

Desenvolvimento e caracterização de nanofilmes poliméricos à base de poli(ϵ -caprolactona) e nanopartículas verdes de tetróxido de tricobalto para aplicação na fotodegradação do corante azul de metileno

Eduarda Castilho da Silveira^{1*}, Lailla Daianna Soltau Missio Pinheiro¹, Leandro Rodrigues Oviedo¹, Yolice Patricia Moreno Ruiz², Maria Amélia Zazycki¹, William Leonardo da Silva¹

¹Grupo de Pesquisa em Nanomateriais Aplicados (GPNAp)

Universidade Franciscana (UFN), Santa Maria - RS, Brasil

²Departamento de Química Fundamental (DQF)

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife – PE, Brasil

*e-mail: eduarda.castilho@ufn.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O presente estudo tem como objetivo desenvolver e caracterizar nanofilmes poliméricos à base de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) reforçado com nanopartículas verdes de tetróxido de tricobalto (Co_3O_4), para potencial aplicação na remoção do corante azul de metileno (AM). Os filmes foram preparados pelo método de imersão, com 5 e 10% (em massa) de Co_3O_4 . Difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de alta resolução (MEV-FEG), ângulo de contato e propriedades mecânicas (tensão-deformação) foram as técnicas utilizadas para caracterização. Difractograma de DRX apresentou picos referentes a matriz polimérica com (JPCDS 00-048-1992) nos ângulos de 21° e 24° , correspondentes aos planos cristalinos (110) e (200). A micrografia de MEV-FEG indicou possíveis aglomerados de Co_3O_4 -NPs dispersos sobre os nanofilmes com uma superfície hidrofílica e uma tensão reduzida em relação a matriz polimérica, associada a dispersão das Co_3O_4 -NPs sobre o filme. O nanofilme polimérico contendo 5% de Co_3O_4 -NPs demonstrou atividade fotocatalítica superior ao nanocompósito com 10% de Co_3O_4 -NPs, fotodegradando 65,9% e 52,0%, respectivamente do corante AM sob radiação visível. Por conseguinte, os nanocompósitos apresentam uma alternativa promissora para tratamento de efluentes contendo corantes têxteis, combinando eficiência catalítica e características físico-químicas ajustadas.

Palavras-chave: nanopartículas, sustentabilidade, tratamento de efluente, biopolímeros.

ABSTRACT - The present study aims to develop and characterize polymeric nanofilms based on poly(ϵ -caprolactone) (PCL) reinforced with green cobalt (II,III) oxide (Co_3O_4) nanoparticles, for potential application in the removal of methylene blue dye (MB). The films were prepared by the dip-coating method, using 5 and 10% (by weight) of Co_3O_4 . X-ray diffraction (XRD), field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM), contact angle measurements, and mechanical properties (stress-strain) were the techniques used for characterization. The XRD diffractogram showed peaks corresponding to the polymer matrix (JCPDS 00-048-1992) at 21° and 24° , related to the crystalline planes (110) and (200). The FEG-SEM micrograph indicated possible Co_3O_4 -NP agglomerates dispersed over the nanofilms, with a hydrophilic surface and reduced tensile strength compared to the pure polymer matrix, associated with the dispersion of Co_3O_4 -NPs on the film. The polymeric nanofilm containing 5% Co_3O_4 -NPs exhibited superior photocatalytic activity compared to the nanocomposite with 10% Co_3O_4 -NPs, degrading 65.9% and 52.0%, respectively, of the MB dye under visible light irradiation. Therefore, the nanocomposites present a promising alternative for the treatment of dye-containing textile effluents, combining catalytic efficiency with tailored physicochemical properties.

Keywords: nanoparticles, Sustainability, Effluent treatment, Biopolymers.

