporados no biopolímero e a forma como estavam dispersos. O experimento de intumescimento realizado por Carneiro et al. (2015) revelaram que, ao submeter biopolímeros de quitosana (Q) e quitosana com alginato (Q/A) ao teste de intumescimento, os valores apresentados foram próximos ao desse estudo com 159% para Q e 169% para Q/A. Estudo realizado por Araújo et al. (2014) revelaram comportamento contrário ao observado no presente trabalho, visto que, analisando as propriedades de intumescimento de nanocompósitos de polissacarídeos incorporados com zeólita ZK 406H, os autores concluíram que a presença de zeólita modifica significativamente a capacidade de absorção de água, melhorando nitidamente o manuseio dos materiais, entretanto sem alterar significativamente seus parâmetros cinéticos. É importante destacar que se trata de outro tipo de zeólita, cujas propriedades se diferem da utilizada nessa pesquisa.

Ainda, foi possível observar que o BMAI apresentou grau de intumescimento de 50,79%. Quando comparado ao biopolímero puro, nota-se uma diferença de 80,99%, que pode ser decorrente da presença do Al-MCM-41 na estrutura do material de forma mais homogênea, podendo interferir nas interações existentes entre o amido e os grupos hidroxilas da água. Analisando a Figura 3c é possível identificar como o mineral está disperso na superfície, fator que pode ter influenciado na redução da capacidade do biopolímero de absorver água. Ainda assim, é possível perceber o grande potencial de absorção dos filmes quando imerso em água.

Além disso, foi possível observar os comportamentos térmicos investigados pela técnica TG e DTG dos biopolímeros BM, BMAI e ZBM, como observado na Figura 3.

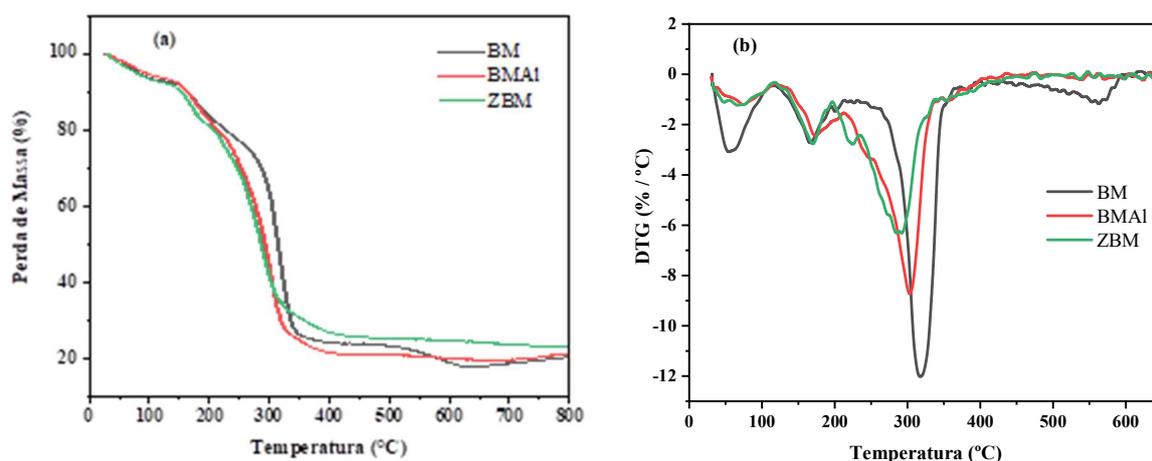


Figura 3: Curvas TG (a) e DTG (b) dos biopolímeros obtidos.

Na Tabela 3 estão listados os eventos térmicos e percentuais de perda de massa dos biopolímeros BM, BMAI e ZBM.

Tabela 3: Dados termogravimétricos dos biopolímeros.

