

ARMANDO JOSÉ RASZL

**MODIFICAÇÃO DA CELULOSE PARA LIBERAÇÃO APRIMORADA DE
NUTRIENTES AGRÍCOLAS**

Sorocaba
2024

ARMANDO JOSÉ RASZL

**MODIFICAÇÃO DA CELULOSE PARA LIBERAÇÃO APRIMORADA DE
NUTRIENTES AGRÍCOLAS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental

Orientadora: Profa. Associada Valquíria de Campos.

Sorocaba
2024

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências
ambientais



unesp
Sorocaba

R231m

Raszl, Armando José

Modificação da celulose para liberação aprimorada de nutrientes agrícolas / Armando José Raszl. -- Sorocaba, 2024

89 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientadora: Valquíria de Campos

1. Fertilizantes. 2. Biopolímeros. 3. Celulose. 4. Tecnologia de liberação controlada. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: MODIFICAÇÃO DA CELULOSE PARA LIBERAÇÃO APRIMORADA DE NUTRIENTES AGRÍCOLAS

AUTOR: ARMANDO JOSÉ RASZL

ORIENTADORA: VALQUIRIA DE CAMPOS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. VALQUIRIA DE CAMPOS (Participação Virtual)
Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia Campus de Sorocaba Unesp

Dr^ª. ROSANE MARIA KASPARY (Participação Virtual)
Departamento de Projetos e Processos / AdviceHealth

Prof. Dr. ISAAC JAMIL SAYEG (Participação Virtual)
Geologia Sedimentar e Ambiental / USP

Sorocaba, 21 de fevereiro de 2024.

Dedico este trabalho à minha família!
É por ela que procuro fazer sempre o meu melhor...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, por seu amor misericordioso e sua bondade infinita. Por me dar força, sabedoria e paciência nos períodos mais difíceis. Por cuidar dos detalhes e fazer de cada obstáculo uma aprendizagem.

À Prof.^a Associada Valquíria Campos, por aceitar o desafio de me orientar e ter me recebido tão bem. Muito obrigado pela confiança, carinho, paciência e por me apresentar novos caminhos e conhecimentos.

À minha esposa Regina, em especial, pela parceria, cumplicidade e todo apoio dedicado a mim para a realização deste trabalho, se dividindo entre lecionar suas aulas, cuidar de sua mãe e de nossos filhos.

Também tenho que expressar meu agradecimento ao Giovanni da UFSCAR, ao Henrique da FATEC, Daniel Komatsu da PUC-Sorocaba, e ao Caio da FACENS.

Ao Diego Marques, Samara Boaventura e Larissa Solano pela colaboração para a concretização deste projeto.

E a todos que, de forma direta ou indiretamente, contribuíram para conclusão deste trabalho.

RESUMO

Uma das fases mais cruciais da produção agrícola é a fertilização do solo, que exige fornecimento adequado e equilibrado de nutrientes para cultivares, buscando melhoria na produtividade. No entanto, muitos destes nutrientes são perdidos devido à lixiviação e volatilização, entre outros. Como resultado, apenas uma parcela desses componentes é efetivamente utilizada pelo cultivar e soma-se a isso, aplicações inadequadas de fertilizantes causando eutrofização de cursos d'água, impondo a necessidade de adoção de tecnologias que permitam liberação adequada de fertilizantes. Ao reduzir o desperdício, os fertilizantes de liberação aprimorada podem adequar a disponibilidade do conteúdo de nutrientes no solo às plantas, reduzindo a contaminação ambiental. Estudos recentes têm enfatizado o uso de diversas fontes naturais e biodegradáveis, especialmente, biomassa no desenvolvimento de fertilizante de liberação aprimorada em razão de sua biodegradabilidade, propriedades não tóxicas e sendo fonte renovável a um custo consideravelmente baixo. Entretanto, o uso de biopolímeros no desenvolvimento de fertilizantes de liberação melhorada necessita, frequentemente, da introdução de produtos químicos como agentes deslignizantes, reticulantes, precursores de polimerização, solventes orgânicos, líquidos iônicos, entre outros, além de processos de alta complexidade de produção e onerosos. Diante disso, o presente trabalho buscou criar novos fertilizantes de liberação aprimorada, fazendo-se uso de biopolímeros e do menor número possível de componentes químicos. A sequência de ações segue na extração celulose do bagaço de cana-de-açúcar, síntese de fertilizante de liberação aprimorada à base de celulose, caracterização de propriedades e discussão dos mecanismos de liberação de nutrientes. Os resultados mostraram que a celulose I foi convertida em celulose II, além da eliminação de lignina, hemicelulose e outros carboidratos, o que gerou perda de massa em torno de 61%. A esterificação da celulose com anidrido do ácido etilendiaminotetracético foi comprovada pelas mesmas técnicas de caracterização, assim como a incorporação dos macronutrientes nitrogênio, fósforo e potássio. Na análise química dos macronutrientes NPK obteve-se resultado médio de 73% de liberação no solo em 30 dias e em torno de 15% de liberação em 24 h. Os experimentos comprovaram a eficiência do substrato produzido, quanto a sua capacidade de liberação aprimorada de NPK. Além disso, o uso da celulose como base para o substrato, mostrou-se vantajoso por ser biodegradável e de fonte renovável. Os resultados obtidos são de grande relevância por indicarem, claramente, que os materiais biopoliméricos podem contribuir para o bom desempenho agrícola, na produção de alimentos e, conseqüente, preservação ambiental.

Palavras-chave: biopolímero; celulose; substrato; fertilizante; liberação aprimorada.

ABSTRACT

One of the most crucial phases of agricultural production is soil fertilization, which requires a balanced supply of components for the good development of cultivars and improved productivity. However, many of these components are lost due to leaching and volatilization, among other things. As a result, only a portion of these components is effectively used by the cultivar, and inadequate fertilizer applications have become a source of environmental risks such as the eutrophication of water courses, which brings other undesirable consequences, imposing the need to adopt technologies that allow adequate release of fertilizers. By reducing waste, enhanced release fertilizers can match the availability of soil nutrient content to plants, reducing environmental contamination. Recent studies have emphasized the use of various natural and biodegradable sources, especially biomass, in the development of these enhanced release fertilizers due to their biodegradability, non-toxic properties and renewable source at a considerably low cost. However, the use of biopolymers in the development of improved release fertilizers often requires the introduction of additional chemical products, such as delignizing agents, crosslinkers, polymerization precursors, organic solvents, ionic liquids, etc., or highly complex and costly production processes in agricultural applications. Given this, the present work sought to create new enhanced release fertilizers based on biopolymers using the smallest possible number of chemical components, carrying out several experiments with the following objectives: a) extract cellulose from sugarcane bagasse; b) create cellulose-based improved release fertilizers; c) characterize the properties in search of the best conditions for the synthesis of improved release fertilizers; d) elucidate the link between the chemical structure and nutrient release mechanisms. Studies that produced partial results such as the successful extraction of cellulose from sugarcane bagasse, such as X-ray diffraction analyzes and Fourier transform infrared spectroscopy showed that cellulose was converted from cellulose I to cellulose II, in addition to the elimination of lignin, hemicellulose and other carbohydrates (polioses), which generated a mass loss of around 61.1%. The esterification of cellulose with ethylenediaminetetraacetic acid anhydride was proven using the same techniques, as well as the incorporation of the macronutrients nitrogen, phosphorus and potassium. In the chemical analysis of NPK macronutrients, an average result of 73.4% release into the soil in 30 days and around 15% release in 24 hours was obtained. In short, the tests proved the efficiency of the substrate produced in terms of improved NPK release capacity. Furthermore, the use of cellulose as a substrate base is advantageous because it is biodegradable and a renewable source. The results obtained are of great relevance as they clearly indicate that biopolymeric materials contribute to good agricultural performance in food production and consequent environmental preservation.

Keywords: biopolymer; cellulose; substrate; fertilizer; enhanced release.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Definição das zonas de deficiência, adequada e tóxica pela relação da presença de nutrientes no tecido vegetal e o desenvolvimento da planta	23
Figura 2 - Liberação sincronizada de nutrientes com a necessidade da cultura, característica de fertilizante inteligente	25
Figura 3 - Classificação de fertilizantes de liberação controlada.....	27
Figura 4 - Representação esquemática das classes pertencentes aos fertilizantes de eficiência aprimorada.	28
Figura 5 - Ilustração gráfica da estrutura hierárquica da celulose extraída de plantas	32
Figura 6 - Estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica	33
Figura 7 - Unidade repetitiva da celulose	34
Figura 8 - Esquema de interação entre as cadeias moleculares da celulose na região cristalina das microfibrilas de celulose.	35
Figura 9 - Estruturas cristalinas da celulose I e celulose II vistas ao longo dos eixos das cadeias. Linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio	36
Figura 10 - Representação esquemática da modificação da celulose nativa em seus vários polimorfos	37
Figura 11 - Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina após pré-tratamento.....	39
Figura 12 - Ação das celulasas sobre a molécula de celulose	40
Figura 13 - Formação de rede polimérica pela polimerização de grupos terminais ..	42
Figura 14 - Formação de rede polimérica pela reticulação das cadeias	42
Figura 15 - Representação gráfica da reação de síntese do EDTA tetrassódico	44
Figura 16 - Esquema de síntese do EDTAD	44
Figura 17 - Modificação da celulose com dianidrido de EDTA	45
Figura 18 - Fluxograma do desenvolvimento da parte experimental do projeto	47
Figura 19 - Esquema do sistema utilizado no ensaio de liberação controlada e lixiviação de nutrientes NPK.....	56
Figura 20 - Equação química do tratamento alcalino da celulose	57
Figura 21 - Difratograma do bagaço de cana-de-açúcar (BCp).....	59
Figura 22 - Difratograma do bagaço de cana mercerizado (BCT2).....	60
Figura 23 - Eletromicrografia do BCp (A) e do BCT2 (B)	61

Figura 24 - Espectrograma de FTIR do BCp e BCT2 (A) espectrogramas completos do BCp e BCT2, (B) destaque na região entre 1200 e 1800 cm ⁻¹	62
Figura 25 - Espectrograma de FTIR do EDTAD	64
Figura 26 - Espectrograma de FTIR do CEDTA com NH ₄ ⁺	67
Figura 27 - Espectrograma de FTIR do CEDTA com H ₂ PO ₄ ⁻	67
Figura 28 - Espectrograma de FTIR do CEDTA com K ⁺	68
Figura 29 - Difratoograma de raios X do CEDTA com N, P e K	69
Figura 30 - Termograma de DSC do BCp	70
Figura 31 - Termograma de DSC BCT2	70
Figura 32 - Termograma de DSC do CEDTAD _{NPK}	70
Figura 33 - Análise termogravimétrica do BCp, BCT2 e CEDTAD _{NPK}	71
Figura 34 - Concentração de nitrogênio no solo e após irrigação	76
Figura 35 - Concentração de potássio no solo e posterior a irrigação	76
Figura 36 - Concentração de fósforo no solo após irrigação	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação dos elementos essenciais das plantas superiores e suas concentrações ideais para o desenvolvimento normal das plantas.....	22
Tabela 2 - Constante de estabilidade de complexos metálicos–EDTA	43
Tabela 3 - Perda de massa do bagaço de cana posterior ao tratamento com NaOH	58
Tabela 4 - Dados e resultados da análise de pureza do EDTAD	64
Tabela 5 - Bandas presentes no espectro do EDTAD e suas atribuições.....	65
Tabela 6 - Porcentagem de ganho de massa em relação a cinética e a otimização dos reagentes.....	66
Tabela 7 - Resultados da determinação de NPK no CEDTA _{NPK}	72
Tabela 8 - Aumento da concentração dos nutrientes no solo pela liberação de NPK após 30 dias.....	73
Tabela 9 - Resultados de concentração de NPK liberado pelo CEDTANPK em amostras de solo	74
Tabela 10 - Resultados do balanço de massa do nitrogênio (terra + água) e taxa de liberação.....	75
Tabela 11 - Resultados do balanço de massa do potássio (terra + água) e taxa de liberação.....	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGU	Unidade de anidroglicose
BCA	Bagaço de cana-de-açúcar
BC_P	Bagaço de cana padronizado
BCT	Bagaço de cana tratado 1 vez
BCT2	Bagaço de cana tratado 2 vezes
CEDTA	Celulose com dianidrido de etilenodiaminotetracético
CEDTAH₂PO₄⁻	Celulose com dianidrido de etilenodiaminotetracético e fosfato
CEDTA_K	Celulose com dianidrido de etilenodiaminotetracético e potássio
CEDTANH₄⁺	Celulose com dianidrido ácido etilenodiaminotetracético e amônio
CEDTA_{NPK}	Celulose com dianidrido de etilenodiaminotetracético e nutrientes NPK
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DGS	Densidade a granel solta
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Análise termogravimétrica derivada
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EDTAD	Dianidrido do etilenodiaminotetracético ácido
FLC	Fertilizante de liberação controlada
FLL	Fertilizante de liberação lenta
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NPK	Nitrogênio, fósforo e potássio
ONU	Organização das Nações Unidas
P.A.	Pureza analítica
TG	Análise termogravimétrica
TNT	Tecido não tecido

UV/Vis

Região do espectro da região do ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

®	Marca registrada
°C	Graus Célsius
Å	Ångström, unidade de medida equivalente a 10^{-10} m
g	gramas
h	hora
ha	Hectare: unidade de medida agrária
kg	Quilograma, unidade de massa
kV	Quilovolt
K_{α}	Comprimento de onda
L	Litro
m/v	Razão entre a massa (soluto) e o volume (solução)
mA	Miliampère
mg	Miligramas
mL	mililitro
nm	nanômetro
θ	Teta: Ângulo entre o detector e o cristal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos específicos.....	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1	A importância dos fertilizantes na agricultura.....	21
3.2	Inadequado uso de fertilizantes sintéticos e seus impactos ambientais	24
3.3	Fertilizantes de liberação aprimorada: controlada ou lenta	25
3.4	Desenvolvimento de substratos de liberação lenta de fertilizante	29
3.5	Produção de cana-de-açúcar no Brasil	30
3.6	Composição do bagaço de cana-de-açúcar.....	32
3.7	Estrutura química e morfológica da celulose	33
3.8	Modificação química da celulose.....	38
3.8.1	Modificação enzimática da celulose	39
3.8.2	Redes poliméricas	41
3.9	EDTA e o agente de entrecruzamento EDTAD.....	43
3.10	Esterificação da celulose com EDTAD	44
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	46
4.1	Extração da celulose do bagaço de cana-de-açúcar.....	48
4.2	Síntese de EDTAD	49
4.3	Estudos cinéticos na modificação do BCT2	49
4.3.1	Determinação da cinética de reação do BCT2 com EDTAD	49
4.3.2	Otimização da proporção entre os reagentes.....	50
4.4	Síntese do CEDTA com a incorporação de nutrientes NPK	50
4.5	Caracterização de amostra	51
4.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	51
4.5.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	51
4.5.3	Análise por difratometria de raios X.....	52
4.5.4	Análise termogravimétrica (TG).....	52
4.5.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	52
4.5.6	Determinação da pureza do EDTAD	53

4.5.7	Quantificação de NPK em amostras de CEDTA.....	53
4.5.8	Preparação de amostra de solo.....	55
4.5.9	Ensaio de liberação controlada de fertilizante NPK em solo.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	BCp posterior ao tratamento com NaOH.....	57
5.2	Caracterização do EDTAD	63
5.3	Cinética e otimização de reagentes na síntese do CEDTA.....	65
5.4	FTIR das amostras de CEDTA com fertilizante.....	66
5.5	Análises de raios X do CEDTA com fertilizante.....	68
5.6	DSC do BCp, BCT2 e CEDTA_{NPK}.....	69
5.7	Termogravimetria (TG) do BCp, BCT2, CEDTA_{NPK}.....	71
5.8	Resultado da quantificação dos nutrientes N, P, K absorvidos pelo CEDTA	72
5.9	Ensaio de liberação de fertilizante em solo após irrigação	74
6	CONCLUSÃO	79
	REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

O constante crescimento populacional e a crescente demanda por alimentos tendem a elevar o emprego de fertilizantes na agricultura. Fertilizantes podem ser definidos como "substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, que suprem a necessidade de nutrientes no solo para as plantas" (Brasil, 2004). Sua função é reabastecer ou restaurar a quantidade de nutrientes no solo atendendo assim as necessidades das plantas. O uso correto de fertilizantes na agricultura é uma questão que por si só contribui potencializando a produtividade. Sem eles, a capacidade de produzir alimentos fica severamente prejudicada, estimando-se que diminua cerca de 50% (Reetz, 2017).

Além de aumentar a produção, os fertilizantes utilizados em conjunto com técnicas de tratos culturais mais sustentáveis podem ajudar a preservar o ambiente, reduzindo a necessidade de mais áreas de plantação. Segundo Casarin; Stipp (2013), 17 elementos químicos são considerados como nutrientes essenciais ao pleno desenvolvimento do ciclo de vida das plantas, e devem atender aos seguintes critérios: a) deve ter envolvimento direto no metabolismo da planta figura constituindo moléculas, participando de reações e outros; b) não ser possível a planta completar seu ciclo de vida sem o elemento; c) o elemento tem uma função específica na qual nenhum outro elemento pode substituí-lo. Sendo, 14 desses minerais divididos em macronutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S); e micronutrientes: ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), boro (B), cloro (Cl), níquel (Ni) e molibdênio (Mo). Além do carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), que são elementos não minerais. As plantas necessitam de quantidades maiores de macronutrientes e menores dos micronutrientes. Devido a adoção do sistema intensivo, com safras sucessivas e muitas vezes, de monocultura, levando ao esgotamento do solo, a aplicação de fertilizantes torna-se um processo crucial no sucesso da produção agrícola, onde verifica-se o risco de aplicações mal realizadas tornarem-se fonte de problemas na produtividade, como a falta de potássio, por exemplo, que prejudica o crescimento e o desenvolvimento das plantas, as folhas ficam amareladas, com risco de necrose, além de afetar a resistência das plantas contra geadas, secas e doenças (Marques et al., 2004). Em contrapartida o excesso de nutrientes, também pode causar problemas ambientais, como no caso do nitrogênio que favorece a proliferação de

algas em corpos d'água, impedindo a passagem de luz solar e, conseqüentemente, prejudicando a fotossíntese das plantas aquáticas, causando sua morte e decomposição (eutrofização). Como consequência, há o aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) promovendo a mortalidade de espécies aquáticas. (DE VRIES et al., 2012). Portanto, é preciso adotar sistemas de retenção prolongada e liberação controlada de nutrientes, evitando que essa etapa de produção agrícola não ofereça risco à planta nas diversas fases de seu desenvolvimento ou se tornem contaminantes do solo.

A utilização de materiais de liberação controlada teve origem nos medicamentos, com o objetivo de reduzir custos e, ao mesmo tempo, limitar os efeitos negativos que altas dosagens induzem no corpo humano (Aouada; Mattoso, 2009). Em seguida, os experimentos de liberação de medicamentos foram aplicados à liberação controlada de insumos agrícolas (fertilizantes, nutrientes, herbicidas, etc.).

Uma tecnologia que tem sido utilizada é a de hidrogéis constituídos de polímeros sintéticos, que apresentam como vantagens, a elevada capacidade de retenção de água e de outros compostos que poderiam servir de nutrientes às plantas. Entretanto, os polímeros sintéticos utilizados não são biodegradáveis e acumulam-se no solo, causando malefícios, tanto para as próximas safras, quanto para corpos d'água. Assim, sistemas de liberação devem adotar materiais biodegradáveis, facilmente incorporáveis ao solo e, preferencialmente, aptos a retenção de quantidades elevadas da fonte do nutriente de interesse, minimizando os custos (Bortolin, 2014).