Introdução

A contaminação por poluentes orgânicos persistentes (POPs) constitui um grave problema ambiental, uma vez que seu descarte inadequado como águas residuárias, causa sérios danos aos ecossistemas, como passivos ambientais (1). Dentre os principais impactos, destacam-se o desequilíbrio nos processos fotossintéticos, a contaminação

de corpos hídricos e a toxicidade para os organismos aquáticos (2). O descarte inadequado de efluentes industriais têxteis e laboratoriais, mesmo em baixas concentrações, resulta em alterações na turbidez da água, bloqueio da penetração luminosa e toxicidade para organismos marinhos, além de riscos à saúde humana (3). Nesse contexto, são urgentes soluções eficazes e ambientalmente

sustentáveis para a remoção de corantes. O corante Azul de Metileno (AM) presente em grande quantidade em indústrias têxtil e farmacêuticas, que se caracteriza pela alta estabilidade química e baixa biodegradabilidade, o que por sua vez representa um desafio para os métodos convencionais de tratamento de água, tornando imperativa a exploração de processos oxidativos avançados (POAs), como a fotocatalise heterogênea (4). Nesse sentido, a fotocatalise heterogênea surge como um método eficaz para degradar corantes em águas residuárias, sob radiação UV e visível, por meio da geração de radicais hidroxilas, os quais serão responsáveis por uma série de reação de oxirredução sob uma superfície catalítica, promovendo a degradação do poluente orgânico até sua total mineralização em CO_2 e H_2O (5).

Neste contexto, a nanotecnologia surge como uma ferramenta promissora manipulando a matéria em escala atômica e molecular, operando em estruturas entre 1 e 100 nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), permitindo o design de nanocatalisadores com propriedades capazes de otimizar a geração de espécies reativas sob radiação visível. A síntese verde viabiliza a produção de nanocatalisadores ambientalmente seguros, especialmente em aplicações como tratamento de efluentes, empregando extratos vegetais como agentes redutores e estabilizantes, substituindo reagentes tóxicos tradicionalmente utilizados. (6)

O extrato de *Ginkgo biloba* surge como uma alternativa promissora, em virtude que sua composição é rica em compostos bioativos (como flavonoides e ácidos fenólicos), atuando como potencial agente bio redutor de precursores metálicos (7).

Nanocompósitos poliméricos combinam a versatilidade de matrizes orgânicas com a funcionalidade de nanomateriais inorgânicos. A matriz de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) destaca-se por sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e facilidade de processamento, ideal para a imobilização de nanoreforços catalíticos, como o Co_3O_4 , apresentando potencial na fotocatalise heterogênea, devido à sinergia entre propriedades estruturais e funcionais. A matriz de PCL facilita a imobilização homogênea das nanopartículas, maximizando a exposição de sítios ativos e a difusão intrapartícula de poluentes orgânicos sintéticos, como o corante AM.

As Co_3O_4 -NPs vêm sendo utilizadas como nanocatalisadores, em virtude da sua energia de *band gap* ($E_g = 1,75 \text{ eV}$), promovendo a absorção de luz visível, gera pares elétron-lacuna (e^-/h^+), os quais produzem radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), responsáveis pela degradação oxidativa do corante. A integração desses componentes em filmes nanoestruturados torna-se uma alternativa promissora para aplicações em fotocatalise heterogênea, contribuindo para a mitigação de impactos ambientais associados a POPs. (8)

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar nanofilmes poliméricos à base de

PCL e Co_3O_4 -NPs verdes a partir do extrato de *Ginkgo biloba*, para potencial aplicação na fotodegradação do corante azul de metileno, indo ao encontro do desenvolvimento sustentável e nanotecnologia.

Experimental

Síntese das nanopartículas de tetróxido de tricobalto

O nanoreforço Co_3O_4 -NPs foi produzido por biossíntese (9) a partir do extrato de *Ginkgo biloba* (como agente redutor) e uma solução de cloreto de cobalto (II) hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 mol L^{-1} , Sigma-Aldrich®), como precursor metálico. Assim, 50 mL solução foram misturados com 50 mL de extrato de *Ginkgo biloba*, sob agitação magnética (250 rpm) à $80 \pm 2^\circ \text{C}$ por 15 min, para promoção das etapas de redução e nucleação. Posteriormente, o precipitado foi seco ($60 \pm 2^\circ \text{C}$ por 720 min) e calcinado (500°C , 120 min, $30^\circ \text{C min}^{-1}$).