Amostras	Eventos	Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura máxima (°C)	% Massa Perdida	% Massa Residual
BM	1	31 - 117	55	13,11	-
	2	117 - 229	167	15,81	-
	3	229 - 420	318	60,91	-
	4	420 - 578	564	10,17	0
BMAI	1	30 - 117	74	6,27	-
	2	117 - 213	173	13,51	-
	3	213 - 459	303	59,22	19,56
ZBM	1	32 - 118	71	7,22	-
	2	118 - 196	171	11,08	-
	3	196 - 234	225	7,99	-
	4	234 - 477	291	48,15	24,00

De acordo com os resultados de termogravimetria as amostras apresentaram 4 eventos térmicos, com exceção do BMAI que apresentou 3 eventos. O primeiro evento aconteceu em todas as amostras na faixa de temperatura de 30 – 118 °C ocasionando a perda de 6 a 13% de massa pelas amostras. O segundo ocorreu entre 117 e 229 °C resultando em uma perda de 11 a 16% de massa. O terceiro evento aconteceu em um intervalo de 196 – 459 °C com as amostras perdendo entre 50 e 61% de massa, exceto para o terceiro evento do ZBM que ocorreu de forma isolada. O último evento ocorreu em uma faixa de temperatura de 234

– 643 °C com percentuais entre 10 e 49% de massa perdida.

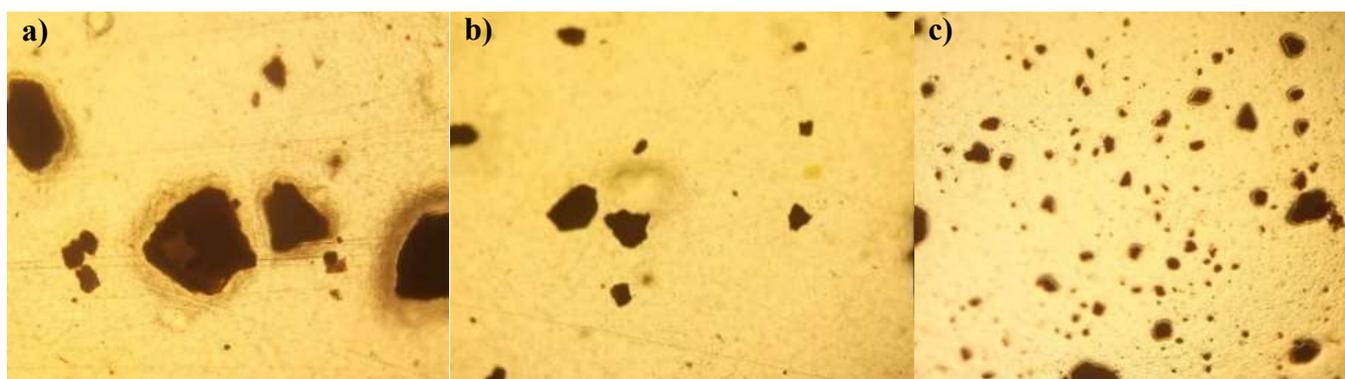
Os primeiro e segundo eventos térmicos sofridos pelas amostras estão relacionados com a perda de água e de outros compostos voláteis que possam ser formados devido a atividade térmica, como relatado na literatura de Santos et al. (2016), Teixeira et al. (2009), Kargarzadeh et al. (2017).

No terceiro evento, a degradação da matriz polimérica acontece com uma temperatura máxima em torno de 318 °C (BM) e 303 °C (BMAI). Analisando o gráfico da DTG (Figura 3b) é importante destacar que o terceiro evento apresentado pela ZBM ocorre somente nesse material, logo não pode ser comparado com as demais amostras. Segundo Bona (2007), na curva de TG característica do amido de mandioca ocorre a presença de dois estágios de decomposição, sendo o primeiro em torno de 60 a 70 °C e se encerra à temperatura em torno de 183,8 °C, característico da umidade presente na amostra. A partir desta temperatura inicia-se o segundo estágio, que consiste na variação de massa, que é concluído na faixa de temperatura de 595,2 °C, quando a curva apresenta praticamente uma fase constante sem variação de massa. A temperatura da taxa máxima de decomposição térmica do amido é em torno de 354,0 °C, na qual ocasiona a eliminação dos grupos de hidrogênio e a decomposição e despolimerização das cadeias de carbono do amido (NASCIMENTO, 2012; MACHADO, 2014). É no terceiro evento que ocorre a maior perda de massa para a maioria das amostras com 55,71% (BM) e 59,22 % (BMAI).