Um material possível de ser utilizado é a celulose, que tem sido objeto de inúmeros estudos por ser além de biodegradável, renovável e de baixo custo, sendo também o material natural mais abundante do reino vegetal. Por ser um país tropical, o Brasil tem grande vantagem climática, propícia à produção de celulose, como a celulose do bagaço de cana-de-açúcar, como matéria-prima abundante, apesar da projeção de redução de 1% na safra 2022-2023 (CONAB, 2022). Uma desvantagem da celulose *in natura* é que ela não é solúvel em solventes orgânicos, devido às interações fortes das ligações de hidrogênio entre moléculas. A solução deste problema está na reação dos grupos hidroxilas presentes nas cadeias de celulose, com produtos químicos como anidridos derivados de ácidos orgânicos (ácido acético e ácido butírico, por exemplo) ou ácidos inorgânicos

(como ácido nítrico) o que facilitar a esterificação catalisada por ácido. Formam ésteres de celulose (acetato de celulose, butirato de celulose, nitrocelulose) com ácido sulfúrico e seus grupos hidroxilas livres têm diferentes graus de substituição, de modo que a força intermolecular entre cadeias é enfraquecida e a celulose pode ser dissolvida em acetona, outros compostos orgânicos solventes, como dimetilformamida (Senna, 2011).

Mediante os problemas e desafios apresentados, este projeto visa desenvolver um substrato à base de celulose, extraído do bagaço de cana-de-açúcar modificada, quimicamente, para promover a ancoragem de substâncias na retenção e liberação aprimorada de nutrientes agrícolas no solo, além de favorecer a retenção de água. Na otimização desse processo, serão avaliados parâmetros como granulometria do bagaço de cana, caracterização da celulose obtida, entre outras análises, que auxiliarão na obtenção de melhores resultados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver o método de modificação de celulose com EDTAD, para uso como substrato de liberação lenta de fertilizantes NPK em solo, visando à aplicação agrícola.

2.2 Objetivos específicos

Extrair a celulose do bagaço de cana-de-açúcar, através de processos químicos e utilizá-la na produção de fertilizante de liberação aprimorada.

Desenvolver rota de síntese do CEDTA e CEDTA_{NPK} e elucidar as características estruturais do BCp, BCT2, CEDTA e CEDTA_{NPK}.

Analisar as propriedades físicas e químicas do CEDTA e CEDTA_{NPK} com foco na capacidade de absorção dos íons NPK.

Investigar o desempenho do CEDTA como substrato na liberação controlada no solo de fertilizante NPK.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A importância dos fertilizantes na agricultura

Com a população mundial crescendo exponencialmente, a necessidade de produzir alimentos de qualidade em quantidade suficiente para atender essa demanda, aumentou significativamente. Segundo relatório da ONU (2022), em 2050 é estimado que a população global passe dos 9 bilhões de pessoas, sendo necessário um aumento de aproximadamente 70% na produção de alimentos, somente para alimentação humana e de animais na produção de proteína animal. Diante deste cenário, a aplicação de fertilizantes na agricultura é de fundamental importância, pois esses insumos, quando utilizados de maneira adequada, melhoram a qualidade do solo fornecendo nutrientes nas plantas e aumentando assim a geração de alimentos.

A agricultura do Brasil é uma das mais relevantes e mundialmente reconhecida. A produtividade agrícola aumentou cerca de cinco vezes entre 1961 e 2008. O Brasil ocupa o quarto lugar como consumidor de fertilizantes do mundo, ficando apenas atrás dos países como Estados Unidos, Índia e China. Mas, suas importações de NPK aumentaram de 32% em 1988 para cerca de 70% em 2015, e mais de 80% em 2020, chegando ao valor que supera 9 bilhões de dólares (Farias et al., 2021), sendo inevitável a adoção de incentivos e investimentos em novas tecnologias que otimizem o uso desses insumos. O desenvolvimento saudável das plantas exige a oferta de pelo menos 17 elementos, alguns mais do que outros em quantidade.

Segundo Costa e Silva (2012), os fertilizantes possuem nutrientes podendo ser divididos em duas categorias: os macronutrientes que são utilizados em larga escala e os micronutrientes que são adicionadas quantidades pequenas ao solo quando necessário. Os principais macronutrientes são nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), onde o nitrogênio atua na constituição de aminoácidos e proteínas, responsáveis pelo bom desenvolvimento da planta; o fósforo auxilia as reações químicas que interferem na respiração, na fotossíntese, divisão celular, e crescimento de células, além de armazenamento e transferência de energia; o potássio está relacionado com a manutenção de água nas plantas e participa da ativação de diversas enzimas, entre elas a enzima ribulose-1,5-bisfosfato

carboxilase/oxigenase, comumente conhecida por RuBisCO, principal enzima responsável pela fixação de carbono orgânico. Na Tabela 1 estão elencados os principais elementos e sua concentração adequada ao bom desenvolvimento das plantas, com destaque dos principais macronutrientes (NPK).

Tabela 1 - Relação dos elementos essenciais das plantas superiores e suas concentrações ideais para o desenvolvimento normal das plantas

Elemento	Símbolo químico	Forma disponível	Concentração de matéria seca (mmol kg ⁻¹)
Macronutrientes			
Hidrogênio	H	H ₂ O	60.000
Carbono	C	CO ₂	40.000
Oxigênio	O	O ₂ , CO ₂	30.000
Nitrogênio	N	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	1000
Potássio	K	K ⁺	250
Cálcio	Ca	Ca ²⁺	125
Magnésio	Mg	Mg ²⁺	80
Fósforo	P	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	60
Enxofre	S	SO ₄ ²⁻	30
Silício	Si	SiO ₂	30
Micronutrientes			
Cloro	Cl	Cl ⁻	3
Boro	B	BO ₃ ³⁻	2
Ferro	Fe	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	2
Manganês	Mn	Mn ²⁺	1
Sódio	Na	Na ⁺	0,4
Zinco	Zn	Zn ²⁺	0,3
Cobre	Cu	Cu ⁺ , Cu ²⁺	0,1
Níquel	Ni	Ni ²⁺	0,05
Molibdênio	Mo	MoO ₄ ²⁻	0,001

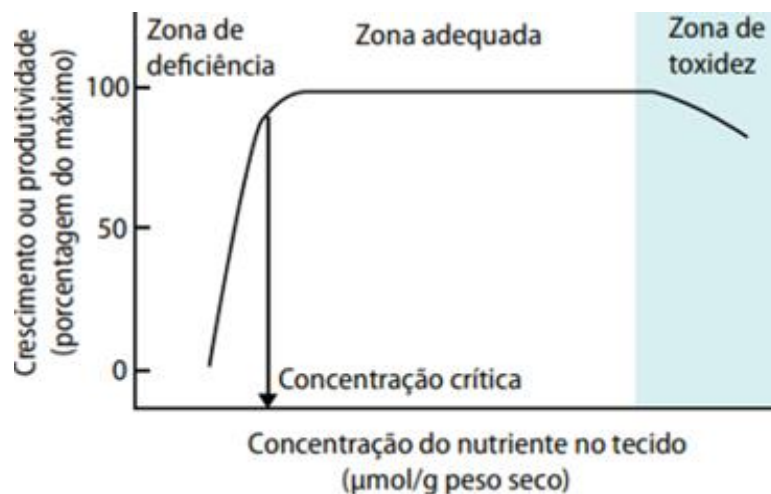
Fonte: Hopkins e Hüner (2009)

A disponibilidade de micronutrientes também é crucial, uma vez que a sua deficiência tem impacto na qualidade e quantidade da produção agrícola, porque afetam características críticas como o aumento da resistência a doenças, por exemplo. A deficiência de micronutrientes é menos comum do que a deficiência de macronutrientes, embora ocorra devido à disponibilidade inadequada do solo às formas inacessíveis às plantas e o excesso de outros elementos. Por se

assemelharem às causadas por deficiências de macronutrientes ou ataques de doenças, algumas deficiências de micronutrientes são difíceis de diagnosticar visualmente.

O uso de fertilizantes na lavoura deve ser realizado de forma adequada pois, o seu excesso pode causar danos às plantas, além de contaminar solos e corpos hídricos devido a lixiviação desses nutrientes. Na Figura 1 observa-se o gráfico que, correlaciona o desenvolvimento e/ou produtividade da planta, com a concentração de determinado nutriente encontrada no tecido vegetal.

Figura 1 - Definição das zonas de deficiência, adequada e tóxica pela relação da presença de nutrientes no tecido vegetal e o desenvolvimento da planta



Fonte: Taiz e Zeiger (2013).

Segundo Taiz e Zeiger (2013), o gráfico define três zonas de relação entre a concentração de um determinado nutriente, e a produtividade da planta, identificadas como zona de deficiência, zona adequada e zona tóxica. Na zona de deficiência a elevação de nutriente está relacionada ao crescimento ou produtividade, isso resulta em sintomas visíveis de deficiência, como amarelamento das folhas, crescimento lento e menor produtividade. A correção da deficiência requer a aplicação de fertilizantes ou práticas de manejo adequadas. À medida que a oferta de nutrientes aumenta, a zona adequada é atingida, onde a concentração de nutrientes não está mais associada a uma maior produção. A concentração mínima é definida como o nível de nutrientes no tecido necessário a um crescimento ou produção ideal. O crescimento das plantas é normal, com folhas verdes e ótima

produtividade. Manter os nutrientes dentro dessa faixa é imprescindível para maximizar a produtividade. Quando a concentração do nutriente no tecido vegetal está acima da zona adequada, atinge-se a zona tóxica, onde o crescimento e a produtividade diminuem por causar a queima das folhas, necrose e redução da produtividade. Portanto, esse excesso de nutriente torna-se indesejado, por prejudicar a planta, desperdiçar nutrientes levando a um aumento de custo desnecessário além de poluir o meio ambiente.

A adição de nutrientes em solo da lavoura deve, portanto, se basear em análises desse solo e de tecido vegetal a fim de monitorar a concentração de nutrientes e garantir que estejam dentro das zonas adequadas sendo eficiente para suprir somente o necessário ao desenvolvimento ideal da planta, evitando o excesso. Deve-se também, considerar a porção de nutriente aproveitada pelas plantas que, segundo estudos realizados por diversos pesquisadores, calcula-se que o aproveitamento da adubação pelas lavouras é baixo. O nitrogênio, por exemplo, somente 50% da quantidade aplicada é aproveitada pela cultura (Scivittaro, 2012). Estes conhecimentos permitem ajustar a fertilização e o manejo do solo para otimizar principalmente a produtividade das plantas.

3.2 Inadequado uso de fertilizantes sintéticos e seus impactos ambientais

Segundo Nogueira et al. (2010), o uso excessivo de fertilizantes sintéticos é habitual em todo o mundo visando melhorar a produtividade agrícola. Porém, esta tecnologia utiliza principalmente uma fonte de nitrogênio (amônio ou nitrato), que tem um impacto significativo no ambiente e pode ter consequências ambientais graves. Fertilizantes minerais são menos eficientes e precisam ser aplicados várias vezes, especialmente se nutrientes como amônio e potássio são solúveis em água e são lavados. Como resultado, desemboca em rios e lagos, causando eutrofização. À medida que avança, a eutrofização se espalha por toda a superfície da água, impedindo que a luz solar chegue às plantas aquáticas e impossibilitando a fotossíntese. Quando as plantas aquáticas são incapazes de realizar a fotossíntese, vêm a morrer e sua decomposição eleva a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), resultando no aumento da mortalidade dos animais aquáticos (Struijs, 2011).

Considerando esses problemas, buscam-se métodos com a finalidade de melhorar a eficiência dos produtos fertilizantes, cujo objetivo é equalizar a demanda

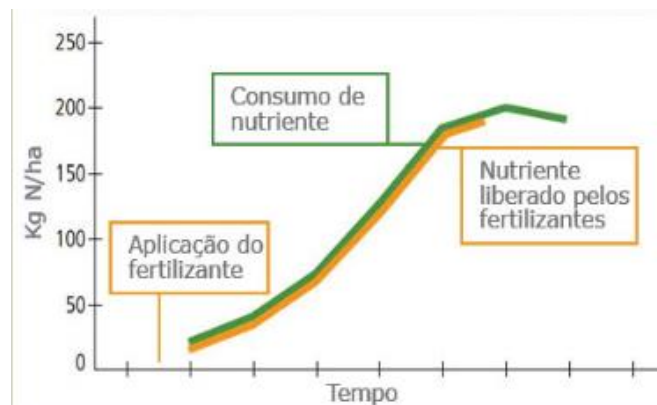
de nutrientes pelas plantas com a sua disponibilidade no solo e reduzir a perda desses nutrientes. Como resultado, há inúmeros estudos para melhorar a eficácia dos produtos fertilizantes, com o objetivo de alinhar as necessidades de nutrientes das plantas com a disponibilidade do solo e reduzir as perdas de nutrientes.

Uma técnica que vem se destacando para otimizar o uso de fertilizantes e melhorar a produtividade é a utilização de fertilizantes inteligentes, ou seja, aqueles de liberação aprimorada, podendo ser liberação controlada (FLC) e/ou liberação lenta (FLL).

3.3 Fertilizantes de liberação aprimorada: controlada ou lenta

Uma técnica que vem se destacando é o uso de fertilizantes de liberação aprimorada, podendo ser liberação controlada (FLC) e/ou de liberação lenta (FLL). Os FLC e FLL têm sido objeto de pesquisa recentemente por sua capacidade de sincronizar a oferta de quantidade adequada de nutrientes dos fertilizantes durante um período proporcionalmente às necessidades da planta. Portanto, existem fertilizantes considerados "inteligentes". Na Figura 2 o exemplo do fertilizante inteligente ideal é apresentado.

Figura 2 - Liberação sincronizada de nutrientes com a necessidade da cultura, característica de fertilizante inteligente



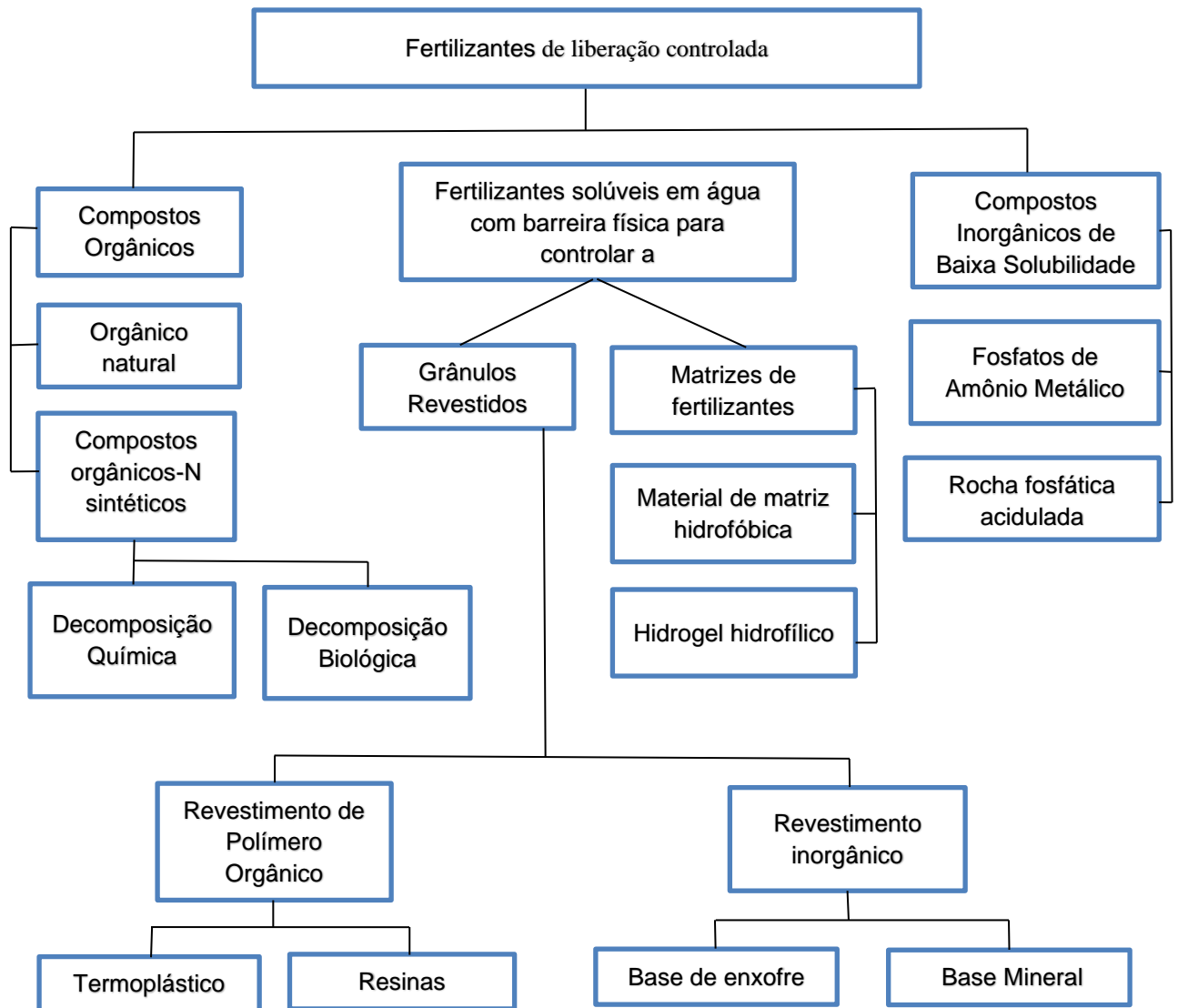
Fonte: Adaptado de Trenkel (2010).

De acordo com o relatório do Research and Markets (*Global controlled release fertilizer market - growth, trends and forecasts 2017 – 2022*). A análise de

junho de 2017, estima-se que a indústria de fertilizantes de liberação controlada teve um crescimento mundial de 6,7% nos últimos cinco anos e um valor de mercado de 2,739 bilhões de dólares em 2016. Os nomes FLC e FLL são, frequentemente, usados de forma equivocada, no entanto, há distinção entre eles. Os parâmetros que influem na taxa de liberação, o padrão e a função dos FLC são bem compreendidos e regulados durante toda a preparação. Já os FLL exibem uma liberação de nutrientes mais lenta do que o normal, embora a taxa, o padrão e a duração permaneçam desconhecidos. A liberação de nutrientes nos FLL depende inteiramente do solo, manuseio, condições climáticas, atividade microbiana, armazenamento e transporte. (Sempeho et al., 2014; Trenkel, 2010; Azeem et al., 2014).

Os FLC e FLL podem ser fabricados a partir de fertilizantes solúveis que foram encapsulados ou integrados em diferentes materiais, principalmente polímeros, para retardar a liberação de nutrientes no solo. Os nutrientes podem ser liberados através da difusão pelos poros ou pela erosão e degradação dos revestimentos (Azeem et al., 2014). Azeem et al. (2014), classificaram FLC e FLL e a Figura 3 ilustra essa classificação, que inclui três grupos ou categorias principais: substâncias orgânicas, fertilizantes solúveis em água com barreira física e fertilizantes inorgânicos de solubilidade limitada.

Figura 3 - Classificação de fertilizantes de liberação controlada



Fonte: traduzida de Azeem et. al. (2014).

Os compostos orgânicos do primeiro grupo são separados em dois subgrupos ou categorias: compostos orgânicos naturais (estrume, lodo de esgoto, serragem e carvão) e compostos orgânicos de nitrogênio, que são gerados como produtos de condensação da ureia e do acetaldeído. Este último subdivide-se ainda em produtos biologicamente e quimicamente degradados (Azeem et al., 2014).