Síntese dos nanofilmes poliméricos PCL@ Co_3O_4 -NPs

Para a síntese dos nanobiofilmes foi realizada pelo método imersão, conforme a literatura (10). Inicialmente, a matriz polimérica de PCL foi diluída em acetona (1:10 v v⁻¹), sob agitação magnética por 40 min / 300 rpm à $60 \pm 2^\circ \text{C}$.

Após, a solução de PCL foi eletrofiada pelo método de *electrospinning* (11), onde uma carga de 10 kV de tensão é aplicada em uma agulha acoplada a uma seringa, contendo a solução polimérica, produzindo um jato eletricamente carregado, formando um filme fibroso sob um coletor.

Em seguida, o filme branco de PCL foi submerso em uma solução como o nanoreforço de Co_3O_4 -NPs (5 e 10% em massa) à $25 \pm 2^\circ \text{C}$ durante 15 min. O processo foi repetido por três vezes, e a nomenclatura utilizada foi de PCL@5- Co_3O_4 -NPs e PCL@10- Co_3O_4 -NPs.

Caracterização

PCL, PCL@5- Co_3O_4 -NPs e PCL@10- Co_3O_4 -NPs foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro modelo D2 Phaser com $\lambda_{\text{Cu-}\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$ com uma variação angular (2θ) de 5° a 70° , a fim de avaliar a cristalinidade. A morfologia e a composição elementar foram determinadas por meio da Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEV-FEG) acoplada com em EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) em um microscópio eletrônico de varredura, modelo MIRA3 da TESCAN, acoplado ao equipamento de Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS) da OXFORD.

O ângulo de contato foi analisado por uma câmera DermaZoom (1920×1080) e processadas pelo software DigiCapturePro. As medições foram feitas em triplicata, com erro máximo de $0,5^\circ$ (12). Para as propriedades mecânicas, aplicou-se ensaios de tração a 1 mm/min em corpos de prova de $50 \times 20 \times 1 \text{ mm}$ (comprimento × largura × espessura), utilizando máquina universal EMIC DL-10000 com célula de carga de 5 Kn (13).

Os resultados de caracterização das Co_3O_4 -NPs verdes estão já foram publicados, conforme a literatura (14).

Ensaios de fotodegradação dos nanofilmes poliméricos $\text{PCL@Co}_3\text{O}_4$ -NPs

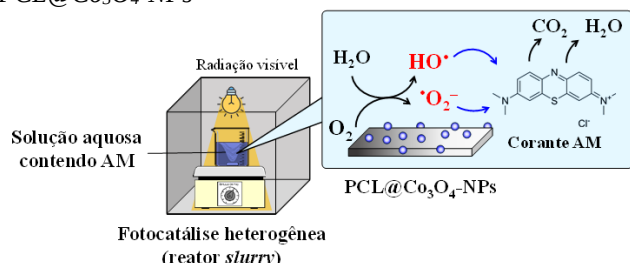


Figura 1. Metodologia dos ensaios de fotodegradação dos nanofilmes poliméricos $\text{PCL@Co}_3\text{O}_4$ -NPs.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em um reator do tipo *slurry* (em suspensão) em batelada, sendo dividido em duas etapas, sendo: (a) adsorção: na ausência de irradiação por 60 min e (b) fotocatalise durante 180 min sob radiação visível (lâmpada Bulb Led 600 W.m^{-2} , onde alíquotas de 2 mL de corante foram coletadas em tempos pré-determinados (0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 e 180 min) e diluídas em água destilada (1:5 v v⁻¹). A determinação da concentração do AM foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis (15) no comprimento de onda de 590 nm (16). A remoção de corante (%R) foi avaliada de acordo com a Eq. (1).

$$\%R = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde: A_0 é a absorvância inicial ($t = 0$); A_t é a absorvância no instante t ; %R é a remoção (%) do corante AM. Os dados experimentais foram ajustados de acordo com o modelo de pseudo primeira-ordem proposto por Langmuir-Hinshelwood (17).

$$\ln \left(\frac{C_{i0}}{C_i} \right) = k * t \quad (2)$$

Onde: C_{i0} é a concentração inicial do corante (mg.L^{-1}); C_i é a concentração do corante no instante t (mg.L^{-1}); k é a velocidade aparente da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); t = tempo de reação (min).