Também, é possível verificar que a ZBM demonstra temperaturas menores de decomposição, e isso pode ocorrer devido à atividade de sítios ácidos na superfície da Zeólita, favorecendo uma decomposição mais rápida do polímero/amido. Estudos realizados apontam que, geralmente, na segunda fase de decomposição térmica de biopolímeros, o glicerol incorporado na amostra aumenta a estabilidade do material, da qual necessita de um aumento na temperatura para se decompor, gerando assim uma menor massa residual (GARCÍA et al., 2009; LIU et al., 2009).

Com exceção da BM, as outras amostras apresentaram uma porcentagem final de massa residual, sendo que a amostra de ZBM apresentou maior percentual, em torno de 24%. Esses valores são próximos aos teóricos de 20% m/m calculados.

O ensaio com a Microscopia Óptica consistiu em analisar três amostras diferentes do ZBM para identificar a distribuição das partículas da zeólita Beta na superfície do biopolímero. A Figura 4 ilustra como se dá essa dispersão no biopolímero.



**Figura 4:** Micrografias das amostras do biopolímero com Zeólita Beta.

As micrografias mostram uma distribuição das partículas de zeólita Beta de forma aleatória e desproporcional. Esses resultados foram investigados através do cálculo da fração de área das partículas através do software ImageJ. Nos cálculos da fração de área observou-se que a amostra de ZBM representado na figura 17a apresentou percentual de distribuição de 15,63 %. Em seguida amostra 17b (3,98%) e a 17c (7,89%). Esses valores mostram que o perfil de distribuição não ocorre uniformemente nas amostras selecionadas, e isso pode estar relacionado com o procedimento de homogeneização da síntese do biopolímero, visto que é um meio viscoso.

### Adsorção do Glifosato

Realizou-se uma análise comparativa do glifosato comercial e padrão analítico utilizados neste estudo em solução de glifosato com 50 mg.mL<sup>-1</sup> de concentração. Observou-se nas leituras das amostras que ambos são detectados em tempo de retenção aproximados (14 a 16 min), e seus picos estão posicionados de forma simétrica. Logo, foi possível validar, indiretamente, o uso do glifosato comercial a ser utilizado nos experimentos com os biopolímeros.

Além disso, foram analisadas, para o processo de adsorção do glifosato, os biopolímeros: de amido (BM); incorporado com Al-MCM-41 (BMAI); incorporado com Zeólita Beta (ZBM), e a zeólita \*BEA calcinada. A concentração de 50 mg.mL<sup>-1</sup> da solução de glifosato foi utilizada como referência no estudo, visando identificar a quantidade adsorvida pelos compostos híbridos.

Os valores de quantidade adsorvida, tempo de retenção e capacidade de adsorção foram diferentes para os quatro tipos de amostras e os dados estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Taxas de adsorção, tempos de retenção e potenciais de adsorção.

Código	Massa do biopolímero (g)	Tempo de retenção (min)	Área do Pico	Qtde Adsorvida (%)	Capacidade Adsorvida (mg.g <sup>-1</sup> )
Água MilliQ+BM	0,1580	-	-	-	-
Sol 50 mg.mL <sup>-1</sup>	-	-	1,48265	-	-
Sol 50 mg.mL <sup>-1</sup> + BM	0,2305	14,97	1,50148	0,00	0,000
Sol 50 mg.mL <sup>-1</sup> +BMAI	0,1747	14,95	1,44576	2,45	0,053
Sol 50 mg.mL <sup>-1</sup> + ZBM	0,1306	14,89	1,08961	26,21	0,770
Sol 50 mg.mL <sup>-1</sup> + *BEA calc.	0,0300	14,85	0,63056	56,38	7,270

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostraram que a \*BEA calcinada apresentou maiores valores de adsorção, com maior quantidade de adsorção (56,38%) e capacidade de adsorção (7,27 mg.g<sup>-1</sup>), quando comparados com as demais amostras.

Dentre os biopolímeros, o ZBM apresentou maior quantidade de adsorção (26,21%) e maior capacidade de adsorção (0,7702 mg.g<sup>-1</sup>). Ainda que exista maior capacidade de adsorção da \*BEA calcinada em comparação com o ZBM, a incorporação do mineral no biopolímero possui vantagens, pois além de se tratar de um material biodegradável, é de fácil controle e recuperação dos sólidos incorporados, e possibilita destinações como tratamento térmico ou liberação controlada.