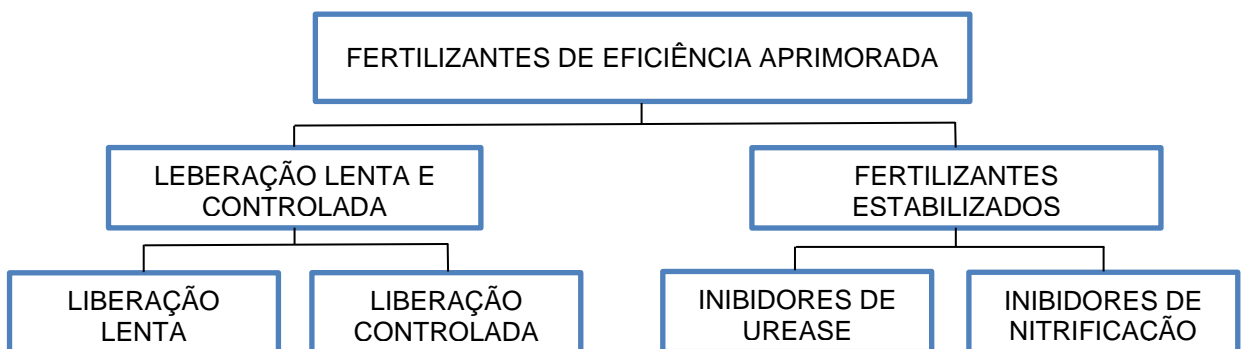
Os fertilizantes solúveis em água compõem o segundo grupo, possuem uma barreira física capaz de restringir, ou pelo menos retardar, as liberações de nutrientes enquadrando-se no segundo tipo. Estes são ainda classificados como grânulos e matrizes encapsulados. Neste último, o fertilizante solúvel é espalhado

em matriz que limita a dissolução do fertilizante. Os revestimentos compreendendo polímeros orgânicos, tais como termoplásticos e resinas, ou revestimentos inorgânicos, tais como revestimentos minerais ou à base de enxofre, são dois subgrupos de grânulos encapsulados. A subdivisão é empregada na criação de fertilizantes lentos e controlados a partir de matrizes; materiais hidrofóbicos, como borrachas e poliolefinas, e hidrogéis hidrofílicos são utilizados (Azeem et al., 2014).

Compostos inorgânicos de baixa solubilidade compreendem o terceiro grupo, que inclui fosfatos de amônio metálicos, que criam compostos semi-solúveis como magnésio, ferro, manganês, cobre e zinco, bem como rochas fosfáticas parcialmente aciduladas (Azeem et al., 2014).

Fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada e fertilizantes estabilizados são os dois tipos de fertilizantes inteligentes (Figura 4). Os fertilizantes de liberação lenta e controlada são classificados como tal, enquanto os fertilizantes estáveis são classificados como inibidores de urease e inibidores de nitrificação. Os fertilizantes estabilizados são solúveis em água e possuem com produtos químicos que alteram ou suprimem as reações enzimáticas e os processos de microrganismos do solo. A liberação lenta ou liberação controlada são caracterizadas, por liberação retardada ou prolongada de nutrientes para a planta (Trenkel, 2010).

Figura 4 - Representação esquemática das classes pertencentes aos fertilizantes de eficiência aprimorada.



Fonte: Adaptada de Valderrama e Buzetti (2017).

Os fertilizantes de liberação lenta são aqueles que dependem da degradação microbiana (ureia-formaldeído) e aqueles revestidos ou envoltos com controle de liberação. Os de liberação lenta têm baixa solubilidade, a porção solúvel em água

estando prontamente disponível enquanto a outra é liberada gradualmente ao longo do tempo. Os de liberação controlada são recobertos por material que restringe a entrada de água e inibe a solubilidade dos nutrientes enquanto se decompõem lentamente no solo. A quantidade de liberação é determinada pela espessura da membrana que envolve o grânulo.

Embora, segundo Trenkel (2010), não existe uma definição oficial que diferencie fertilizantes de liberação lenta e controlada, já, segundo o Comitê Europeu de Normalização, para que um fertilizante seja considerado de liberação lenta, ele precisa atender a três critérios, em uma temperatura de 25 °C: não mais que 15% liberado em 24 horas; não mais que 75% liberado em 28 dias e no mínimo 75% de liberação no prazo fixado pelo fabricante. Embora haja uma projeção que os mercados de FLC e FLL aumentem as restrições regulatórias e ambientais de alguns itens de material de revestimento, bem como os altos custos de produção, estão criando barreiras e inibindo a sua adoção generalizada (Trenkel, 2010). Utilizar biomassas como alternativa aos itens revestidos com polímeros sintéticos é uma opção para superar os altos preços e as restrições ambientais.

Muitos artigos já foram publicados sobre a produção, caracterização e aplicação de substratos como carreadores no controle da liberação de fertilizantes e de água no solo, uma vez que a comunidade científica global está cada vez mais interessada em desenvolver substratos que possam liberar fertilizantes de forma controlada. O uso de fertilizantes de liberação aprimorada pode ajudar a alcançar a Agricultura 4.0, permitindo a agricultura de precisão com uso controlado de água, fertilizantes, pesticidas e outros insumos por meio de sensores, drones e tratores autônomos. Assim, por meio do uso inteligente dos recursos naturais aliados a tecnologias inovadoras, serão alcançadas economias significativas de custos em todo o processo produtivo, o que requer mais pesquisa e aperfeiçoamento.

3.4 Desenvolvimento de substratos de liberação lenta de fertilizante

Com a necessidade de enfrentar os desafios causados pelo uso inadequado dos fertilizantes e seus impactos ambientais, os pesquisadores propuseram a produção de substratos que controlam a liberação de fertilizantes e a retenção de água no solo. Ao revestir e/ou encapsular fertilizantes, podem ser empregados, entre outros, o enxofre, resinas sintéticas, elastômeros, poliestireno, poliésteres,

poliuretanos, óleo vegetal, aminas ou misturas de aminas com cera microcristalina, parafina ou cera (Naz e Sulaiman, 2016), bem como aldeídos, formaldeído, metileno e ácido fosforoso acrílico-coacrilamida (Valderrama e Buzetti, 2017). Os produtos Policote® da empresa Wirstchat Polímeros do Brasil e o Kimcoat® da Kimberlit Agrociências são os revestimentos comerciais mais utilizados do Brasil.

Segundo Chanadra et al. (1998), existem duas maneiras de adicionar princípios ativos a sistemas de liberação controlada. O confinamento do componente ativo confinado dentro da matriz, pode ser feita pela sua mistura com polímeros nos procedimentos de síntese de filme, esfera, microesfera e hidrogel. Na outra maneira o material reticulado é insuflado numa solução de componente ativo até que o equilíbrio de massa seja estabelecido. O solvente é removido do material intumescido que contém o componente ativo, resultando no mecanismo de liberação controlada. O agente ativo também pode estar presente no polímero como parte da cadeia molecular ou como uma ramificação lateral da cadeia polimérica, caso em que a liberação resulta através de partição biológica ou química entre os agentes ativos e o polímero.

Entretanto, a maior parte dessas substâncias e/ou moléculas são de origem sintética e se decompõem de forma lenta ou nula, resultando em uma deposição estimada de 50 kg ha ano⁻¹ de resíduos no solo (Trenkel, 2010). À medida que as preocupações ambientais se elevam, os pesquisadores investigam soluções que utilizem materiais para produção de substratos de liberação lenta-controlada de fertilizantes (Naz e Sulaiman, 2016). As proteínas e os polissacarídeos são biopolímeros atrativos porque, devido à sua natureza hidrofílica e coloidal, apresentam uma elevada capacidade de absorção/retenção de água, permitindo a liberação lenta/controlada de nutrientes. Além disso, podem ajudar na retenção da umidade do solo e são biodegradados pelos microrganismos do solo sem deixar resíduos perigosos (Naz e Sulaiman, 2016). Exemplos de materiais utilizados na fabricação desses substratos incluem hidrogéis, biopolímeros, argilas modificadas e materiais orgânicos como turfa e casca de arroz. Em geral, esses materiais são biodegradáveis e possuem baixo impacto ambiental.

3.5 Produção de cana-de-açúcar no Brasil

Segundo a CONAB, a produção brasileira de cana-de-açúcar na safra 2019/2020 foi de 642,7 milhões de toneladas, na safra 2020/2021 foi de 654,5 milhões de toneladas e a safra 2022/2023 está estimada em 610,1 milhões de toneladas. O resultado é influenciado pelas condições climáticas deste ciclo, e compensa a diminuição das áreas colhidas na temporada 2021/22, histórico que possibilita ao Brasil ser o maior produtor mundial de etanol derivado da cana-de-açúcar e o único país do mundo onde se integra totalmente a produção de açúcar e etanol na mesma planta, diminuindo custos de produção de ambos os processos.

Aproximadamente 28% da massa de cana-de-açúcar produzida se resume ao bagaço de cana, um dos resíduos agroindustriais mais abundantes no país (Gebrin et al., 2021). O aproveitamento desses resíduos da indústria sucroalcooleira constitui um grande benefício, já que estes apresentam potenciais poluentes ambientais. Para isto, se faz necessário a aplicação de métodos e processos que transformem seus principais constituintes em produtos úteis, tanto na produção de substâncias químicas de valor agregado, como na diversidade de combustíveis alternativos (Lynd et al., 2005).

Uma nova linha de pesquisa nesse setor estuda as possibilidades de produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço e da palha da cana-de-açúcar, recursos lignocelulósicos que podem ser convertidos em álcool. Pesquisadores de vários países relatam a ideia do aumento da produção de biocombustíveis e substituição ao uso de combustíveis fósseis. O processo de produção ainda é muito caro e demorado, tornando-se uma alternativa antieconômica, por enquanto, mas estudos têm desenvolvido métodos mais eficientes de produção de combustível, com aplicações promissoras (Pacheco, 2011).

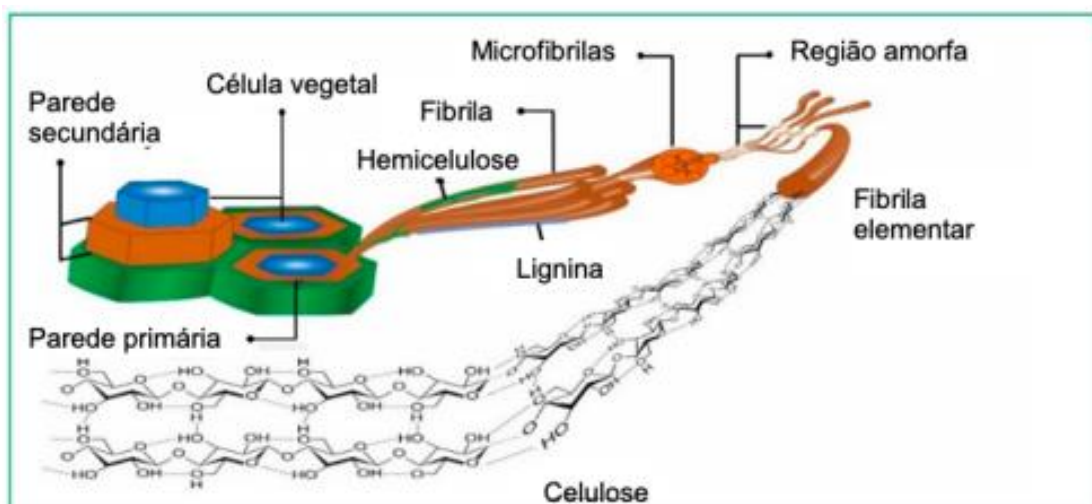
Para Takahashi (1997), a principal vantagem da produção do etanol de segunda geração é que aumentará o volume de etanol produzido sem aumentar a área plantada, além de utilizar resíduos que ainda não foram utilizados como matéria-prima, como bagaço e palha. O bagaço e a palha da cana-de-açúcar também podem ser usados na geração de energia. A maioria das usinas de cana-de-açúcar atualmente gera sua própria energia através da queima do bagaço em caldeiras. Na agroindústria brasileira, o bagaço da cana-de-açúcar é o maior resíduo, com estimativas de 5 a 12 milhões de toneladas remanescentes anualmente. As usinas utilizam de 60% a 90% desse material na geração de

energia, substituindo o óleo combustível para aquecimento no processo de caldeiraria e geração de energia elétrica. Essa substituição da lenha, antes utilizada na evaporação do caldo, tem dado certo. Além disso, já existem alternativas comercialmente viáveis para o bagaço de cana-de-açúcar. A fabricação de aglomerados utiliza esse resíduo, que também é utilizado na indústria de papel e papelão. Vale ressaltar seu uso como material alternativo na construção civil, como ração animal e na produção de biomassa microbiana. No entanto, ainda existe um excedente desses resíduos que não é aproveitado, levando a problemas significativos de armazenamento e poluição ambiental.

3.6 Composição do bagaço de cana-de-açúcar

Aproximadamente 270 kg de bagaço são gerados por tonelada de cana-de-açúcar na indústria sucroalcooleira (Baudel, Zaror, Abreu, 2005). Considera-se que 54 milhões de toneladas de bagaço sejam produzidas globalmente por ano. O bagaço, uma biomassa renovável, é um resíduo agrícola prontamente disponível e acessível, com aproximadamente 50% de umidade, sendo a fração seca rica em celulose, hemicelulose e lignina. Sua composição é composta por cerca de 50% de celulose, 27% de hemicelulose e 23% de lignina (Carashi, Campana, Curvelo, 1996). Constituintes das estruturas conhecidas como parede primária (P1), parede secundária (S1, S2 e S3) e lamela média (LM), ilustradas na Figura 5.

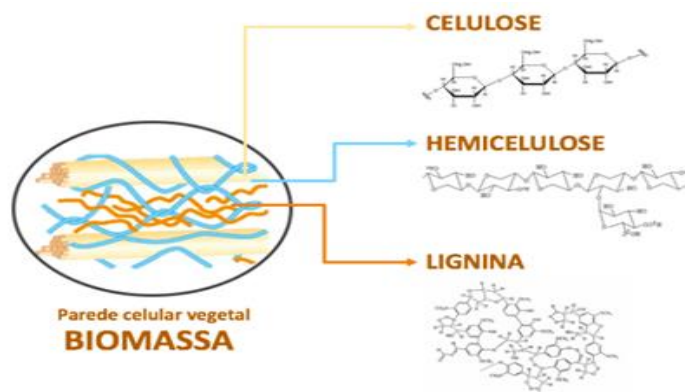
Figura 5 - Ilustração gráfica da estrutura hierárquica da celulose extraída de plantas



Fonte: Haniffa et al. (2016).

A celulose é o principal componente da parede celular da fibra e um polissacarídeo linear de alto peso molecular composto por um único tipo de monossacarídeo. A hemicelulose também é um polissacarídeo, mas é ramificado, tem baixo peso molecular, é composta por várias pentoses e hexoses, monossacarídeos e está associada à celulose nas plantas. A lignina é um polímero amorfo tridimensional de estrutura não totalmente conhecida que confere dureza e solidez às fibras de celulose (Miller, 1999). As microfibrilas de celulose atuam como agentes de reforço dentro da estrutura, enquanto a hemicelulose é responsável por ligar as microfibrilas de celulose umas entre as outras, como mostrado na Figura 6 (Mishra; Sabu; Tiwari, 2018).

Figura 6 - Estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de Boudet et al. (2003).

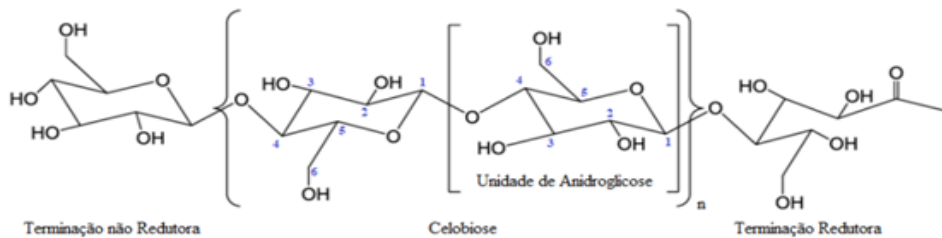
3.7 Estrutura química e morfológica da celulose

Em 1838, Payen observou que um mesmo componente químico constituía a parede celular das plantas, o que chamou de celulose (D'Almeida, 1981). A celulose é o polímero orgânico mais prevalente no planeta e pode ser encontrada nas estruturas vegetais, na maioria das espécies marinhas, algas, fungos, bactérias, crustáceos e até mesmo protozoários (Arantes, 2018). A celulose ocorre em todos os materiais vegetais como um biocompósito celular hierárquico com outros compostos como lignina, hemiceluloses, ceras, extratos e oligoelementos (Dufresne, 2013). É um polissacarídeo de alta massa molar formado inteiramente por unidades

repetidas de β D-glicopirranose conectadas por ligações covalentes entre o grupo equatorial C4 e o carbono C1, resultando em uma ligação β -1,4-glicosídica que define a linearidade da estrutura molecular do polímero (Damásio, 2015; Lima, 2018).

As características deste material estão diretamente ligadas à sua estrutura, tamanho e às forças moleculares que o compõem. O conhecimento estrutural da celulose é fundamental para dominar sua modificação e encontrar aplicações adequadas a ela. O formato de cadeira é utilizado pela unidade β -D-glucopirranose na cadeia da celulose. Os grupos hidroxila (OH) livres (ligados aos carbonos 2 e 3) e CH_2OH dispostos no plano do anel, ou equatorial, enquanto os átomos de hidrogênio estão em posições axiais nesta conformação, como pode ser visto na Figura 7. A celulose possui uma unidade que se repete denominado celobiose, que envolve a ligação de duas moléculas de glicose anidra, que equivalem a uma molécula de glicose menos uma unidade de água (Damásio, 2015).

Figura 7 - Unidade repetitiva da celulose

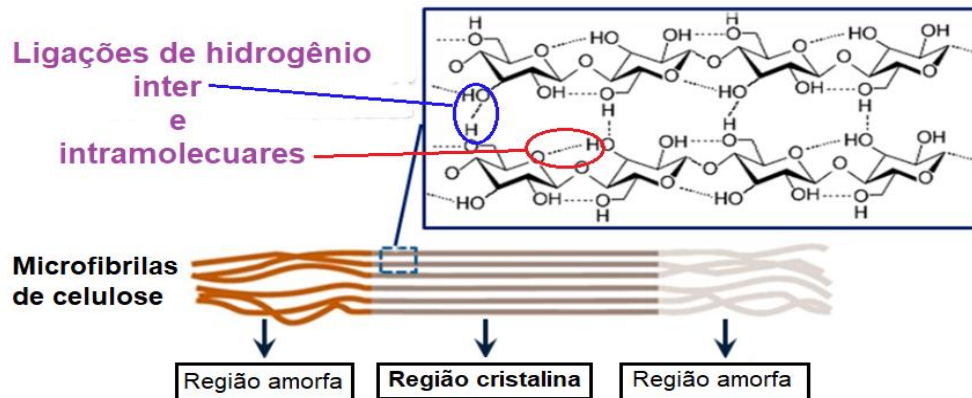


Fonte: Adaptado de Damásio (2015).

A celulose é um polímero semicristalino, ela possui microfibrilas com domínios cristalinos altamente bem estruturados que se misturam aleatoriamente aos domínios amorfos em uma configuração irregular. A distribuição dos grupos hidroxila é homogênea devido à organização estruturada e linear das moléculas de glicose anidra, produzindo fortes ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, estabilizando a região de cristalização e proporcionando maior rigidez à celulose, conforme visto na Figura 8. Como resultado, a composição química e o alinhamento da cadeia polimérica da celulose têm impacto considerável em suas qualidades físicas e reatividade química (Lima, 2018; Sornas, 2018). A alta cristalinidade faz a

celulose ser insolúvel em solventes comuns, que é atribuível apenas a segmentos amorfos e/ou componentes não celulósicos (Ass et al.; Boluk, 2005; Oliveira, 2008).

Figura 8 - Esquema de interação entre as cadeias moleculares da celulose na região cristalina das microfibrilas de celulose.