Análise estatística

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em duplicata e os resultados foram apresentados como média aritmética e desvio-padrão. As comparações estatísticas foram realizadas por meio de análise de variância (ANOVA) com $p < 0,05$.

Resultados e Discussão

Caracterização dos nanofilmes poliméricos

A Figura 2 apresenta os difratogramas de DRX das PCL, Co_3O_4 -NPs, $\text{PCL@5-Co}_3\text{O}_4$ -NPs e $\text{PCL@10-Co}_3\text{O}_4$ -NPs, onde foram encontrados picos referentes ao PCL (JPCDS 00-048-1992) nos ângulos de 21° e 24° , correspondentes aos planos cristalinos (110) e (200), que está de acordo com os resultados encontrados na literatura (18).

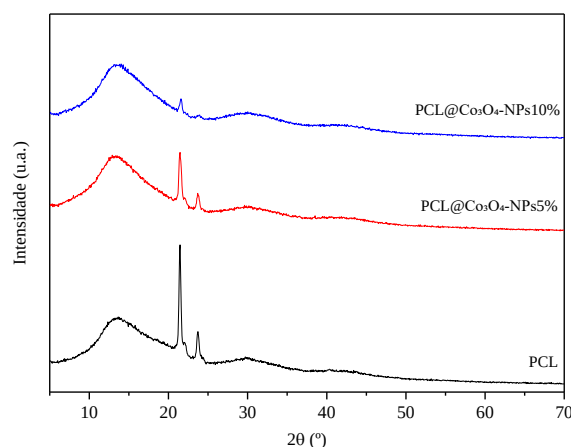
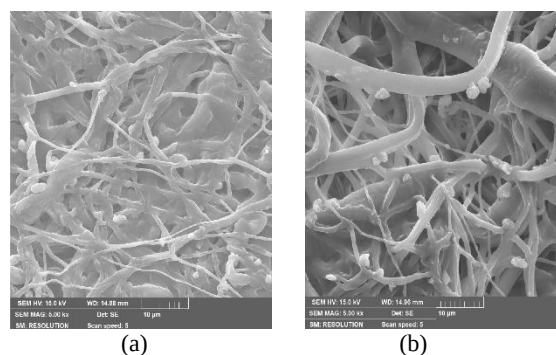
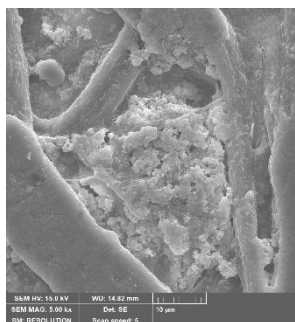


Figura 2. Difratogramas de DRX para PCL, $\text{PCL@5-Co}_3\text{O}_4$ -NPs e $\text{PCL@10-Co}_3\text{O}_4$ -NPs.

A Figura 3 apresenta as micrografias de alta resolução para PCL, $\text{PCL@5-Co}_3\text{O}_4$ -NPs e $\text{PCL@10-Co}_3\text{O}_4$ -NPs, onde a matriz polimérica de PCL (Fig 3a) apresentou uma estrutura com morfologia emaranhada constituída de nanofibras com tamanho médio de $3,6 \pm 1,1 \text{ nm}$, característico da técnica de eletrofiação. A Figura 3(b) e 3(c) apresentaram as nanofibras com pequenos aglomerados correspondendo as Co_3O_4 -NPs. A estrutura segue as tendências encontradas na literatura para nanocompósitos, tendendo a se agregar ao nanofilme devido a sua incompatibilidade interfacial (19).





(c)

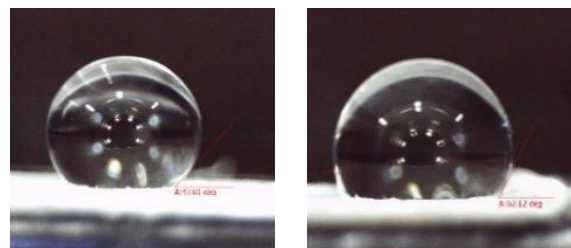
Figura 3. Micrografias de alta resolução para (a) PCL, (b) PCL@5-Co₃O₄-NPs e (c) PCL@10-Co₃O₄-NPs com magnificação de 5 kx.