Além disso, foi possível verificar que os biopolímeros BMAI e ZBM foram capazes de adsorver

glifosato, enquanto nenhuma adsorção foi observada para BM. Isso pode ser explicado devido a incorporação dos minerais na matriz polimérica, uma vez que, a zeólita Beta apresenta característica microporosa, bem como o Al-MCM-41 possui característica mesoporosa. Além disso, é possível identificar uma diferença acentuada na quantidade adsorvida de glifosato pelo ZBM (26,21%) e BMAI (2,45%). Essa diferença pode estar relacionada à carga superficial dos materiais inorgânicos visto que não poderia ser pela perspectiva de acessibilidade, onde o material Al-MCM-41 apresenta mesoporos enquanto a Beta unicamente microporos, e assim a molécula de glifosato teria maior difusão no Al-MCM-41.

A Figura 5 ilustra a capacidade de adsorção ( $Q_a$ ) dos biopolímeros em diferentes concentrações de glifosato (30 e 40  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) e seus respectivos erros padrão. É possível constatar que das amostras estudadas a que apresentou maior capacidade de adsorção foi o ZBM em ambas as concentrações analisadas, sendo 0,59  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para solução de 30  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  e 0,84  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para 40  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Os resultados se aproximam dos encontrados nos experimentos iniciais de adsorção, quando utilizado em concentração de 50  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (0,77  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Além disso, o ZBM mostrou performance de adsorção superior as demais quando calculados a quantidade de adsorção, visto que os valores apontaram percentuais de 57% e 63% para soluções com concentração de 30 e 40  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectivamente.

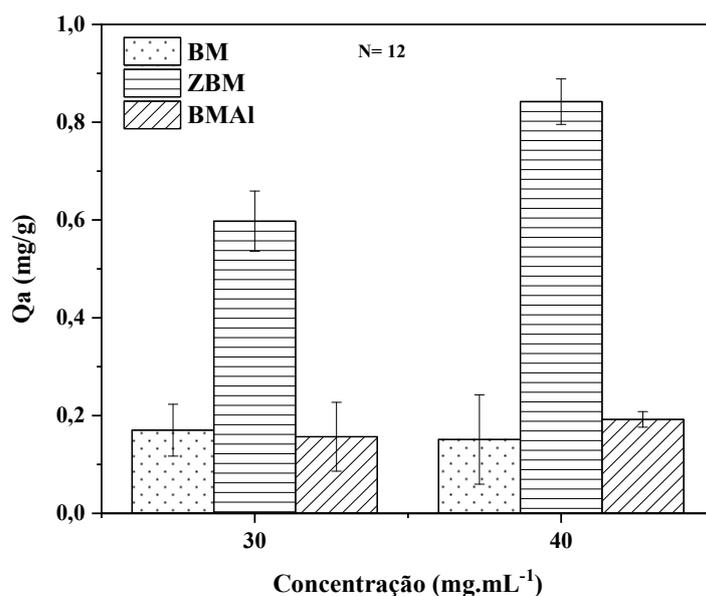


Figura 5: Capacidade de adsorção das amostras BM, ZBM e BMAI.

Os valores encontrados reforçam o poder adsorvente do material composto por um mineral com características microporosas, como é o caso da zeólita Beta em estudo. Barbosa et al. (2018), ao realizarem análises de adsorção do herbicida diquat em hidrogel composto por zeólita ZS 403H, inferiu que a capacidade de adsorção aumentou em relação a outros herbicidas analisados, pois as moléculas de diquat possuem tamanho compatível com o diâmetro dos canais da zeólita, assim, o mineral auxiliaria na adsorção do herbicida. A Tabela 5 mostra os dados quantitativos encontrados para cada amostra avaliada.