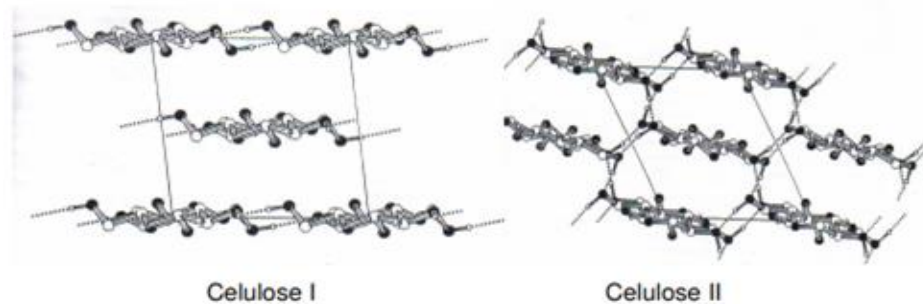
Fonte: Adaptado de Wu et al. (2012).

Nas áreas cristalinas, os grupos hidroximetila (CH_2OH) podem apresentar diversas configurações de empacotamento das cadeias de celulose, resultando em polimorfismo significativo na celulose. Até o momento foram identificados sete polimorfismos: I_β , II, III_1 , III_2 , IV_1 e IV_2 , que se diferenciam em células unitárias (Silva; D'Almeida, 2009).

O polimorfismo da celulose cristalina mais bem estudado é a celulose I, que está presente na natureza e fornece a base da estrutura cristalina da célula unitária encontrada nas fibras de celulose. A celulose II, o segundo polimorfo mais estudado, é obtida por meio de dois processos: a mercerização, que consiste no tratamento da celulose com NaOH , e altera a conformação hidroximetila e a polaridade das cadeias, e a regeneração, que envolve a dissolução da celulose por solvente e a adição de água no sistema para precipitá-lo (Franco et al., 2016; Souza, 2014).

O empacotamento antiparalelo presente na celulose II permite o estabelecimento de pontes de hidrogênio mais longas, resultando uma estrutura mais estável (Figura 9). Ocorre também, uma diminuição na perfeita orientação das cadeias de polímeros não flexíveis, o que causa uma redução no arranjo lateral, e conseqüentemente provoca uma cristalinidade mais baixa.

Figura 9 - Estruturas cristalinas da celulose I e celulose II vistas ao longo dos eixos das cadeias. Linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio

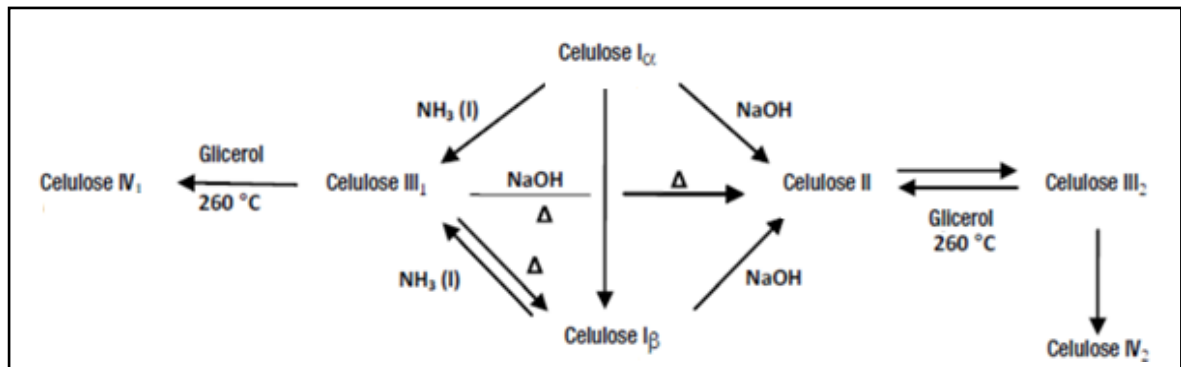


Fonte: Northolt et al. (2001).

Estudos recentes vêm evidenciando que a cristalinidade da celulose pode ser controlada por processos químicos e físicos. Isso pode ter implicações significativas na melhoria das propriedades mecânicas e térmicas de materiais que usam a celulose como componente principal.

A estrutura cristalina da celulose natural sofre modificações dependendo do tratamento químico e/ou térmico, o que resulta em conformações distintas da celulose. A Figura 10 representa graficamente como estas diversas estruturas de celulose são formadas. Conforme dito anteriormente, a celulose II é resultado da mercerização, que utiliza hidróxido de sódio como solução alcalina. Quando exposta ao NH_3 , a forma nativa muda para celulose III₁, que por sua vez reverte para celulose I_β quando aquecida. Em um procedimento reversível utilizando glicerol a 260 °C, a celulose II é transformada em celulose III₂. A celulose III₂ é a fonte de celulose IV₂. O aquecimento com glicerol também converte a celulose III₁ em celulose IV₁ (Silva; D’Almeida, 2009; Souza, 2014).

Figura 10 - Representação esquemática da modificação da celulose nativa em seus vários polimorfos



Fonte: adaptado de Silva e D'almeida (2009).

As regiões amorfas que compõem cerca de 30% da celulose, apresentam organização menos definida, com volume maior de água e ligações intermoleculares fracas, têm sido objeto de estudos intensos na área de biomateriais, para aplicações médicas, tais como implantes, próteses, curativos e em particular no desenvolvimento de materiais com características mecânicas superiores e de absorção de água (hidrofilicidade) e outros líquidos específicas, capazes de se adaptarem às necessidades de diferentes aplicações.

Fink et al. (1992), relatam sobre a estrutura de microcristais de celulose nativa, onde os autores investigaram a estrutura dos microcristais de celulose usando técnicas de difração de raios X. Eles examinaram a organização molecular dos microcristais de celulose e propuseram um modelo para a estrutura cristalina da celulose. As áreas amorfas são encontradas na superfície das microfibrilas, constituídas pelo empacotamento das fibrilas e estas são feixes de cristais de celulose. As microfibrilas, por sua vez, dão origem às macrofibrilas. As fibras celulósicas são constituídas por microfibrilas e macrofibrilas (Boluk, 2005; Oliveira, 2008).

Como as seções cristalinas das cadeias são altamente densas e inacessíveis ao solvente, as interações celulose-solvente ocorrem nas áreas amorfas das cadeias. A caracterização da fase amorfa é crucial, pois é o primeiro passo para elucidar a organização molecular em solução (Ass et al., 2006; Oliveira, 2008). Métodos como ar ionizado (Ass et al., 2006), tratamentos termodinâmicos e ativação

enzimática controlada são utilizados rotineiramente na promoção do acesso de solventes às cadeias de celulose (Oliveira, 2008).

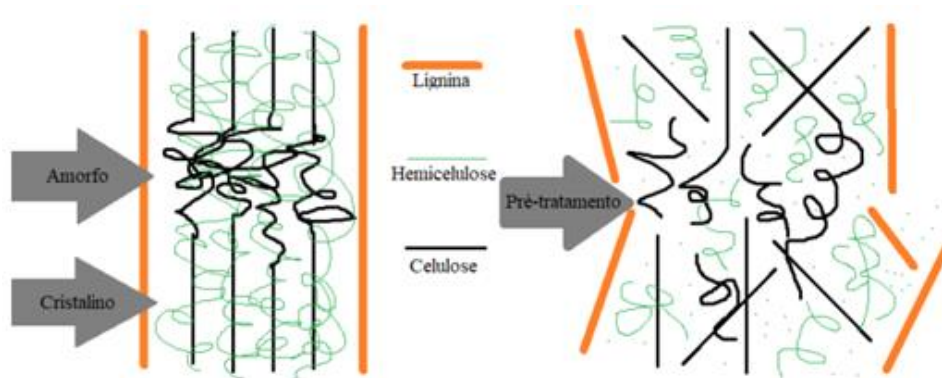
3.8 Modificação química da celulose

Existem diversas técnicas para modificar a celulose com o propósito de obter uma dispersão ideal da fibra na matriz e, como resultado, aumentar a aderência da matriz polímero/fibra. Entre eles, estão os métodos químicos de conversão da natureza hidrofílica da fibra em hidrofóbica, que foram utilizados neste trabalho.

O tratamento alcalino é um método bem conhecido para modificar fibras naturais, devido à diversidade e acessibilidade de agentes alcalinos, são amplamente utilizados no tratamento de fibras, tornando a técnica mais viável economicamente. De acordo com a literatura, os principais agentes alcalinos empregados no processo de modificação da fibra natural são os hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e de amônio, sendo o hidróxido de sódio o mais solicitado (Moradi et al., 2013).

O tratamento alcalino é denominado mercerização e é provavelmente a modificação de fibra natural mais popular. Além de modificar a cristalinidade da celulose, o uso também envolve a dissolução de hemicelulose e lignina. A hemicelulose é solúvel em concentrações alcalinas muito baixas nessas condições, a lignina sofre hidrólise alcalina, como ilustrado na Figura 11. Este tratamento melhora a adesão mecânica e a resistência das fibras, aumenta a rugosidade superficial e a área específica, resultando um aumento significativo na interação da matriz com o reforço devido ao processo de ancoragem mecânica na estrutura das fibras, tornando os grupos hidroxila da celulose mais acessíveis (Haghighi et al., 2013). Sempre há perda de massa na mercerização devido à solubilização parcial da celulose, que é fortemente dependente do seu peso molecular e grau de cristalinidade (Ass et al., 2006). Com isso, a celulose é dividida em três partes com base na sua solubilidade em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 17,5%: **α -celulose**, fração polimérica que é indissolúvel na solução de NaOH, mas possui alto grau de polimerização; **β -celulose**, fração que se dissolve nesta solução, mas precipita em meios neutros ou ácidos e tem baixo grau de polimerização; **γ -celulose** é a porção solúvel mesmo em ambiente neutro ou levemente ácido, tem baixíssimo grau de polimerização e é derivada da quebra da hemicelulose (Ass et al., 2006).

Figura 11 - Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina após pré-tratamento



Fonte: Adaptado de Kondo (1977), por Alexandre (2018)

De acordo com Ferreira (2015), os produtos químicos modificadores das fibras incluem anidrido succínico, trietilamina e iodeto de ácido cloroacético, anidrido maleico e dianidrido de EDTA. O dianidrido EDTA foi utilizado como modificador por ser biodegradável e apresentar alta eficiência na produção de compostos com boa capacidade de quelação. Os grupos amino e carboxila nas fibras são introduzidos pelo dianidrido de EDTA (Pereira; Gurgel; Gil, 2010).

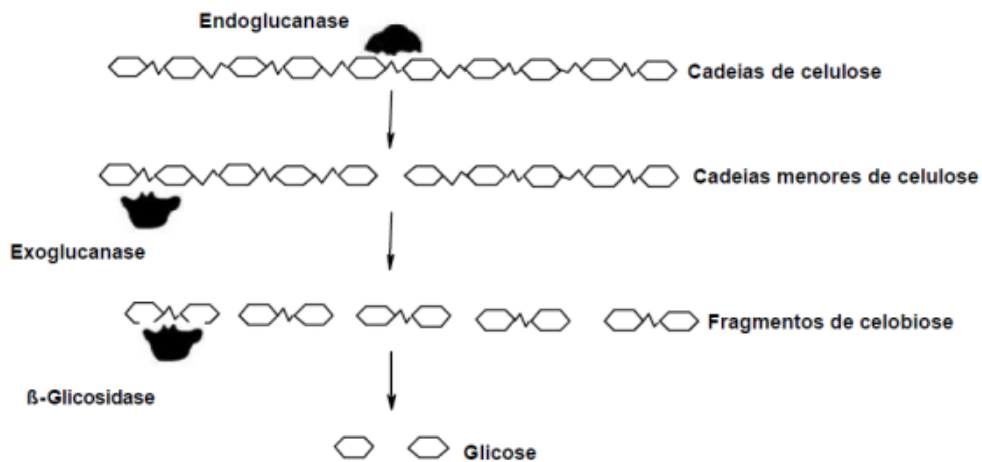
3.8.1 Modificação enzimática da celulose

Outro método de modificação da celulose é o enzimático, que utiliza a celulase como base na redução do tamanho das cadeias de celulose, onde as unidades monoméricas - glicose são acessíveis. As celulases são enzimas responsáveis pela degradação da celulose, principal composto presente nas células vegetais. Enzimas são moléculas que podem aumentar em muito, a taxa de reações químicas e estão presentes em todas as células (Philippini, 2012).

A celulose é composta de múltiplas unidades de glicose ligadas entre si por ligações glicosídicas. As celulases quebram essas ligações entre as unidades de glicose. Três enzimas pertencem ao grupo das celulases e são chamadas de endoglucanases, exoglucanases e beta-glicosidases. Segundo Castro (2010), as endoglucanases atuam nas regiões internas das fibras de celulose e liberam os chamados oligossacarídeos (pequenos açúcares), compostos formados a partir de

diversas unidades de glicose. As exoglucanases atuam nas extremidades das fibras de celulose para liberar unidades de glicose livres ou um composto menor formado por duas unidades de glicose chamado celobiose. A beta-glicosidase quebra a ligação glicosídica presente entre as duas unidades de glicose formando a celobiose, liberando a unidade de glicose (livre). A Figura 12 demonstra a ação dessas enzimas na celulose.

Figura 12 - Ação das celulases sobre a molécula de celulose



Fonte: modificado de Wright et al. (1988).

A aplicação de enzimas tem recebido grande atenção na produção de produtos úteis e no desenvolvimento de novos processos, dentre esses o método de hidrólise enzimática é uma alternativa atraente na obtenção de nanocelulose devido à sua capacidade de reduzir o impacto ambiental, por exemplo, altas necessidades de água e a produção de resíduos químicos, sendo que porque a hidrólise enzimática ocorre em baixas temperaturas e baixas pressões e é um processo que consome menos energia (Arantes, 2018).

As celulases são usadas em uma variedade de aplicações biotecnológicas. Na indústria têxtil, essas enzimas são utilizadas a fim de dar melhor acabamento aos tecidos, tornando-os mais lisos, macios e com melhor caimento. Sua função é degradar as fibras (compostas principalmente por celulose) da superfície do tecido.

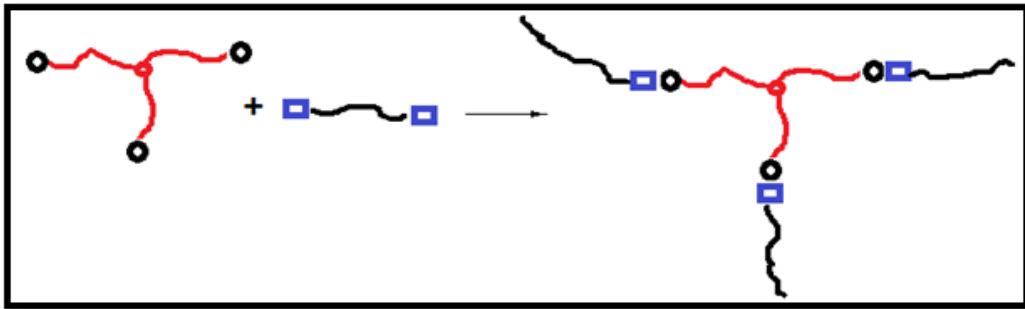
Torna-se recomendado o uso de endoglucanase, uma vez que são necessários filamentos relativamente curtos de celulose, na incorporação de fertilizantes via ancoragem no EDTA. A decomposição por outras enzimas, em dissacarídeos ou monossacarídeos (açúcares simples) não é indicada no processo

de esterificação do EDTA e a ancoragem de nutrientes nesse substrato. Destaca-se, também, a necessidade de utilização de agentes químicos, com a finalidade de promover a remoção de grupos hidroxilas da celulose e favorecer a mercerização e, assim, obter melhores resultados, no processo de produção de substratos à base de celulose.

3.8.2 Redes poliméricas

Redes poliméricas são redes moleculares, criadas por ligações covalentes e/ou interações físicas, entre macromoléculas. As junções vizinhas nas redes poliméricas são separadas por subcadeias lineares, que muitas vezes, são formadas por inúmeras ligações covalentes (Stepto, 1998; Oliveira, 2008). De acordo com Stepto (1998), a estrutura e o comprimento da sub-rede entre os locais de conexão, a estrutura e o comprimento das cadeias que constituem, em pontos de conexão e o tipo de interações entre as macromoléculas influenciam as características das redes poliméricas. Pelo menos um reagente com funcionalidade maior que dois ($f > 2$) é necessário na criação de redes poliméricas. Essa característica provoca a ramificação da estrutura molecular e a criação de redes poliméricas. Os processos de polimerização, aumentam o número de grupos reativos no interior do polímero à medida que cresce o número de ramificações, resultando na construção de redes complexas. O volume dos meios de reação é a única restrição à expansão e ramificação estrutural da rede (Stepto, 1998; Oliveira, 2008). A reticulação e a polimerização de grupos terminais (*endlinking*) são dois processos envolvidos na criação de redes poliméricas. A polimerização de grupo final cria redes, quando há um grupo reativo no final de uma cadeia ou subcadeia, como visto na Figura 13.

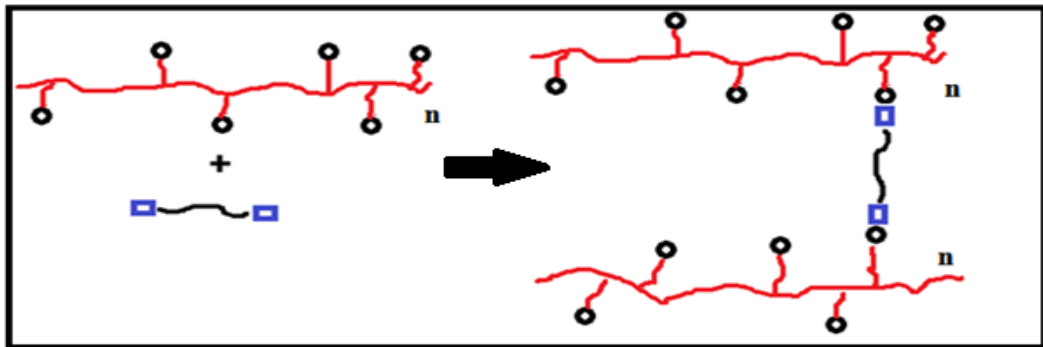
Figura 13 - Formação de rede polimérica pela polimerização de grupos terminais



Fonte: Senna (2015).

A formação da rede polimérica através da ramificação e eventual ligação da cadeia polimérica ramificada em outra, recebe o nome de entrecruzamento ou reticulação. Como mostra a Figura 14.

Figura 14 - Formação de rede polimérica pela reticulação das cadeias



Fonte: Senna (2015).

As redes poliméricas da celulose com EDTA têm sido objeto de estudos em diversas áreas científicas, especialmente na engenharia de materiais e na biotecnologia. O EDTA, ácido etilendiamino tetra-acético, são compostos com capacidade de desestabilizar as ligações metálicas nas estruturas celulares, promovendo a liberação de íons de cálcio e permitindo a formação de redes celulares mais homogêneas.

Outras aplicadas as redes poliméricas da celulose em hidrogel com EDTA incluem a remoção de metais pesados, a produção de biomateriais na regeneração tecidual e a criação de sistemas de liberação controlada de fármacos, por exemplo. Essas pesquisas demonstram a versatilidade e potencialidade do uso de redes

poliméricas da celulose em hidrogel com EDTA em diversas áreas científicas (Scivittaro, 2012).

3.9 EDTA e o agente de entrecruzamento EDTAD

Uma das vantagens mais significativas do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é a sua disponibilidade comercial, particularmente na versão de sal dissódico. A estrutura aniônica, que pode formar uma ligação hexadentada, atinge o número de coordenação 6 no complexo metálico e produz quelatos de 5 ou 6 que são escolhidos pela estabilidade da ligação. Os efeitos dos complexos de EDTA são semelhantes, porém mudam dependendo da carga do cátion complexado. A alta estabilidade (K) na Tabela 2 demonstra a grande estabilidade de numerosos complexos de EDTA (Mendham et al., 2002). Esta estabilidade faz o EDTA ser utilizado como antídoto no tratamento de intoxicações induzidas por cátions metálicos tóxicos em humanos (Atkins, 2001).