A Tabela 1 apresenta a composição elementar das amostras sintetizadas por EDS, onde 46,7% e 49,5% foram para cobalto nas amostras PCL@5-Co₃O₄-NPs e PCL@10-Co₃O₄-NPs, confirmando a efetividade do processo de imersão das Co₃O₄-NPs sobre a matriz polimérica de PCL.

Tabela 1. Composição elementar (% em massa) para o PCL, PCL@5-Co₃O₄-NPs e PCL@10-Co₃O₄-NPs.

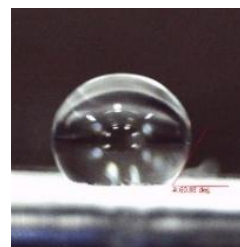
Composição elementar (% em massa)	PCL	PCL@5-Co ₃ O ₄ -NPs	PCL@10-Co ₃ O ₄ -NPs
C	84,5	13,1	19,5
O	15,5	27,2	26,2
Cl	--	3,6	6,5
Co	--	56,1	47,8

A Figura 4 apresenta o ângulo de contato dos nanofilmes poliméricos, onde o ângulo de contato da matriz polimérica PCL foi $65,6 \pm 8,1^\circ$ (Fig 4a), considerado, de acordo com a literatura, hidrofílico. A Figura 4 (b) representa o PCL@5-Co₃O₄-NPs que resultou em um ângulo de contato médio de $64,1 \pm 4,6^\circ$ também considerado hidrofílico. A Figura 4 (c) demonstra PCL@10-Co₃O₄-NPs que obteve um ângulo de contato médio de $58,5 \pm 1,4^\circ$ considerado hidrofílico. Assim, foi possível verificar que a incorporação das Co₃O₄-NPs promoveu uma redução no ângulo de contato, em relação à matriz PCL, devido à maior rugosidade superficial e exposição de grupos polares, como encontrado na literatura água (20).



(a)

(b)



(c)

Figura 4. Ângulo de contato do (a) PCL, (b) PCL@5-Co₃O₄-NPs e (c) PCL@10-Co₃O₄-NPs.

A Tabela 2 demonstra o teste de tensão-deformação das amostras poliméricas, onde mostrou que os nanofilmes poliméricos com 5% e 10% (em massa) de Co₃O₄-NPs apresentaram uma redução no deslocamento e na tensão, em relação à matriz polimérica de PCL, indicando que a imersão dos filmes nas nanopartículas tornou os filmes mais frágeis e menos resistentes, reduzindo significativamente o desempenho mecânico dos filmes. Esse comportamento é devido a provável formação de aglomerados das Co₃O₄-NPs, que criam pontos de tensão e fragilizam o material (21).

Tabela 2. Tensão-deformação para PCL, PCL@5-Co₃O₄-NPs e PCL@10-Co₃O₄-NPs.

Amostra	Deslocamento (mm)	Tensão (N)
PCL	$12,3 \pm 3,3$	$0,6 \pm 0,2$
PCL@5-Co ₃ O ₄ -NPs	$7,6 \pm 0,3$	$0,28 \pm 0,1$
PCL@10-Co ₃ O ₄ -NPs	$9,1 \pm 1,0$	$0,4 \pm 0,02$

Atividade fotocatalítica dos nanofilmes poliméricos

A Figura 4 apresenta a curva cinética frente a remoção do corante azul de metileno, sob radiação visível, após 180 minutos, onde foi possível verificar um comportamento cinético de pseudo primeira-ordem.