Para avaliação da adsorção do herbicida glifosato em função do tempo, analisou-se a capacidade de adsorção e a quantidade de adsorção baseados em tempos de 15, 60, 480, 720, 960 e 1440 minutos nas amostras de ZBM na concentração de 25  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , no qual foi possível identificar que todas as leituras estão

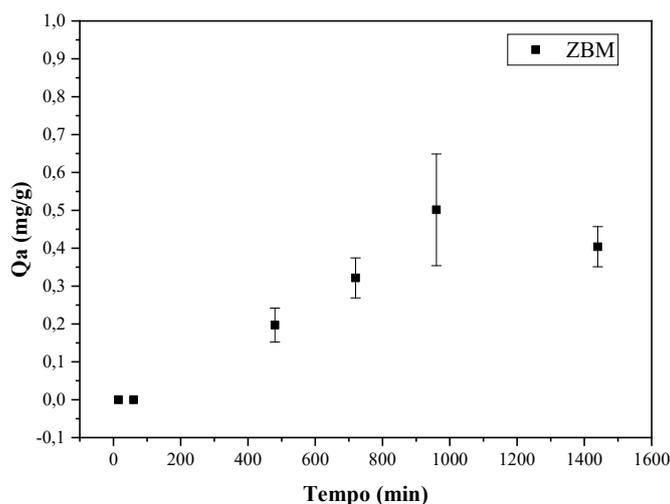
ajustadas à linha de base, dando observância a disposição das amostras em detrimento aos picos apresentados. Ainda, averiguou-se que houve uma homogeneidade no comportamento do pico para todas as amostras em função do tempo, verificando que o tempo de retenção do herbicida ocorreu no intervalo de tempo entre 16,5 e 18,5 minutos. Os valores de quantidade e capacidade de adsorção estão expostos na Tabela 6. A capacidade de adsorção do biopolímero-zeólita é ilustrada na Figura 6.

**Tabela 5:** Capacidade e quantidade de adsorção do herbicida glifosato.

Código	Concentração (mg.mL <sup>-1</sup> )	Qtde adsorvida (%)	Capacidade Adsorvida (mg.g <sup>-1</sup> )
BM	30	10,21 ± 0,60	0,170 ± 0,053
	40	7,01 ± 1,22	0,151 ± 0,091
ZBM	30	57,37 ± 1,19	0,597 ± 0,061
	40	63,21 ± 2,04	0,842 ± 0,046
BMAI	30	11,32 ± 0,87	0,156 ± 0,070
	40	11,52 ± 0,44	0,192 ± 0,015

**Tabela 6:** Capacidade e quantidade de adsorção do glifosato (25 mg.mL<sup>-1</sup>) em biopolímero-zeólita em função do tempo.

Tempo (min)	Qtde. Adsorvida (%)	Capacidade adsorvida (mg.g <sup>-1</sup> )
15	0	0
60	0	0
480	5,54 ± 0,495	0,19 ± 0,04
720	13,76 ± 0,576	0,32 ± 0,05
960	25,85 ± 2,030	0,50 ± 0,14
1440	18,23 ± 0,359	0,40 ± 0,05



**Figura 6:** Capacidade de adsorção de glifosato nas amostras de ZBM em 25 mg.mL<sup>-1</sup>.

Analisando os resultados apresentados na Figura 6 e na Tabela 6 nota-se que a quantidade adsorvida do glifosato no biopolímero ZBM apresenta um resultado significativo em 960 min (16h), na qual mostra um pico máximo de adsorção com quantidade de adsorção de 25,85% e capacidade de 5,77 mg.g<sup>-1</sup>. Neste ensaio é possível identificar uma grande variação decorrente do erro, porém é possível correlacionar com valores próximos aos tempos de 720 e 1440min. É perceptível que em tempos curtos não ocorre adsorção, sendo a capacidade de adsorção crescente em função do tempo, mais significativa entre 720 e 960min, e alcançando uma possível estabilidade entre 960 e 1440min. Ao relacionar com os testes de concentração, nota-se que em 1440min (24h), os valores de capacidade de adsorção são de aproximadamente 0,318, 0,597 e 0,842 para as concentrações de 25, 30 e 40 mg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Desta forma, observa-se uma tendência crescente de capacidade de adsorção em função da concentração de glifosato, demonstrando assim, a eficiente ação

adsorvente do biomaterial Zeólita-Biopolímero (ZBM).