Tabela 2 - Constante de estabilidade de complexos metálicos–EDTA

Cátions metálicos	Log (K)
Ca ²⁺	10,7
Cd ²⁺	16,6
Cu ²⁺	18,8
Mg ²⁺	8,7
Pb ²⁺	18,0

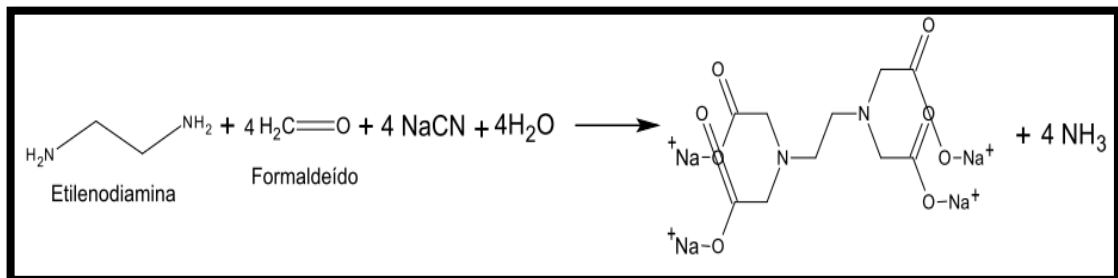
Fonte: Adaptado e modificado de Mendham et al. (2002)

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é uma substância química sintética conhecida por sua capacidade de sequestrar íons metálicos, largamente utilizada em diversos processos industriais, tais como no tratamento de água (eliminação da dureza), na indústria alimentícia e na fabricação de produtos farmacêuticos. E ainda, o EDTA é utilizado na área médica, onde tem a função de remover de metais pesados do organismo humano.

O EDTAD (etilenodiaminotetracético anidrido dicarboxílico), é produzido a partir do EDTA é muito utilizado como um agente de entrecruzamento em hidrogéis de celulose. Os hidrogéis de celulose entrecruzados com EDTAD apresentam maior

estabilidade em meio ácido e básico, além de uma maior resistência mecânica. O uso de EDTA representa uma opção econômica e ambientalmente sustentável, já que o composto é facilmente biodegradável e disponível no mercado a um baixo custo. O EDTA tetracético é produzido através da hidrólise ácida do EDTA tetrassódico. A Figura 15 representa a via de reação química usada na produção do EDTA tetrassódico.

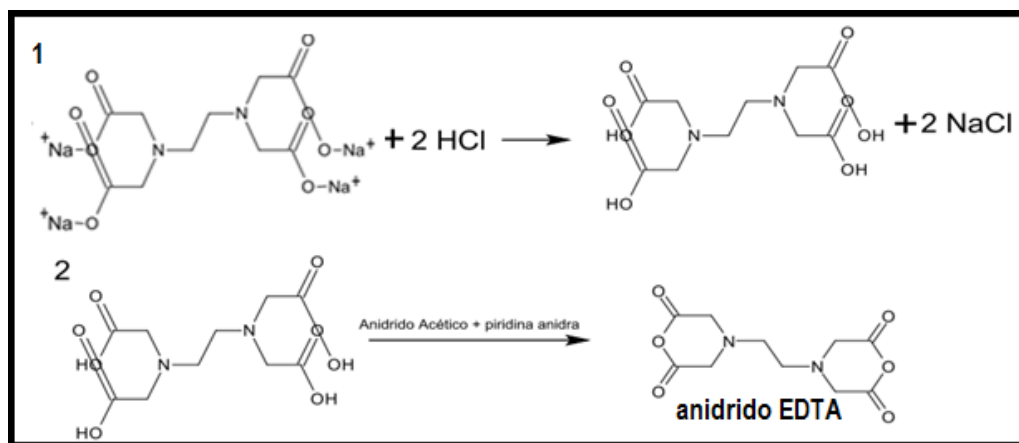
Figura 15 - Representação gráfica da reação de síntese do EDTA tetrassódico



Fonte: Senna, (2015).

A Figura 16 representa a protonação do grupo ácido carboxílico do EDTA para produzir EDTA ácido e a desidratação do EDTA ácido com anidrido acético e piridina na síntese do EDTAD.

Figura 16 - Esquema de síntese do EDTAD



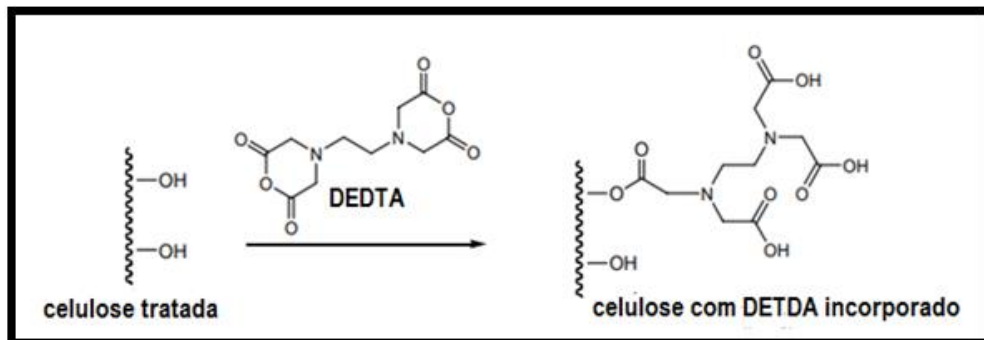
Fonte: Senna, (2015).

3.10 Esterificação da celulose com EDTAD

Antes da esterificação da celulose com EDTAD, o bagaço de cana deve ser tratado com solução de NaOH (mercerização), conforme descrito anteriormente.

Então, é realizada a modificação química usando-se dianidrido de EDTA, onde o EDTA é introduzido quimicamente na estrutura da celulose por meio da esterificação das funções álcool desses grupos fixos com dianidrido de EDTA, conforme mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Modificação da celulose com dianidrido de EDTA



Fonte: Karnitz Júnior (2007).

A alteração química, segundo O'Connell et al. (2008), pode ser usada como forma de modificar o caráter hidrofílico ou hidrofóbico, a elasticidade, a capacidade de absorção de água, bem como a troca iônica, a adsorção e resistência térmica e ao ataque microbiológico. Este tipo de modificação é apropriado para tornar funcionais as superfícies de materiais lignocelulósicos através da adição de grupos carboxílicos, seguida da introdução de funcionalidades aminas, melhorando assim o potencial quelante do novo biomaterial (Pereira et al., 2010). Quando grupos ácidos carboxílicos são neutralizados no bagaço de cana-de-açúcar modificado com EDTAD, formam-se grupos carboxilato, que geram cargas negativas em meio aquoso em pH aproximadamente neutro, enquanto grupos amina protonados resultam em cargas positivas (Senna, 2015).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental deste trabalho foi realizado nos laboratórios da UNESP de Sorocaba, Etec Rubens de Faria e Souza, além do auxílio da UFSCar (Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba), FATEC (Faculdade de Tecnologia de Sorocaba), PUC (Pontifícia Universidade Católica de Sorocaba) e FACENS (Faculdade de Engenharia de Sorocaba).

O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) utilizado neste projeto foi coletado durante a safra 2021-2022 na região geográfica de Boituva, São Paulo.

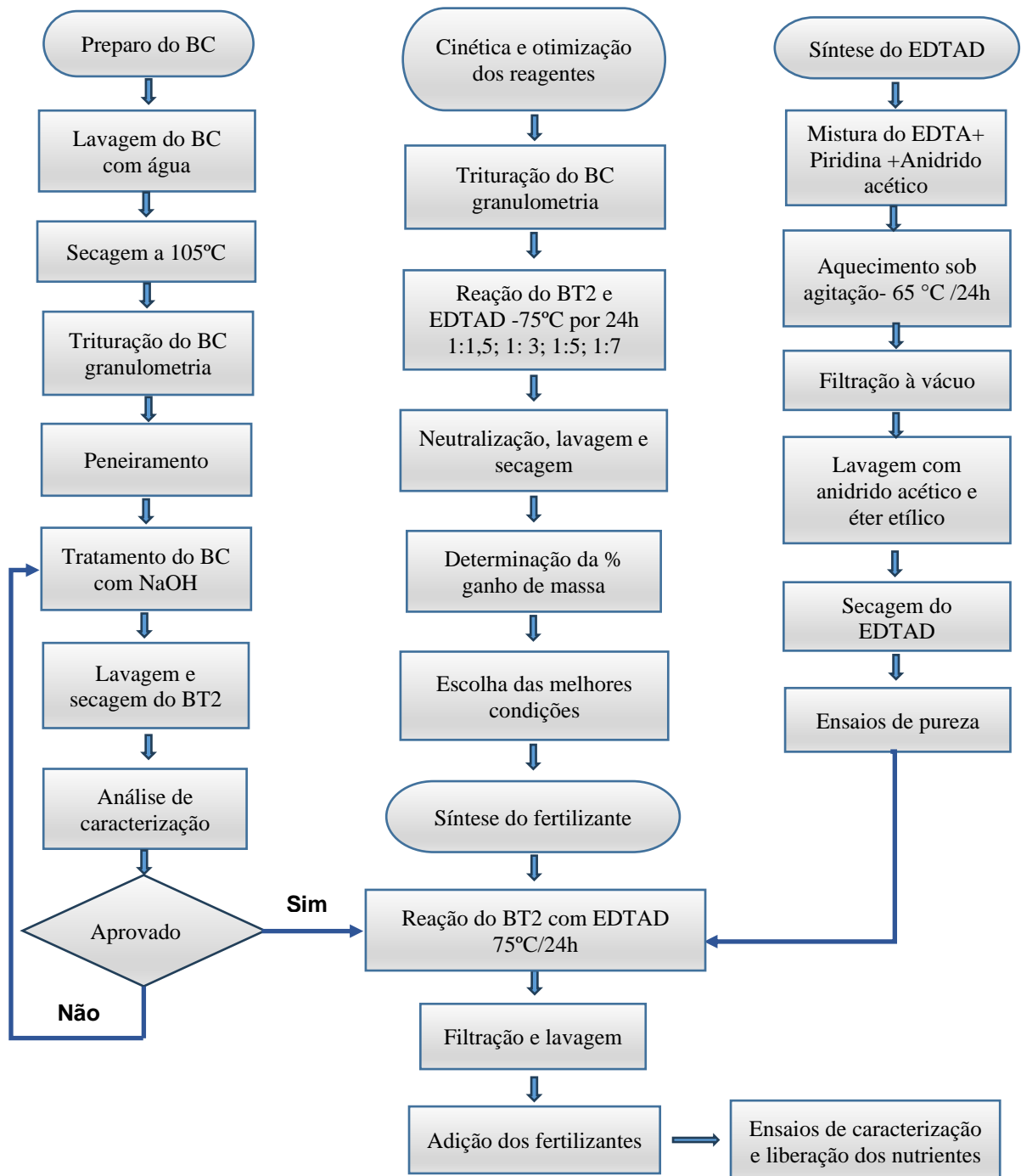
O hidróxido de sódio (NaOH) com 98% de pureza (Dinâmica®) foi utilizado na extração da celulose do bagaço de cana. Na síntese do composto fertilizante (celulose modificada, com anidrido EDTA e adição dos fertilizantes – CEDTA final) foram utilizados EDTA ácido P.A. (*Pro Analysis*) com 99,9% de pureza da Synth®, anidrido acético P.A. (99,8% de pureza) e piridina P.A. com 99,0% de pureza, fornecidos pela Emsure®. Dimetilformamida (DMF) P.A. com 99,8% de pureza, fornecido pela Ecibra®, catalisador trietilamina P.A. com 99,9% de pureza foi fornecido pela Hades Química® e éter etílico P.A., 99,8% de pureza fornecido pela Cinética®. Os reagentes utilizados na preparação das soluções contendo os nutrientes N, P, K foram: hidróxido de amônio P.A. (NH₄OH) com 27% de pureza fornecido pela Synth®, fosfato de amônio monobásico P.A. (NaH₂PO₄) com 99,5% de pureza e o cloreto de potássio (KCl) com pureza de 99,8% foram fornecidos pela Dinâmica®.

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento do projeto foram o desidratador de bandejas (Polidryer), agitador de peneiras malhas 48, 100, 250 e 270 (modelo AG24/144, Bronzinox), balança analítica Shimadzu (modelo AUY 220), agitador magnético Tecnal, (modelo Te-0851), evaporador rotativo Tecnal (modelo TE-211), bomba de vácuo Primatec (modelo 132), estufa de secagem Fanen (modelo 315/2), potenciômetro Tecnal (modelo TEC-2), difratometria de raios X Shimadzu (XDR-6100), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier Perkin Elmer (Frontier), microscópio eletrônico de varredura Hitachi (TM3000), termogravimetria TA Instruments (modelo Discovery TGA 55), calorimetria exploratória diferencial (DSC) - 2-00736.

Os métodos foram divididos em quatro etapas: na primeira tem-se o tratamento do bagaço de cana e a síntese do EDTAD, na segunda etapa foram

realizados os ensaios de cinética e otimização dos reagentes, na terceira etapa foram realizadas as sínteses do bagaço de cana com EDTAD e incorporação dos nutrientes e na quarta etapa, as análises de caracterização de materiais e análises de liberação dos nutrientes. O procedimento foi executado segundo a metodologia de Karnitz Júnior (2007), com adaptações. Na Figura 18 tem-se a representação esquemática das etapas realizadas.

Figura 18 - Fluxograma do desenvolvimento da parte experimental do projeto



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.1 Extração da celulose do bagaço de cana-de-açúcar

Na eliminação de impurezas constituídas por compostos inorgânicos e glúcidos solúveis em água quente, o bagaço de cana-de-açúcar foi lavado três vezes com água corrente e depois água destilada aquecida a 60 °C. A seguir, foi seco em desidratador (60 °C) por 24 horas e pulverizado no moinho de facas giratório na quebra das fibras e a medula antes de passar por peneiras de malhas 48, 100, 250, 270 e 325. Para esse trabalho, foram utilizadas as frações que ficaram retidas na peneira com malha 270. Essa fração foi denominada bagaço de cana padronizado (BCp).

Na extração da celulose do bagaço de cana, em erlenmeyer de 1L foram adicionados 30 g de BCp e 1,5L de solução aquosa de NaOH 20%. A mistura foi mantida sob agitação constante por 16 horas à 25 °C. A mistura foi filtrada através de tecido fino de náilon e as partículas resultantes (denominadas BCT) foram lavadas com água destilada até que o pH do filtrado estivesse em torno de 7, seguido de etanol 96% e acetona. A mistura foi filtrada em filtro de nylon malha 270 e os sólidos obtidos, foram lavados com água destilada até o pH do filtrado ficar próximo de 7 e com porções de etanol 96% e acetona. Esse tratamento foi realizado em cinco porções de BCp na obtenção de quantidade suficiente de amostras para os próximos procedimentos. O procedimento de tratamento com o NaOH foi repetido nas amostras de BCT, obtendo assim o bagaço tratado duas vezes, denominado BCT2. As amostras BCT2 foram secas em estufa a 90°C por uma hora e armazenadas em dessecador. Posteriormente, efetuou-se análises por FTIR, DRX, MEV e TGA. O ensaio de porcentagem de perda de massa, calculado através da Equação 1.

$$\%PM = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde, a % PM é a porcentagem de perda de massa da reação, m_f é a massa de BCT2 seco (g) e m_i é a massa de BCp (g).

Os resíduos de solução de NaOH utilizados nos tratamentos 1 e 2 da celulose foram diluídos e filtrados, para a eliminação do resíduo orgânicos (celulose,

hemicelulose e lignina), por meio de ultra filtração. Estas soluções puderam ser reutilizadas nos processos de tratamento subsequentes, após correção de suas concentrações para 20%.

4.2 Síntese de EDTAD

Um frasco de 1000 mL do evaporador rotativo, equipado com um condensador valvulado e aquecido em banho-maria de óleo controlado digitalmente foi utilizado na síntese de EDTAD. No frasco foram transferidos 310 mL de piridina anidra e 240 mL de anidrido acético e 180 g de EDTA ácido, previamente seco a 105 °C por 2 horas. Durante 24 horas, a mistura foi agitada a 65°C. O sólido resultante foi filtrado a vácuo antes de ser lavado com anidrido acético e éter etílico. O dianidrido produzido foi seco a vácuo e armazenado em dessecador (Karnitz Júnior, 2007).

4.3 Estudos cinéticos na modificação do BCT2

A escolha do melhor tempo de reação e melhor proporção, entre os reagentes utilizados, na modificação química do BCT2 foram realizados através de ensaios de cinética da reação e de equivalentes de proporções, em massa do EDTAD. As amostras de BCT2 modificadas foram denominadas de CEDTA.

4.3.1 Determinação da cinética de reação do BCT2 com EDTAD

Na determinação do tempo de reação foram realizados ensaios nos intervalos de 12, 24, 36 e 48h. Nos ensaios foram adicionados em balões de boca esmerilhada de 250 mL, 500mg de BCT2 seca, 35mL de DMF e 2500 mg do EDTAD. Cada mistura foi agitada a 75°C, em banho de óleo, nos intervalos de tempo pré-determinados. Após reagir com EDTAD (CEDTA), as amostras de BCT2 foram filtradas a vácuo e lavadas com DMF, água destilada, solução saturada de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), água destilada e etanol 96%. O CEDTA foi seco por 1 hora a 100 °C e resfriado em dessecador. A análise gravimétrica foi utilizada na

determinação do ganho de massa de cada amostra, calculando as massas das amostras secas antes e depois da reação e aplicando a fórmula da Equação 2.

$$\%GM = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \cdot 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde, %GM é a porcentagem de ganho de massa da reação, m_f é a massa seca (g) de CEDTA; e m_i é a massa seca (g) de BCT2.

4.3.2 Otimização da proporção entre os reagentes

No ensaio de otimização da proporção entre os reagentes, que tem por objetivo definir a proporção mínima na obtenção do maior ganho de massa na reação, foi fixado o tempo de 24h, o melhor tempo obtido na cinética, variando as proporções dos reagentes em relação a quantidade em massa do BTC2. Assim, neste ensaio foram adicionados 500 mg de BCT2 seco em balões de fundo redondo e em cada balão, foram adicionados, respectivamente, 750 mg, 1500 mg e 2500 mg, 3500 mg (1,5; 3,0; 5,0 e 7,0 de proporção em massa) do EDTAD e (10,5; 21,0; 35,0 e 49,0 mL) de DMF, respectivamente. Cada mistura foi agitada a 75°C no banho de óleo, por 24h. As amostras de BCT2 reagidas com o EDTAD (CEDTA) foram filtradas a vácuo e lavadas com DMF, água destilada, solução saturada de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), água destilada e por fim, etanol 96%. Na análise do ganho de massa nas amostras obtidas foi determinada massa das amostras secas antes e depois da reação e utilizando-se da Equação 2.

4.4 Síntese do CEDTA com a incorporação de nutrientes NPK

Após os cálculos de ganho de massa foram definidos o tempo de 24h de reação e a proporção de 500 mg de BCT2, 1500 mg de EDTAD e 21 mL de DMF na síntese do CEDTA final. Foram preparadas três amostras do CEDTA a incorporação do nutriente (N, P e K) em cada uma delas. Portanto, cada um de três balões de fundo redondo de 500 mL, receberam 5,0 g de BCT2, 15 g de EDTAD e 210 mL de DMF, a mistura foi agitada por 24 h a 75°C e após reação foram filtradas a vácuo, lavadas com DMF e água destilada. Na incorporação dos nutrientes uma amostra foi imersa na solução de hidróxido de amônio 129,63 g L⁻¹ (6,66% de NH₄⁺), a outra

amostra foi imersa na solução de cloreto de potássio (KCl) $95,31\text{g L}^{-1}$ (5% de K^+) e a última imersa em solução de dihidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4) 120g L^{-1} (9,7% de $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$), por 12h e então foram filtradas, lavadas com água destilada e etanol 96%, secas por 12h em dessecador e pesadas. Com os dados obtidos calculou-se a porcentagem de ganho de massa através da Equação 2. Foram realizadas análises de caracterização e liberação de nutrientes nestas amostras.