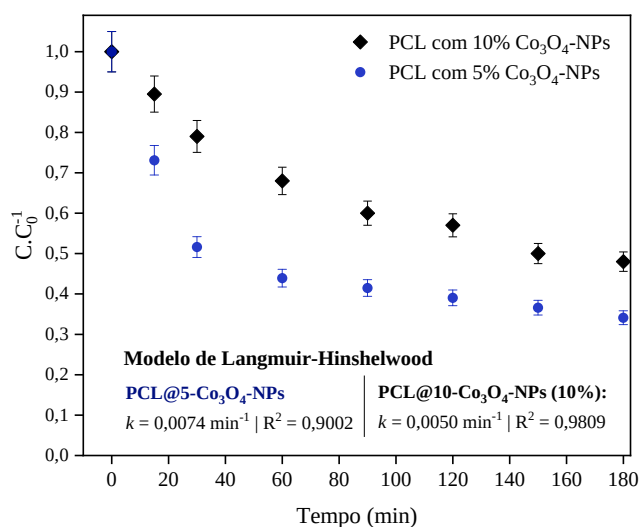


Figura 5. Curva Cinética dos nanofilmes poliméricos PCL@5-Co₃O₄-NPs e PCL@10-Co₃O₄-NPs.

Conforme a Figura 5, o nanofilme polimérico PCL@5-Co₃O₄-NPs apresentou maior remoção (65,9%) de AM, em comparação ao PCL@10-Co₃O₄-NPs (52,0%), após 180 minutos. Adicionalmente, maior constante cinética foi reportada para PCL@5-Co₃O₄-NPs ($k = 0,0074 \text{ min}^{-1}$ / $R^2 = 0,9002$), comparado ao PCL@10-Co₃O₄-NPs ($k = 0,0050 \text{ min}^{-1}$ / $R^2 = 0,9809$), indicando uma maior velocidade de degradação do corante AM. A maior eficiência do PCL@5-Co₃O₄-NPs pode ser atribuída à melhor dispersão das nanopartículas sob a matriz polimérica, conferindo a atividade fotocatalítica do nanocompósito (22). Além disso, estudo na literatura reportam que há em valor ideal de concentração de nanocatalisador que resulta em maior remoção (23).

No presente estudo, observou-se que o nanofilme polimérico com 5% do Co₃O₄-NPs apresentou maior atividade fotocatalítica que o nanocompósito contendo 10% do Co₃O₄-NPs, provavelmente devido à aglomeração das nanopartículas Co₃O₄-NPs e redução da penetração de luz em meio aquoso, limitando a geração espécies reativas (24). Além disso, confirmou-se por esse resultado que o modelo de Langmuir-Hinshelwood apresentou um bom ajuste para os dados experimentais de degradação fotocatalítica de AM sob radiação visível, resultando em coeficientes de determinação (R^2) próximos a 1,0.

Conclusões

Com o presente trabalho, foi possível desenvolver e caracterizar nanofilmes poliméricos à base de PCL com Co₃O₄-NPs verdes, para avaliação da sua atividade fotocatalítica na remoção do corante azul de metileno, sob radiação visível. Assim, observou-se que os nanofilmes

apresentaram uma redução na resistência mecânica, bem como comportamento hidrofílico ($\theta < 90^\circ$). Além disso, foi confirmada a presença de picos referentes ao PCL. Adicionalmente, PCL@5-Co₃O₄-NPs apresentou a melhor atividade fotocatalítica ($k = 0,0074 \text{ min}^{-1}$) frente à degradação do corante AM, reportando 65,9% de remoção após 180 minutos sob radiação visível. Por conseguinte, nanofilmes contendo nanopartícula verdes de tetróxido de tricobalto apresentaram um caráter promissor no tratamento de água residuárias contaminadas por corantes, além de incentivar a sustentabilidade pelo uso de métodos verdes na síntese de nanocatalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (Programa Probioc/Probiti – FAPERGS - 2024/2025) pelo apoio financeiro.