## CONCLUSÕES

Os biopolímeros obtidos a partir da fécula de mandioca foram alcançados com sucesso, pois formou-se um material com propriedades mecânicas e resistência ao meio aquoso satisfatórias. Os testes de adsorção revelaram que a zeólita \*BEA calcinada apresenta resultados significativos quanto à quantidade e capacidade de adsorção. Dentre os biopolímeros, o biopolímero-zeólita foi o que apresentou melhor quantidade de adsorção (26,21%) em solução de glifosato com concentração de 50 mg.mL<sup>-1</sup>.

A respeito da variação de concentração, os dados revelaram que o biopolímero-zeólita quando imerso em 40 mg.mL<sup>-1</sup> da solução de glifosato por 24 h possui elevada capacidade e quantidade de adsorção, atingindo 0,84 mgg<sup>-1</sup> e 63,21% respectivamente. Valores aproximados e proporcionais foram encontrados em solução de 30 mg.mL<sup>-1</sup> do herbicida para o biopolímero-zeólita também.

Portanto, o biopolímero formado nesse estudo, cujo composto híbrido obtido possui em sua constituição o mineral microporoso Zeólita \*BEA, indicou possibilidade de aplicações no campo da adsorção de microcontaminantes, como o glifosato. Logo, a possibilidade de usar uma matriz biopolimérica para a remoção de herbicidas de água contaminada abre novas possibilidades nos campos de adsorção e proteção ambiental.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, H. A. G. B.; MATTOSO, L. H. C.; AOUADA, F. A.. Otimização das condições de síntese de hidrogéis nanocompósitos biodegradáveis. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 8. **Anais**. Embrapa, 2014.

BARBOSA, D. H. O.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.. Hidrogéis Nanocompósitos de Polissacarídeo com Zeólita: Avaliação do Processo de Adsorção do Pesticida Paraquat. **Quím. Nova**, São Paulo, v.41, n.4, p.380-385, 2018. DOI: <http://doi.org/10.21577/0100-4042.20170188>

BONA, J. C.. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CALDEIRA, V. P. S.; PERAL, A.; LINARES, M.; ARAUJO, A. S.; MUÑOZ, R. A. G.; SERRANO, D. P.. Properties of hierarchical Beta zeolites prepared from protozeolitic nanounits for the catalytic cracking of high-density polyethylene. **Applied Catalysis A: General**, v.531, p.187-196, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.003>

CARNEIRO, R. T. A.; TAKETA, T. B.; GOMES NETO, R. J.; OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V. R.; MORAES, M. A.; SILVA, C. M. G.; BEPPU, M. M.; FRACETO, L. F.. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal of Environmental Management**, v.151, p.353–360, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.005>

CHAVES, J. A. P.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.;

SANTANA, S. A. A.. Caracterização e aplicação do biopolímero quitosana como removedor de corante têxtil presente em meio aquoso. **Cadernos de Pesquisa**, v.16, n.2, p.36-43, 2009.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P.. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v.17, n.4, p.421-428, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1590/S1413-41522012000400009>

CONSOLIN FILHO, N.; VAZ, C. M. P. ; MATTOSO, L. H. C.. Estudo da Adsorção dos Herbicidas Imazaquin e Atrazina em Polímeros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14. **Anais**. São Pedro, 2000.

DIAS, A. C. L.; SANTOS, J. M. B.; SANTOS, A. S. P.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. O.. Ocorrência de Atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: Revisão sistemática. **Revista Internacional de Ciências**, Rio de Janeiro, v.8, n.2, p.234-253, 2018.

FRANÇA, R. S. S. R.; PINTO, L.; ANSCHAU, A.. Obtenção de carvão ativado de casca de soja e aplicações em processos de adsorção. In: **A Química nas Áreas Natural, tecnológica e sustentável**. Atena, 2020. p.212-223.