4.5 Caracterização de amostra

Foram realizadas a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X, análises térmicas (TG e DSC), nas amostras de BCp, BCT2 e CEDTA com os nutrientes N, P e K. Os dados gerados nessas técnicas foram tratados com auxílio do *software* OriginPro 2018 (9.5.1.195, OriginLab Corporation, USA), onde foram plotados os gráficos. Já no controle de processo da síntese do EDTAD foi realizada análise de pureza por titulação.

4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A morfologia dos materiais foi avaliada por meio de análise de MEV de alto vácuo, no equipamento da Hitachi, modelo TM3000 localizado no laboratório de Materiais Lignocelulósicos, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar, campus Sorocaba). A técnica consiste em incidir um feixe fino de elétrons de alta energia, na superfície da amostra ocorrendo uma interação com os átomos da amostra, produzindo vários sinais que são traduzidos em informações sobre a superfície onde foram refletidos (Duarte et al., 2003). As amostras foram colocadas em um recipiente de alumínio, com fita adesiva de carbono dupla face e submetidas a uma aceleração de 15 kV.

4.5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A técnica foi utilizada na verificação dos grupos funcionais, presentes na superfície dos materiais e as possíveis interações entre eles (FERNANDES, 2016).

Os materiais foram combinados com brometo de potássio (KBr), misturados e compactados em pastilhas e analisados pelo método infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram criados combinando 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . O estudo foi realizado em parceria com a FATEC Sorocaba.

4.5.3 Análise por difratometria de raios X

A difratometria de raios X baseia-se no espalhamento de radiação eletromagnética, provocado pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos, que compõe a amostra. Nessa análise foi possível determinar as estruturas cristalinas e amorfas do material. Os difratogramas obtidos podem ser interpretados com base em um banco de dados do equipamento e reportados na literatura. Como o conjunto de reflexões são únicos para cada substância cristalina, torna-se possível a identificação da substância pela análise desses difratogramas (MAIA, 2007).

Em um porta amostras de ferro com sulco cilíndrico em condições de platô, as amostras foram submetidas a uma radiação em tubo de raios X de cobre a 40 kV e 30 mA, com velocidade de 2° por minuto, na variação de 5 a 65° (2θ). Essa análise foi realizada na UFSCar, campus Sorocaba.

4.5.4 Análise termogravimétrica (TG)

Esse ensaio foi realizado na PUC Sorocaba. Em torno 10 mg de amostras foram colocados em um recipiente de platina e transportadas ao equipamento de análise térmica. As amostras foram aquecidas até 700 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} , fluxo de gás nitrogênio de 100 mL min^{-1} .

4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) avalia as transições térmicas dos materiais, através das alterações ocorridas na amostra em estudo, comparada com uma amostra de referência, termicamente inerte na faixa de temperatura utilizada. A

temperatura das amostras é aumentada de acordo com uma taxa programada e então, registra-se o fluxo de calor necessário ao aquecimento da amostra e da referência a cada temperatura. O termograma obtido pela análise pode conter informações sobre ponto de fusão e temperatura de transição vítrea do material (Pacheco, 2016).

Esse ensaio foi realizado na FATEC de Sorocaba. Foram analisadas amostras de BCp, BCT2, CEDTA_{NPK}, estas colocadas em um porta-amostras fechado de alumínio e levadas ao aparelho analítico, onde foram expostas a uma faixa de temperatura de 25 a 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e vazão de gás nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

4.5.6 Determinação da pureza do EDTAD

Foi utilizada a retro-titulação em busca da porcentagem de pureza do EDTAD. Em um erlenmeyer de 250 mL foram introduzidos 0,5g de EDTAD e 40 mL de NaOH 0,5M e agitados até completa solubilização. Em seguida, adicionadas 4 a 5 gotas de fenolftaleína (1%). A bureta de 50 mL foi preenchida com solução de HCl 0,5 M. Procedeu-se a titulação com o HCl sobre a mistura até ficar com uma coloração levemente rosada (SENNA, 2015). As Equações 3 e 4 foram utilizadas no cálculo do grau de pureza do EDTAD.

$$\%EDTAD = \frac{(V1 \times M_{NaOH}) - (V2 \times M_{HCl})}{n_{EDTAD} \times 4} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

$$n_{EDTAD} = \frac{m}{MM_{EDTAD}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde, V1-Volume utilizado de NaOH (L); M_{NaOH}- concentração molar de NaOH (mol L⁻¹); V2 - média do volume de HCl gasto nas titulações (L); M_{HCl} - concentração molar de HCl (mol L⁻¹); m - média das massas de EDTAD utilizado (g); MM EDTAD – molaridade do EDTAD (g mol⁻¹).

4.5.7 Quantificação de NPK em amostras de CEDTA

As análises dos nutrientes no composto final (CEDTA_{NPK}) foram realizadas de acordo com o Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizante e Corretivos 2017- ISBN (IN 037 2017 DO MAPA). A concentração de fósforo foi determinada por espectrofotometria e na análise de nitrogênio, utilizou-se do método Kjeldhal e o potássio foi analisado por fotometria de chama.

Na extração de fósforo e potássio foram colocados 10 cm³ de amostra em erlenmeyer (125 mL) foram adicionados 100 ml de solução extratora duplo-ácida Mehlich 1 (HCl 0,05 M + H₂SO₄ 0,0125M), as amostras foram submetidas ao agitador magnético por 5 minutos, seguido do repouso por 16 horas (Silva, 2009).

A determinação de fósforo foi realizada em tubos de ensaio 5 mL de cada extrato previamente preparados e 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio, as amostras foram agitadas e ficaram em repouso durante 1 hora, no desenvolvimento de cor. As amostras foram analisadas através da espectrofotometria na região do visível, no comprimento de onda de 660 nm.

O potássio foi determinado através da fotometria de chama, com extrato previamente preparado na determinação de fósforo. O extrato foi inserido no fotômetro de chama previamente calibrado e determinada a concentração de potássio no extrato (Silva, 2009). As concentrações de potássio e fósforo foram obtidas através das curvas de calibração, que foram construídas com soluções padrões de K⁺ (faixa de concentração de 10 a 100 mg L⁻¹) e H₂PO₄⁻ (faixa de concentração de 1 a 10 mg L⁻¹).

Na determinação de nitrogênio foram pesados 100 mg de amostra, em papel manteiga, transferidos ao tubo digestor, adicionados 5 mL de água destilada, 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL de solução de H₂SO₄ – K₂SO₄. O bloco digestor, previamente ajustado no teste de 5 minutos foi, então, ligado. Quando a fervura começou, baixou-se o aquecimento e programou o digestor, para teste de digestão de 10 minutos. Após adição de 1,0 g de CuSO₄.5H₂O e mais 15 g de K₂SO₄, a mistura foi fervida até ocorrer a digestão completa (+/- 400 °C).

Na destilação do nitrogênio, acoplou-se o tubo no destilador de nitrogênio e adicionou-se 10 mL de solução de NaOH a 45%. Ligou-se o aquecimento e recolhidos 100 mL do destilado em um erlenmeyer contendo 25 mL de ácido bórico e três gotas de indicador misto, vermelho de metila e verde de bromocresol. Titulou-se o destilado com solução 0,02 mol L⁻¹ até viragem do indicador a cor laranja, cor inicial do ácido bórico com indicador, sem receber destilado.

4.5.8 Preparação de amostra de solo

Nos experimentos de liberação e lixiviação de NPK foram coletadas 10 amostras de solo, em 20 cm de profundidade, nas dependências da ETEC Rubens de Faria e Souza, Sorocaba. As amostras foram homogeneizadas, espalhadas sobre folha de papel *craft*, com catação manual de fragmentos de rocha, já os torrões que ainda permaneceram, foram pulverizados. As amostras de solo foram secas em bandejas a 40°C, com circulação de ar até atingir massa constante. As amostras foram peneiradas em malha com abertura de 1,19 mm, posterior à cominuição em almofariz. A parcela final do solo foi denominada de terra fina seca ao ar - TFSA (Silva, 2009). A TFSA foi caracterizada através das análises de pH e macronutrientes NPK.

4.5.9 Ensaios de liberação controlada de fertilizante NPK em solo

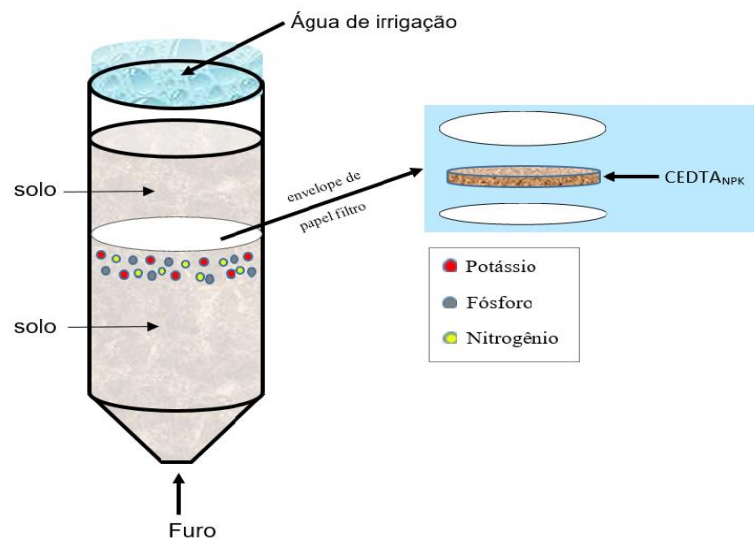
Ao estudar o desempenho na liberação controlada de fertilizantes em solo do $CEDTA_{NPK}$ foram realizados três ensaios, descritos a seguir: 1) foram colocados 50 cm³ de TFSA em tubo de teste, sobrepostos por um envelope de papel filtro contendo 1,000 g de amostra de $CEDTA_{NPK}$, com diâmetro igual do tubo cilíndrico, para não misturar com a terra. A seguir, foi adicionado mais uma camada de 10 cm³ de TFSA sobre o envelope (Figura 19); 2) cinco destes tubos pré-preparados foram irrigados por 30 dias com água, suficiente na manutenção da umidade a 40%, condição esta utilizada na maioria das culturas e controlada por peso, na análise do comportamento na liberação lenta dos nutrientes NPK no solo; 3) no estudo do efeito de liberação e capacidade de lixiviação, foi usado o mesmo dispositivo. Nestes ensaios, foram preparados oito tubos. Em quatro tubos foram adicionados 50 cm³ de TFSA e 1,0000 g de amostra $CEDTA_{NPK}$ em cada tubo e nos outros quatro 50 cm³ de TFSA e 1 g de fertilizante comercial NPK 4-14-8. Ao final, todos os tubos foram sobrepostos por mais 10 cm³ de TFSA.

Ao controlar e quantificar a irrigação do solo, calculou-se o volume de água equivalente a mm m⁻², uma vez que 1 mm é o volume de água suficiente, para cobrir uma superfície de 1 m² com 1 mm de altura, pode-se considerar que, $V = 0,1 \text{ cm} \times$

100 cm x 100 cm = 1000 cm³ de água (1L). Sendo assim, 1 mm de irrigação m⁻² equivale a 1000 mL de água em uma área de 1 m². A área do diâmetro do tubo de teste foi de 6,02 cm², desta forma, o volume proporcional equivalente 1 mm de irrigação/m² foi 0,60 mL de água. Em cada tubo, foi utilizado bureta na medição do volume e controle da liberação de água de irrigação.

Pelos tubos de teste, passou-se o volume de 120, 150, 180 e 210 mL de água deionizada de uma só vez, proporcional a 100, 125, 150 e 180 mm/m², e foram coletados volumes de água que passaram por todo o sistema (água com íons de NH₄⁺, H₂PO₄⁻ e K⁺), submetidos ao estudo do processo de lixiviação e análises. O tubo de teste, com fundo afunilado, serviu para evitar a formação de caminho preferencial e criação de bolhas de ar, na amostra de solo, sem comprometer a uniformidade da distribuição dos nutrientes (Senna et al., 2015). Nas análises da concentração de íons NH₄⁺, H₂PO₄⁻ e K⁺ liberadas no solo e na água foram utilizados os métodos descritos na seção terciária 4.5.7.

Figura 19 - Esquema do sistema utilizado no ensaio de liberação controlada e lixiviação de nutrientes NPK



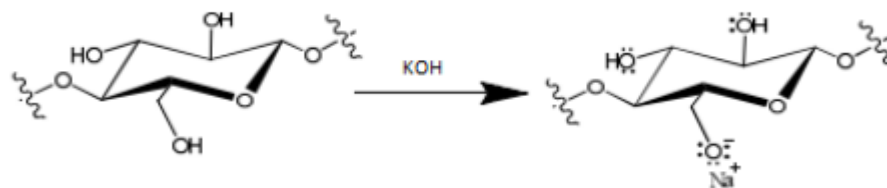
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 BCp posterior ao tratamento com NaOH

O processo de purificação do bagaço de cana-de-açúcar envolveu o uso de tratamento alcalino de hidróxido de sódio, chamado de mercerização. Nesse processo ocorre a desprotonação de grupos hidroxila fazendo com que os oxigênios adquiram carga negativa, atraindo os íons sódio (Na^+) provenientes do NaOH (Figura 20). As ligações de hidrogênio entre as fibras celulósicas são enfraquecidas ao longo do procedimento, diminuindo a cristalinidade da celulose e tornando a fibra celulósica mais acessível, nos processos subsequentes de esterificação (Ambjörnsson, 2013).

Figura 20 - Equação química do tratamento alcalino da celulose



Fonte: Adaptado de Sousa (2016).

Com as fibras expostas, a solução alcalina tem maior ação, degradando a hemicelulose e reduzindo o teor de lignina (Talebnia et al., 2010), obtendo-se assim, celulose mais pura. Além disso, o tratamento aumenta a porosidade e a área superficial do material (Kumar et al., 2009; Castro; Pereira Junior, 2010). Na Tabela 3 são demonstrados os valores de perda de massa, ocorrido no tratamento do BCp para obtenção do BCT2.

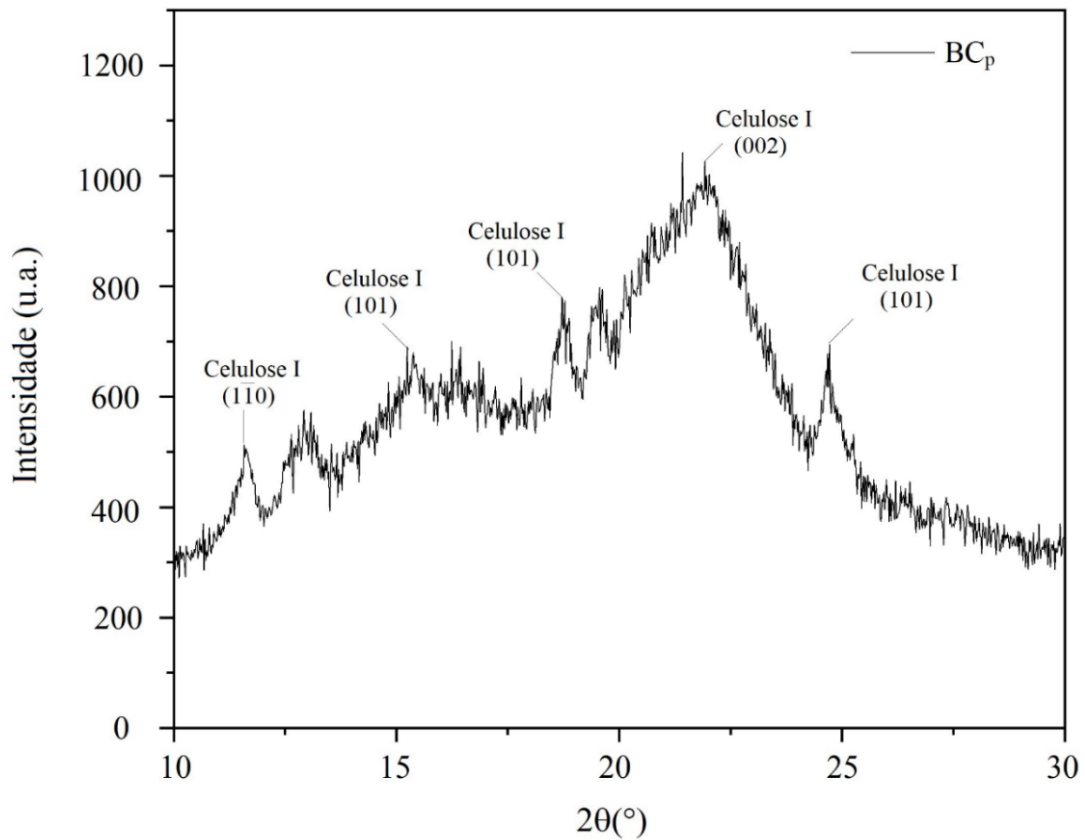
Tabela 3 - Perda de massa do bagaço de cana posterior ao tratamento com NaOH

Repetições	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda (%)
1	30,00	11,5103	61,63
2	30,00	11,8265	60,58
3	30,00	11,3998	62,00
4	30,00	11,7404	60,87
5	30,00	11,8153	60,62
Média:	61,14	Desvio Padrão:	0,64

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

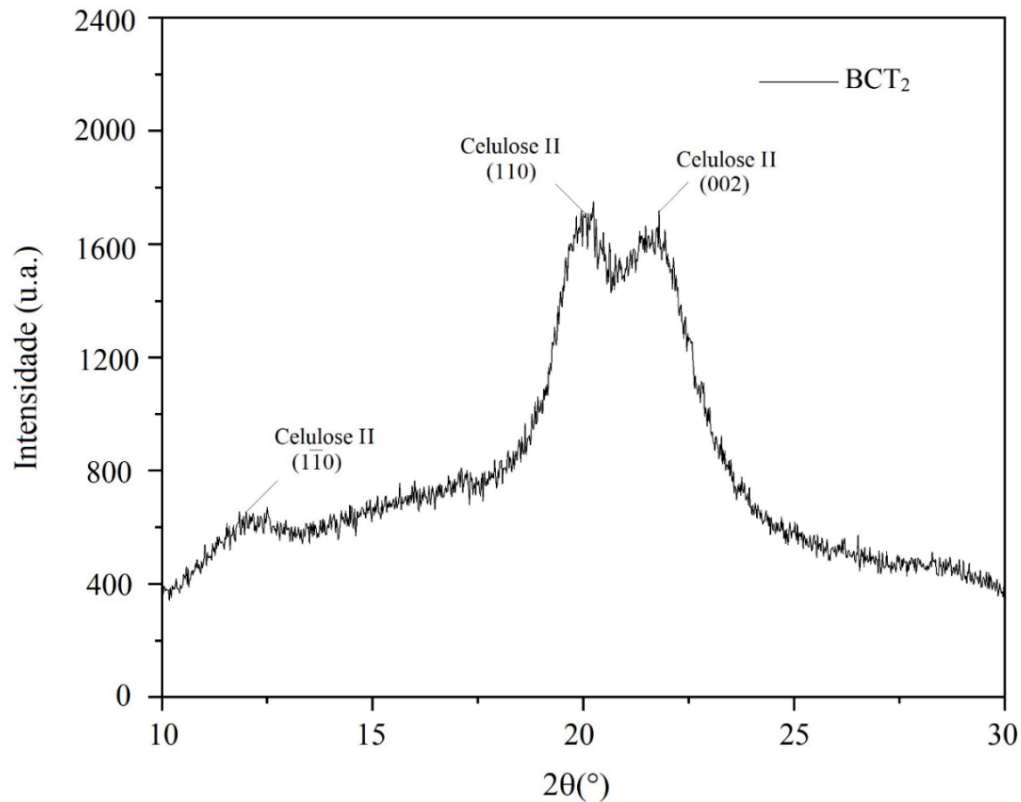
Segundo Silva et al. (2007), a biomassa da cana-de-açúcar compreende de 26,6 a 54,3% de celulose, sendo consistente com os dados de perda de massa, encontrados na amostra tratada, que continha cerca de 36% de celulose pura. O tratamento por NaOH também solubiliza uma parte da celulose e outros compostos. De acordo com Kim et al. (2006), a celulose possui formas alotrópicas que apresentam vários graus de cristalinidade, a celulose *in natura* é denominada Celulose I e a mercerização da celulose nativa produz a celulose II. Essas formas alotrópicas e outras modificações ocorridas durante a mercerização, foram identificadas pela técnica de difratometria de raios X, conforme as Figuras 21 e 22.