Referências

1. G.M.F. Pinto; J.F. Pinto; R.M. Filho, *Quím. Nova*. **2007**, 30, 577-581.
2. S. Varjani; P. Rakholiya; T. Shindhal; A.V. Shah; H.H.Ngo, *J. Water Process. Eng.* **2021**, 39, 101734.
3. K. Sarayu; S. Sandhya, *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **2012**, 167, 645-661.
4. A. Sugha; M.S. Bhatti, *Desalination and Water Treatment*. **2022**, 274, 297-307.
5. H. Shan; Z. Zhang; Y. Jiang; D. Cai; P. Quin; J. Baeyens, *Sep. Purif. Technol.* **2025**, 363, 132102.
6. Y.D. Singh; M.K. Panda; M.K. Sarma; R. Ningthoujam; P.J. Babu; M. Das; J. Patra, *Bio-Nano Interface*, **2021**, 1, 339-335.
7. M.F.J. Reyes; H. Carrasco; A.F. Olea; E.S. Moreno, *J. Chil. Chem. Soc.* **2019**, 64, 717.
8. S. Zhiguang; C. Liu; X.S. Li; Y. Fang; X. Zhu; A.M. Zhu, *Mater. Chem. Phys.* **2022**, 280, 125773.
9. N.T.T. Nguyen; L.M. Nguyen; T.T.T. Nguyen; R.K. Liew; D.T.C. Nguyen; T.V. Tran, *Sci. Total Environ.* **2022**, 827, 154160.
10. W. Wu; M. Singh; A. Masud; X. Wang; A. Nallapaneni; Z. Xioa; Y.Z.Z. Wang; T. Terlier; M. Bleuel; G.Y.S.K. Satija; J.F. Douglas; K. Matyjaszewski; M.R. Bockstaller; A. Karim, *ACS Nano*. **2021**, 15, 10737-12456.
11. M.H. Herrero; S.A. Torres; M.L.G. Fernández; G.V. Feltrer; J.C.R. Hernández; A.V. Lluch; V.V. Suárez, *Polymer Testing*. **2021**, 103, 107364.
12. G. Agrawal; Y.S. Negi; S. Pradhan; M. Dash; S.K. Samal, S.K. Wettability, *Characterization of Polymeric Biomaterials*. **2017**, 3, 57-81.
13. E.B. Bezerra1; D.C. França; D.D.S. Moraes; E.M. Araújo; M.F. Rosa; A.D. Oliveira, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. **2015**, 10, 16-20.

14. R.D. Wouters; M.D.C.R. da Silva; D.M. Druzian; C. dos Santos; Y.P.M. Ruiz; A. Galembeck; G. Pavoski; D.C.R. Espinosa; G.K.C. Bonazza; A.K. Machado; W.L. da Silva, *Sep. Purif. Technol.* **2025**, 366, 1327332.
15. B. Mandal; J. Panda; P.K. Paul; R. Sarkar; B. Tudu, *Vacuum* **2020**, 173, 109150.
16. S. Tabassum; S. Hossain; D. Islam; S. Ahmed, S., *Results Surf. Interfaces* **2025**, 18, 100371.
17. R.H.A. Murti; M.A.S. Jawwad; K.K. Ayuningtiyas; E.N. Hidayah, *S. Afr. J. Chem. Eng.* **2025**, 53, 87-95.
18. G. El-fawal; H. Hong; X. Mo; H. Wang, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2021**, 63, 102501-102312.
19. G. O. Castell; J. D. Badia; E. Strömberg; S. Karlsson; A. R. Greus; *Eur. Polym. J.* **2017**, 87, 174–187.
20. S. Mohandesnezhad; Y.P. Soltanahmadi; E. alizadeh; A. Goodarzi; S. Davaran; M. Khatamian; N. Zarghami; M. Samiei; M. Aghazadeh; A. Akbarzadeh, *Mater. Chem. Phys.* **2020**, 252, 123152.
21. R.A. Paz; A.M.D. Leite; E.M. Araújo; T.J.A. Melo; L.A. Pessan; F.R. Passador, *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2013**, 23, 682-689.
22. M.H. El-Sayed; R.E. Elsayed; A. Attia; H.H. Farghal; R.A. Azzam; T.M. Madkour, *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* **2021**, 2, 100123.
23. R.C. Souza; A.P. Azevedo; C.S. Silva; J.A. Laurretto; M.C. Guerreiro; E.C. Lima, *Eng. Sanit. Ambient.* **2018**, 23, 713-726.
24. V.M.M. Vargas; C. Dalmolina; S.H. Pezzin; M.M. Oliveira; P. Peralta-Zamora, *Quim. Nova.* **2018**, 41, 315-325.