FREITAS, B. M. C.; BOMBARDI, L. M.. A Política Nacional De Irrigação e o uso de Agrotóxicos no Brasil: Contaminação e Intoxicações no Ceará. **GEOgraphia**, v.20, n.43, p.86, 2018. DOI: <http://doi.org/10.22409/geographia2018.v20i43.a27213>

GAMA, A. F.; CAVALCANTE, R. M.; DUAVÍ, W. C.; SILVA, V. P. A.; NASCIMENTO, R. F.. Occurrence, distribution, and fate of pesticides in an intensive farming region in the Brazilian semi-arid tropics (Jaguaribe River, Ceará). **Journal of Soils and Sediments**, v.17, n.4, p.1160–1169, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11368-016-1597-9>

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M.. Inventário De Agrotóxicos E Risco De Contaminação Química Dos Recursos Hídricos No Semiárido Cearense. **Química Nova**, v.36, n.3, p.462–467, 2013. DOI: <http://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300017>

GARCÍA, N. L.; FAMÁ, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GOYANES, S.. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. **Food Research International**, v.42, n.8, 2009.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola**: Lavoura Permanente. IBGE, 2018.

IZA. International Zeolite Association. **Database of Zeolite Structures**: Beta Zeolite. IZA, 2020.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, I.. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. **Composites Science and Technology**, v.151, p.147-155, 2017.

LIMA, J. D. M.; GOMES, D. S.; FRAZÃO, N. F.; SOARES, D. J. B.; SARMENTO, R. G.. Glyphosate adsorption on C60 fullerene in aqueous medium for water reservoir depollution. **Journal of Molecular Modeling**, v.26, n.5, 2020. DOI: <http://doi.org/10.1007/s00894-020-04366-9>

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L.. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v.34, n.12, 2009.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I.. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificado com glicerol. **Química Nova**, v.37, n.8, p.1275-1282, 2014.

MARQUES, G. S.; CARVALHO, G. R.; MARINHO, N. P.; MUNIZ, G. I. B.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M.. Production and characterization of starch-based films reinforced by ramie nanofibers (Boehmeria nivea). **Journal of Applied Polymer Science**, v.136, n.36, p.1–11, 2019. DOI: <http://doi.org/10.1002/app.47919>

MEZZARI, I. A.. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MILHOMÉ, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.;

NASCIMENTO, R. F.. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n.3, p.363–372, 2009. DOI: <http://doi.org/10.1590/s1413-41522009000300010>

NASCIMENTO, T. A.; CALADO, V.; CARVALHO, C. W. P.. Development and characterization of flexible film on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. **Food Res. Int.**, v.49, 2012.

NODARI, R. O.; HESS, S. C.. Campeão de vendas, cientificamente o Glifosato é um agrotóxico perigoso. **Extensão: Revista Eletrônica de Extensão**, v.17, n.35, p.2–18, 2020. DOI: <http://doi.org/10.5007/1807-0221.2020v17n35p2>

PALMA, D. C. A.; LOURENCETTI, C.. Agrotóxicos em Água e Alimentos: Risco à Saúde Humana. **Revista Brasileira Multidisciplinar**, v.14, n.2, p.7-21, 2011. DOI: <http://doi.org/10.25061/25272675/ReBraM/2011.v14i2.108>

PEREIRA, S. V.. **Degradação da Atrazina pelo Processo H2O2/UV e Ozônio, Identificação dos Intermediários e Avaliação da Atividade Estrogênica**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PIGLIARI, B. G.. **Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M. G.. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciênc. Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v.22, n.10, p.3281-3293, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>

RUBIO, A. J.; BERGAMASCO, R.; YAMAGUCHI, N. U.. Remoção do herbicida glifosato utilizando carvão ativado impregnado com compostos metálicos de prata e cobre para a melhoria da qualidade da água. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental Santa Maria**, v.20, n.1, p.450–455, 2016. DOI: <http://doi.org/10.5902/2236117019991>

SANTOS, C. D. M.; PAGNO, C. H.; COSTA, T. M. H.; FACCIN, D. J. L.; FLÓRES, S. H.; CARDOZO, N. S. M.. Biobased polymer films from avocado oil extraction residue: Production and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.133, n.43957, p.1-9, 2016.

TEIXEIRA, E. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A.. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.78, p.422-431, 2009.

Os autores detêm os direitos autorais de sua obra publicada. A CBPC – Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03) detêm os direitos materiais dos trabalhos publicados (obras, artigos etc.). Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas ou digitais sob coordenação da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.