Figura 21 - Difratoograma do bagaço de cana-de-açúcar (BCp)



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As fibras do BC são formadas por uma fase amorfa de lignina, com fibrilas de celulose, por meio da hemicelulose. A celulose é semicristalina, com fases amorfas e cristalinas. Na celulose natural predomina a fase cristalina tipo I (Figura 21), através das reflexões mais intensas correspondentes ao plano cristalino (002) com ângulo aproximado de $22,4^\circ$ e plano (101) com ângulo de $15,5^\circ$, $17,5^\circ$ e $23,9^\circ$ (Lazarinni, 2019). No difratograma do bagaço de cana, tem-se regiões cristalinas referentes a celulose tipo I e amorfas, referentes a celulose tipo II.

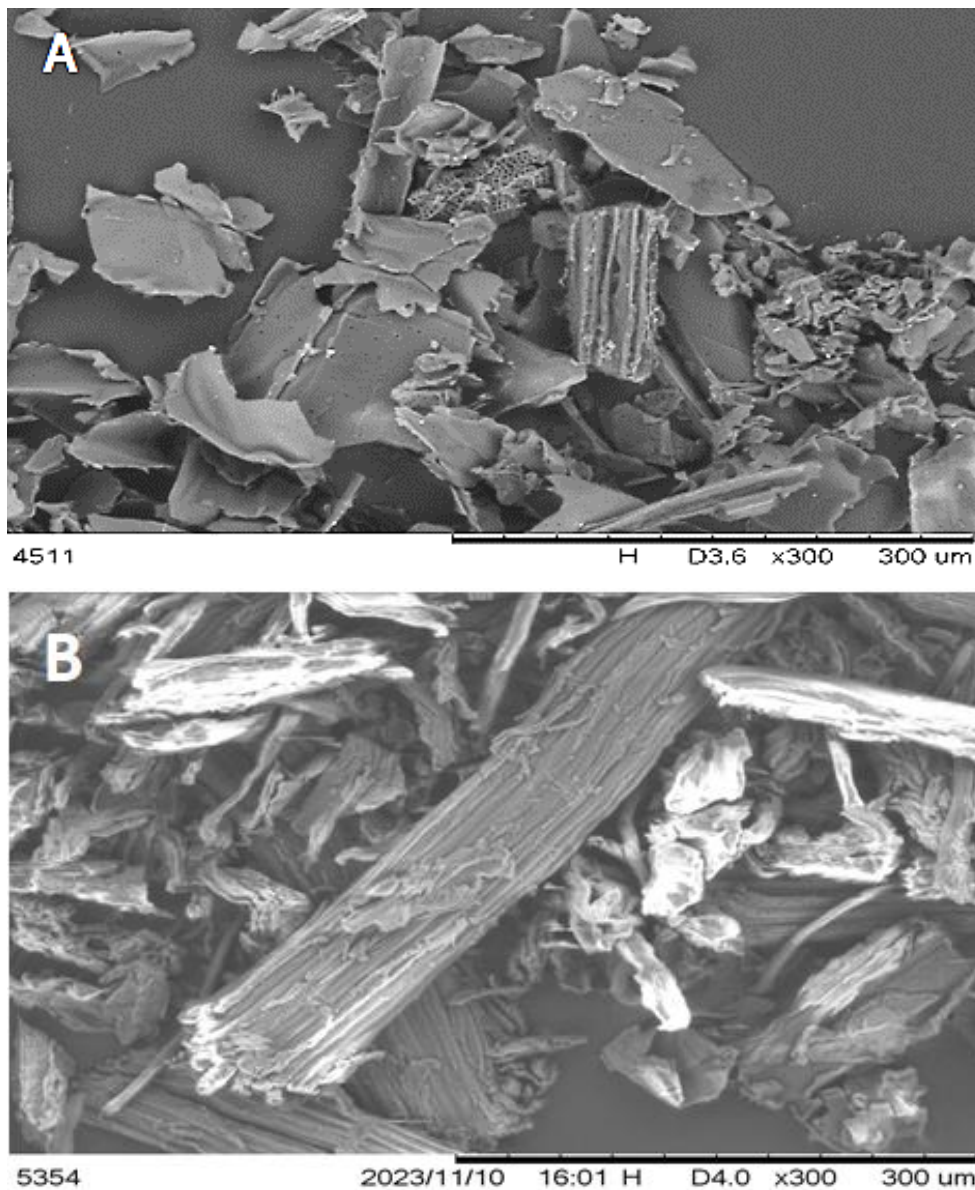
Figura 22 - Difratoograma do bagaço de cana mercerizado (BCT₂)

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A mercerização favorece um aumento no teor de celulose, uma vez que remove, parcialmente, a lignina e hemicelulose da superfície da fibra, porém também promove a transformação da celulose I em II, como pode ser observado na Figura 22. O difratograma revela características de regiões amorfas da fibra, confirmando que a mercerização provocou a diminuição da cristalinidade da fibra destacado também por Kim et al. (2006) e Karnitz Júnior (2007).

A superfície do BC e BCT₂ também foram analisados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e as eletromicrografias podem ser vistas na Figura 23.

Figura 23 - Eletromicrografia do BCp (A) e do BCT2 (B)

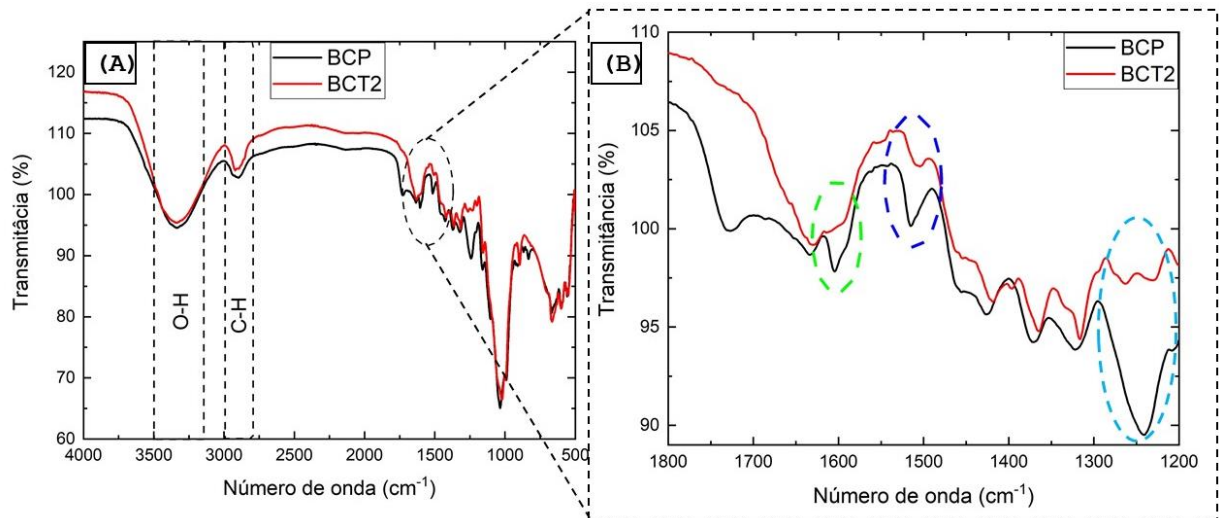


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Observa-se na Figura 23 que a superfície do BCp é mais lisa e uniforme, com superfície fibrilar mais definida. Após tratamento alcalino (BCT2), na imagem B ocorre modificações morfológicas, evidenciadas pelo desfibrilamento, ou seja, pelo rompimento das fibrilas em razão da remoção de lignina e hemicelulose, que são responsáveis, pela sustentação das fibras da celulose, como citado por Alves (2015). Verifica-se, portanto, que as fibras da celulose estão mais desordenadas e com maiores frestas entre elas, comprovando que o tratamento alcalino, enfraquece as ligações de hidrogênio entre as fibras celulósicas, diminuindo sua cristalinidade,

deixando as fibras mais volumosas, conforme citado por Ambjörnsson (2013) e corroborando com os difratogramas de raios X, onde observou-se a diminuição da cristalinidade e a predominância de fases amorfas. Na avaliação das ligações químicas presentes no BCp e BCT2 foi utilizada a técnica de FTIR, onde os espectrogramas podem ser observados na Figura 24.

Figura 24 - Espectrograma de FTIR do BCp e BCT2 (A) espectrogramas completos do BCp e BCT2, (B) destaque na região entre 1200 e 1800 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Observa-se no espectro do BCp e BCT2 (Figura 24A), bandas características da celulose, hemicelulose e lignina. Bandas próximas ao número de ondas 3300 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações de hidrogênio, existentes entre a molécula de glicose e uma possível umidade do ambiente. De acordo com Gonzaga (2014), a presença dessa banda refere-se à vibração axial da hidroxila (-OH). Lima (2014) cita em seus estudos, que os números de onda entre $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$, referem-se ao grupo hidroxila localizado no carbono 2, 3 e 6 da glicose (monômero da celulose). Gonzaga (2014), cita também que a banda de 2912 cm^{-1} são características das ligações C-H dos hidrocarbonetos saturados da celulose e hemicelulose. A presença de celulose também pode ser identificada pela banda de 1429 cm^{-1} e a hemicelulose, pelas bandas presentes em 1245 e 1735 cm^{-1} (CHAITANYA, 2017). Segundo vários autores as bandas correspondentes aos números de onda próximos a 1500 cm^{-1} (vibração do anel aromático) e a 1600 cm^{-1} (vibração do anel aromático e carbonilas, C=O), são características da presença de lignina (JESUS, 2018).

De acordo com Jia et al. (2022), as bandas em 1728 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} e 1604 cm^{-1} são bandas características de grupos carboxílicos. Após o tratamento, essas bandas combinaram-se em única banda centrada em 1630 cm^{-1} . Isto pode indicar a diminuição na variedade de grupos carboxílicos presentes no material (Reddy et al., 2023), gerando uma estrutura mais homogênea. A redução na intensidade das bandas em 1241 cm^{-1} e 1515 cm^{-1} indicam mudanças estruturais no bagaço de cana tratado (Srisasiwimon et al., 2018).

A banda 833 cm^{-1} corresponde à deformação angular fora do plano em C-H que é característica de unidades aromáticas *p*-hidroxifenil (H) da lignina. A diminuição na intensidade de absorção desta banda, indica a remoção de unidades H da estrutura do bagaço de cana após o tratamento alcalino. A diminuição dessa banda de absorção em materiais lignocelulósicos degradados foi observada por outros autores (Sharma et al., 2020; Jia et al., 2022).

5.2 Caracterização do EDTAD

Na obtenção do EDTA dianidrido (EDTAD) foi necessário determinar a pureza do produto sintetizado, através da técnica de retrotitulação, que consiste na adição de NaOH de concentração conhecida com o dianidrido, sobrando excesso de NaOH que é titulado com solução de HCl. No cálculo da % de EDTAD foi utilizada a Equação 3 e 4 citadas na seção 4.5.7. A análise foi efetuada em triplicata e a média dos resultados foi de 96,59%, considerada satisfatória, indicando que a síntese teve taxa de rendimento de reação elevada e completa, sendo importante na segurança nos resultados das próximas etapas de processo. Na Tabela 4 estão dispostos os dados, resultados e desvio padrão da análise. As ligações químicas formadas na síntese do anidrido do EDTA, foram verificadas através da análise de FTIR, cujo espectro pode ser observado na Figura 25.

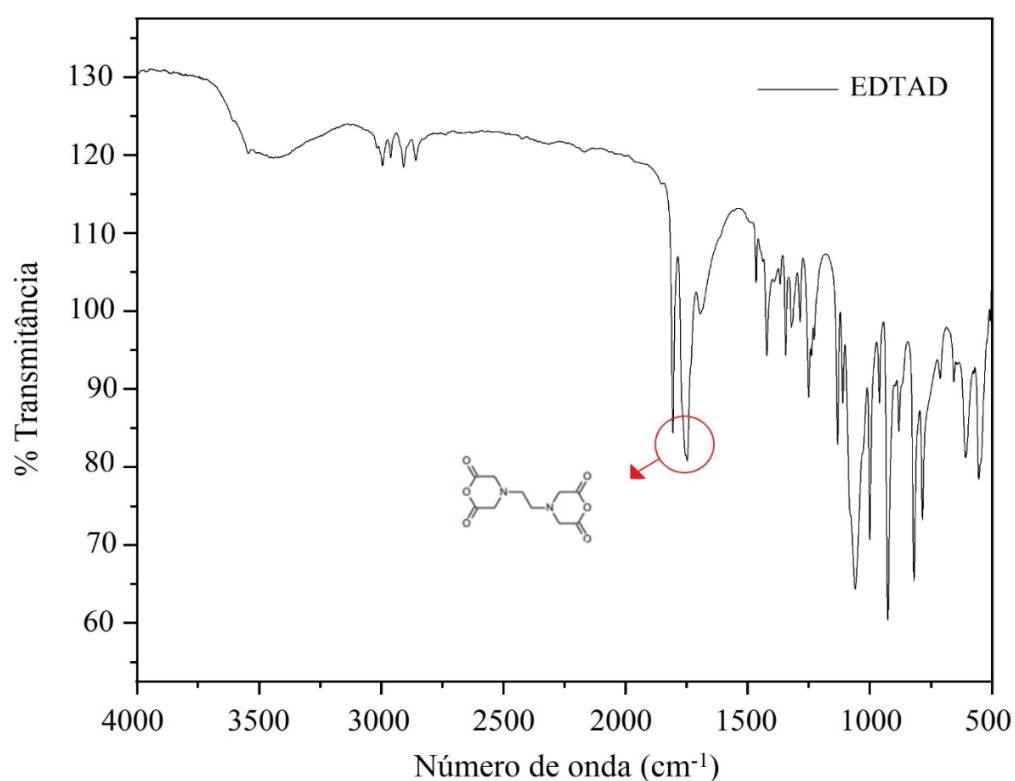
Tabela 4 - Dados e resultados da análise de pureza do EDTAD

Amostras	Massa EDTAD (g)	V HCl (L)	Pureza (%)
1	0,5059	24,7	96,78
2	0,5092	24,7	96,15
3	0,5022	24,8	96,85

Média = 96,59
Desvio Padrão = 0,39

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 25 - Espectrograma de FTIR do EDTAD



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Observa-se no espectro, em torno de 1823 cm^{-1} a banda de estiramento assimétrico própria dos grupos carbonila do anidrido de ácido carboxílico e a banda de estiramento simétrico dos grupos carbonilo a 1785 cm^{-1} , demonstram a presença de EDTAD (Silverstein et al., 2005). A banda em torno de $3458\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$ é

característica do estiramento de grupos OH, que é proveniente do EDTA ácido que não reagiu contribuindo na diminuição da pureza do produto sintetizado. A Tabela 5 apresenta as bandas encontradas no espectro da EDTAD e suas correspondentes atribuições (Silverstein et al., 2005).

Tabela 5 - Bandas presentes no espectro do EDTAD e suas atribuições

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuições
3458	Vibração de estiramento de grupos –OH
3000-2873	Vibração de estiramento de C-H
1823	Vibração de estiramento assimétrico de carbonila de anidrido de ácido carboxílico
1785	Vibração de estiramento simétrico de carbonila de anidrido de ácido carboxílico
1430	Vibração de estiramento de C-C
1257	Vibração de estiramento de C-N de amina terciária
1084 a 608	Vibração de estiramento de C-O

Fonte: Silverstein et al. (2005).

5.3 Cinética e otimização de reagentes na síntese do CEDTA

Esses ensaios foram realizados com a finalidade de obter os melhores parâmetros na reação de esterificação entre o BCT2 e o EDTAD. Nesses ensaios foram testados o melhor tempo de reação e a melhor proporção entre os reagentes e a escolha do melhor método, baseou-se no melhor resultado de ganho de massa após a reação. Na Tabela 6 estão disponíveis os resultados obtidos nos dois parâmetros testados.

Tabela 6 - Porcentagem de ganho de massa em relação a cinética e a otimização dos reagentes

Tempo de reação (h)	12	24	36	48
% ganho de massa	20,00	32,50	32,55	25,86
Proporção dos reagentes	1:1,5	1:3	1:5	1:7
% de ganho de massa	22,30	35,87	35,15	34,62

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

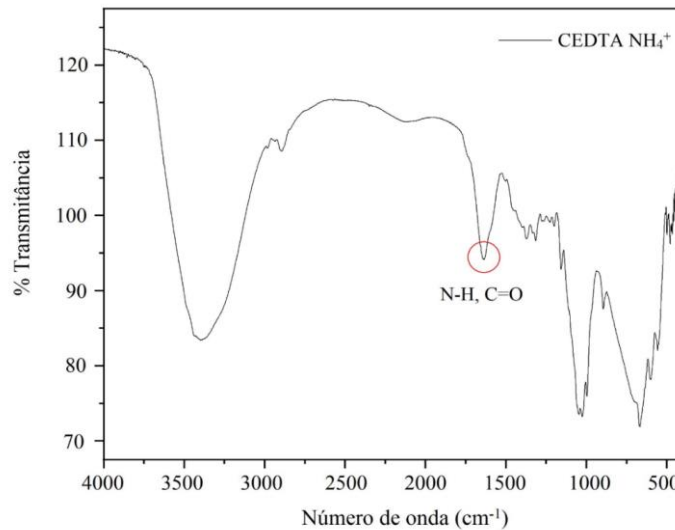
De acordo com os dados obtidos o ganho de massa entre 24 e 36h não teve diferença significativa, assim tem-se de forma vantajosa a escolha do tempo de 24 horas de reação. Quanto à otimização dos reagentes a proporção 1 parte de celulose para 3 de EDTAD foi a que resultou um maior ganho de massa, portanto, na produção do CEDTA foi utilizado 3 equivalentes em massa de EDTAD, em relação ao BCT2 com reação de 24h.

Após ensaios de cinética e otimização dos reagentes, três amostras de 5g de BCT2 foram esterificadas com o EDTAD e então inserido o NH_4^+ na primeira amostra, o H_2PO_4^- na segunda e K^+ na terceira, obtendo-se assim o CEDTA_N , CEDTA_P , CEDTA_K , com ganho de massa de 31, 26 e 85%, respectivamente. O valor mais alto encontrado na % de ganho de massa do CEDTA_K , pode ser atribuído à absorção de umidade após secagem.

5.4 FTIR das amostras de CEDTA com fertilizante

Os espectros de FTIR da amostra de celulose carregada com NH_4^+ (Figura 26) exibem uma banda larga na área de $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, que é atribuível ao estiramento das ligações N-H e O-H. Observa-se que essa banda teve um aumento significativo, quando comparada ao espectro da celulose e do EDTAD sugerindo que ocorreu a incorporação do NH_4^+ na matriz celulósica (Lawrie et al., 2007).

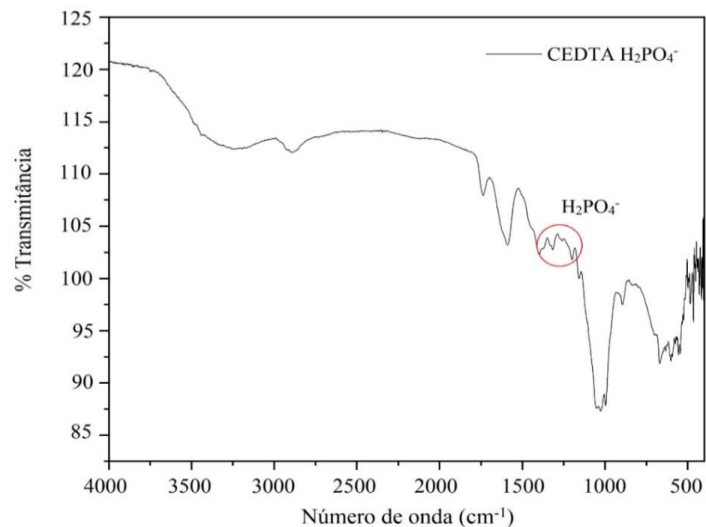
Figura 26 - Espectrograma de FTIR do CEDTA com NH_4^+



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A banda de 1625 cm^{-1} referente aos dobramentos das ligações N-H, também teve um aumento significativo. Corradini; De Moura e Mattoso (2010), também citam que a banda na faixa de 1648 e 1550 cm^{-1} correspondente ao estiramento C=O de amida I e as vibrações de deformação N-H de amida II.

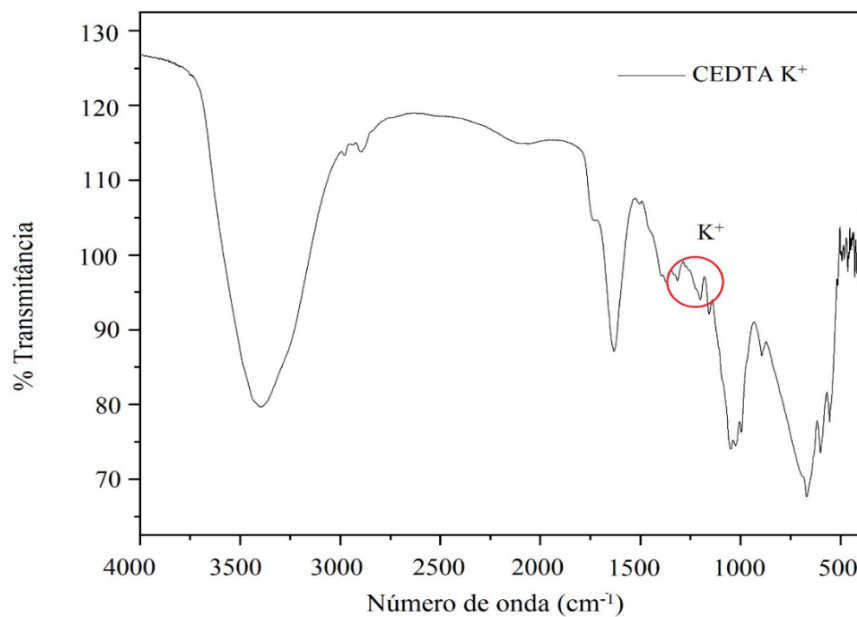
Figura 27 - Espectrograma de FTIR do CEDTA com H_2PO_4^-



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 27 tem-se a celulose contendo NaH_2PO_4 , verificou-se interações com leve aumento da intensidade da banda em torno de 1320 cm^{-1} , comparado aos outros espectros podendo estar relacionado com interação entre H_2PO_4 (CONTIERI, 2021).

Figura 28 - Espectrograma de FTIR do CEDTA com K^+



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

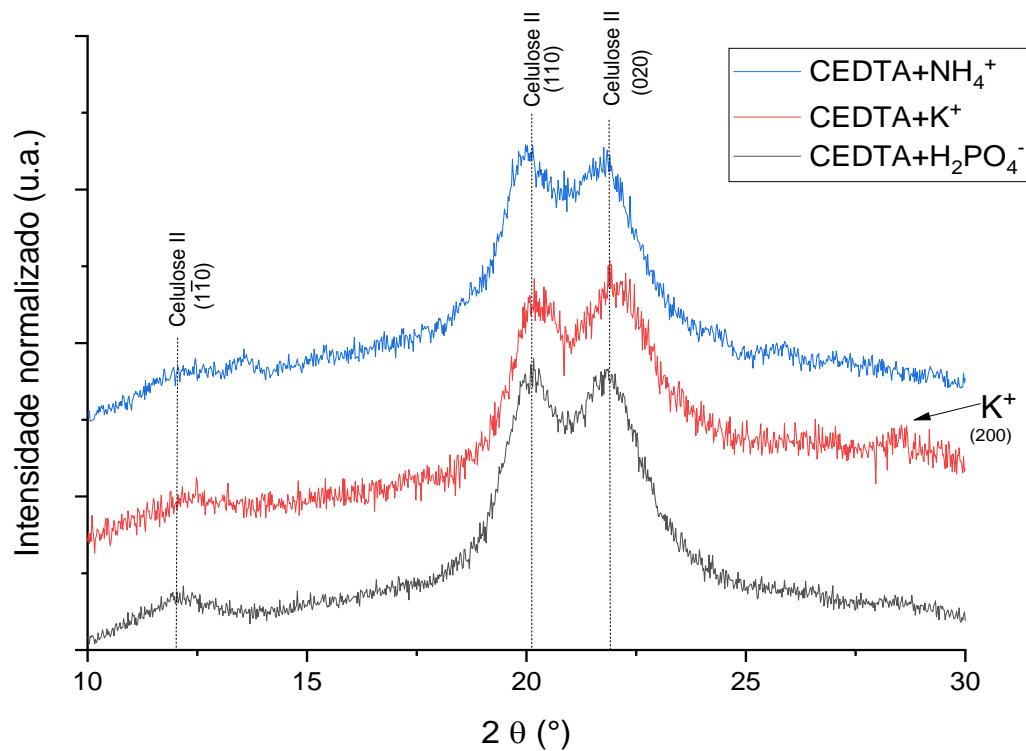
Na Figura 28 observa-se interações em torno de 1200 cm^{-1} que, segundo Contieri (2021) pode ser atribuída ao íon potássio (K^+), na análise de raios X (Figura 29), esse íon pode ser evidenciado, comprovando sua presença na matriz.

5.5 Análises de raios X do CEDTA com fertilizante

A análise de raios X no $\text{CEDTA}_{\text{NPK}}$, foi realizada com a finalidade de verificar se o processo de esterificação do BCp com o EDTAD, provocou alterações morfológicas na estrutura da celulose e para verificar a presença dos fertilizantes adicionados. Na Figura 29 observa-se que a forma alotrópica da celulose II, obtida após tratamento com NaOH manteve-se inalterada após esterificação. No difratograma do $\text{CEDTA}+\text{K}^+$, observa-se a presença de um pico em aproximadamente $28,3^\circ$ que é atribuído ao KCl, que foi inserido na matriz celulósica

(MESSA, 2022). Os picos referentes ao NH_4^+ e ao H_2PO_4^- não foram identificados pela técnica do raio X, mas identificados pela técnica de FTIR.

Figura 29 - Difratoograma de raios X do CEDTA com N, P e K

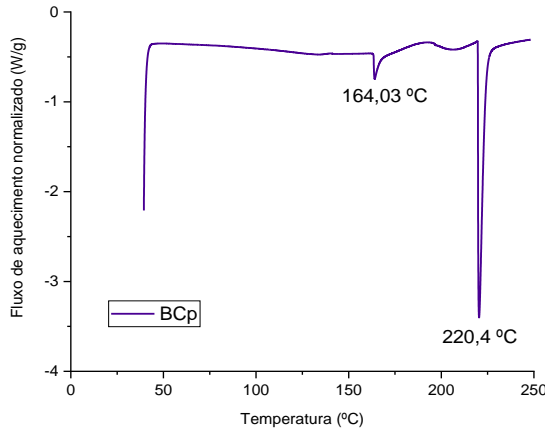


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

5.6 DSC do BCp, BCT2 e CEDTA_{NPK}

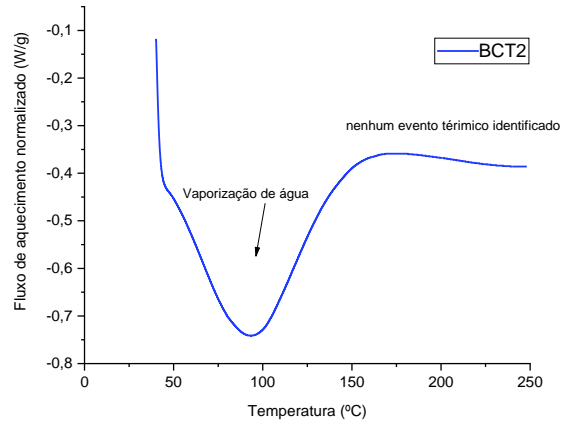
Já na verificação se o tratamento alcalino e a esterificação do bagaço com EDTAD, altera a resistência térmica do material foi realizada a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) no BCp, BCT2 e CEDTA_{NPK}. Os termogramas de DSC obtidos podem ser observados através das Figuras 30, 31 e 32.

Figura 30 - Termograma de DSC do BCp

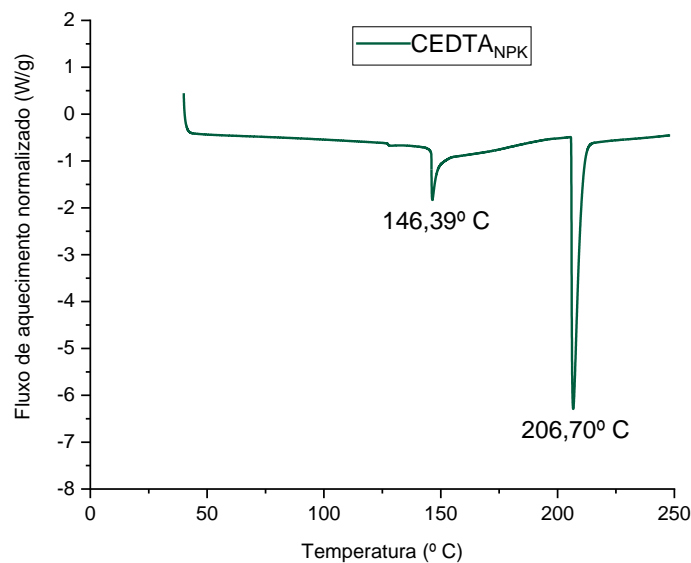


Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Figura 31 - Termograma de DSC BCT2



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Figura 32 - Termograma de DSC do CEDTAD_{NPK}.

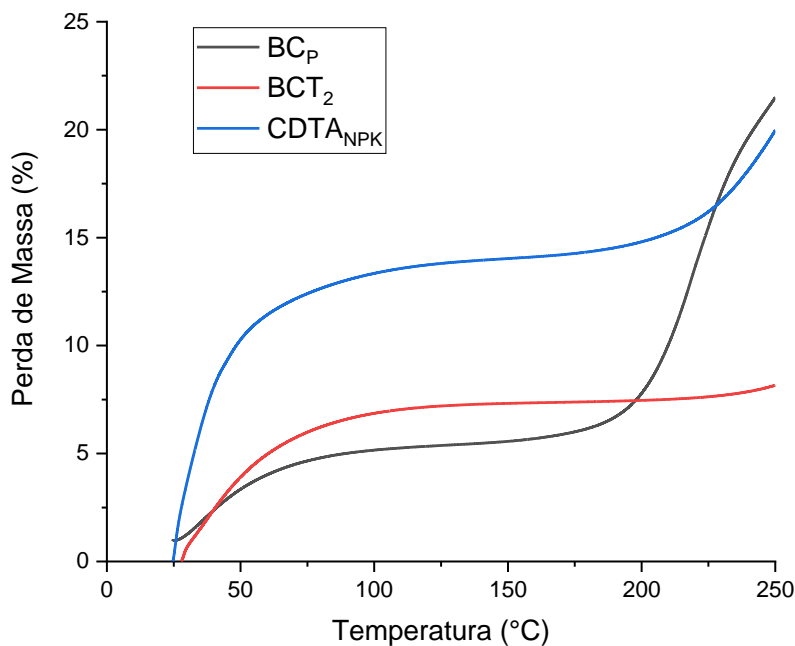
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

No termograma BCp (Figura 30), foi possível verificar dois picos de temperatura o primeiro em 164,03 °C que de acordo com Bernabé (2008) é referente a decomposição de compostos alifáticos e o segundo pico, mais intenso em 220,4 °C, pode ser atribuído a degradação da celulose e hemicelulose. Na Figura 31 referente ao termograma do BCT2, observa-se apenas a grande perda de massa devido a elevada evaporação de água residual do processo de tratamento químico

ou reabsorvida depois da secagem e até 250 °C, comprovando que o tratamento alcalino do bagaço, aumenta a estabilidade térmica da fibra. Na Figura 32, observa-se o termograma do bagaço de cana esterificado com EDTAD e adicionado de nutrientes (CETDA_{NPK}). Comparando esse termograma com o do BCp foi possível verificar que houve diminuição nos principais picos de temperatura de 146,39 °C e 206,70 °C, portanto, houve uma diminuição da estabilidade térmica no material sintetizado. Esse fenômeno deve-se ao fato da resistência térmica do EDTA ser menor que o da celulose, afetando o produto sintetizado (SENNA, 2015).

5.7 Termogravimetria (TG) do BCp, BCT₂, CEDTA_{NPK}

Figura 33 - Análise termogravimétrica do BCp, BCT₂ e CEDTA_{NPK}



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na comparação da estabilidade térmica do BCp e BCT₂ e CEDTA_{NPK} foram analisadas as curvas termogravimétricas que são mostradas na Figura 33. A faixa de temperatura escolhida visa estudar a decomposição da lignina, que ocorre em torno de 200 a 250°C e a decomposição do material em temperaturas mais altas, comparando os valores obtidos com a mercerização do bagaço e posterior

esterificação com o EDTAD. Foram observados dois estágios de perda de massa nas três amostras.

A primeira etapa ocorreu até 100 °C, correspondendo à evaporação do material volátil com perda de massa de 5% no BCp e 7% no BCT2. A primeira etapa do CEDTA_{NPK} ocorreu a perda de massa de 12% até 50 °C. Quando o BCp é comparado ao BCT2, a resistência ao calor do BCT2 aumenta devido ao tratamento com NaOH e este fato evidencia a degradação da lignina e da hemicelulose, bem como da alteração alotrópica da celulose I para celulose II (Lopez et al., 2000). Ao comparar BCT2 com CEDTA_{NPK}, fica claro que este último apresenta menor resistência térmica, o que pode ser atribuído à adição de EDTAD, como cadeia lateral na matriz celulósica, pois aumenta o espaço entre as cadeias poliméricas, reduzindo as forças intermoleculares e a cristalinidade (Karnitz Júnior, 2007).

5.8 Resultado da quantificação dos nutrientes N, P, K absorvidos pelo CEDTA

Na síntese do CEDTA_{NPK} foram adicionados 500 mL de solução saturada dos fertilizantes N, P e K em 5 g de amostra de CEDTA que após agitação por 6h e secagem no dessecador foi submetido as análises físico-químicas, de acordo com a metodologia descrita no manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos 2017- ISBN (in 037 2017 do MAPA), descritos na seção 4.5.7. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da determinação de NPK no CEDTA_{NPK}

Parâmetro	Resultados (%)	Métodos (MAPA 2017)
Nitrogênio	2,30	Kjeldhal
Fósforo	2,70	Espectrofotométrico
Potássio	5,90	Fotômetro de chama

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Através dos dados obtidos verifica-se que os nutrientes NPK foram absorvidos pelo CEDTA. Para elucidar se estes foram complexados ao EDTA

contidos na matriz celulósica, foram realizados os testes de liberação de nutrientes no solo.

5.9 Resultados do ensaio de liberação dos fertilizantes em solo

Na verificação do comportamento do produto sintetizado quanto à liberação de nutrientes, foram realizados os ensaios de liberação dos fertilizantes em solo, que foi coletado em vários pontos de áreas livres da ETEC Rubens de Faria e Souza e preparado de acordo com a seção terciária 4.5.8., seguido do ensaio com procedimento descrito em 4.5.9 foram analisados os nutrientes de NPK após 30 dias e os valores encontrados foram os indicados na Tabela 8.

Tabela 8 - Aumento da concentração dos nutrientes no solo pela liberação de NPK após 30 dias

Resultados (mg/dm³)		
Parâmetro	TFSA	TFSA + CEDTA_{NPK}
pH	6,4	6,0
Nitrogênio	325	487,5
Fósforo	4,0	597,0
Potássio	23,4	1.733,0

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Tabela 8 mostra aumento na concentração de nitrogênio de 50% sobre a da amostra de TFSA, após 30 dias de liberação de N pelo CEDTA_{NPK}. Já na concentração de fósforo, houve o aumento expressivo de 14.82%, tendo em vista que a amostra do solo para o teste, apresentou uma concentração muitíssimo baixa (confirmada), antes da liberação pela CEDTA_{NPK}. O que também ocorre na concentração do potássio, chegando a um aumento de 7,30%.

Considerando que no ensaio, foram utilizados 2,0g de CEDTA_{NPK}, é possível prever as quantidades máximas de cada nutriente, possível de ser dissolvida e liberada na amostra de solo. No caso do nitrogênio, pode-se encontrar até 46mg (2,3% do CEDTA_{NPK}), do fósforo 54mg (2,7% do CEDTA_{NPK}) e 118mg do potássio (5,9% do CEDTA_{NPK}). No entanto, os valores encontrados pelas análises foram 28,88mg de N;

35,37mg de P e 108,6mg de K, que representam a liberação de 62,78% de N, 65,5% de P e 92,0% de K no período de 30 dias, proporcionando uma média de 73,4% entre os três nutrientes, atendendo assim, os critérios para considerar o CEDTA_{NPK} como substrato de liberação aprimorada conforme Trenkel (2010), que estabelece índice mínimo de 75% em 30 dias.

5.9 Ensaio de liberação de fertilizante em solo após irrigação

Após a passagem de toda água de irrigação, até a última gota no furo do fundo dos tubos, foram coletadas todo volume de água de cada tubo e analisadas para a determinação da concentração de nitrogênio e potássio. A amostra de solo de cada tubo foi seca em estufa a 35°C até peso constante e submetidas às análises de determinação de nitrogênio, fósforo e potássio. Os valores encontrados podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de concentração de NPK liberado pelo CEDTA_{NPK} em amostras de solo

Ensaio	Terra (TFSA)			Água de lixiviação		
	Fósforo (mg dm ⁻³)	Nitrogênio (mg dm ⁻³)	Potássio (mg dm ⁻³)	Nitrogênio (mg dm ⁻³)	Potássio (mg L ⁻¹)	H ₂ O (mL)
CEDTA _{NPK} + 120mL H ₂ O	17,00	336,1	187,21	30,01	9,40	155
CEDTA _{NPK} + 150mL H ₂ O	6,00	294,8	177,73	45,22	10,50	220
CEDTA _{NPK} + 180mL H ₂ O	11,00	278,9	163,82	41,47	11,50	285
CEDTA _{NPK} + 210mL H ₂ O	8,00	271,7	152,11	29,1	12,50	435
Fert. Comercial + 120mL H ₂ O	338,0	591,1	570,73	326,43	651,31	160
Fert. Comercial + 150mL H ₂ O	311,0	434,6	419,68	258,37	445,54	265
Fert. Comercial + 180mL H ₂ O	338,0	386,0	411,53	315,11	468,02	268
Fert. Comercial + 210mL H ₂ O	329,0	248,7	362,08	277,49	388,09	335

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O CEDTA_{NPK} demonstrou excelente eficiência como substrato para liberar de forma controlada os nutrientes NPK no solo. O processo de liberação controlada dos nutrientes NPK no solo ocorre através da expansão do CEDTA_{NPK} devido ao intumescimento da celulose na presença de água no solo (seja água de irrigação ou chuva), e uma interação entre essa água e o CEDTA_{NPK}. A água passa pelo

CEDTA_{NPK} e resulta na eluição dos íons NPK. A taxa de liberação é regulada pelas interações íon-dipolo entre o CEDTA_{NPK} e os íons NPK (SENNA, 2015).

Nas Tabelas 10 e 11, observa-se os valores de potássio e nitrogênio, encontrados após balanço de massa no solo e na água analisados (soma dos nutrientes) e a porcentagem de liberação total deles. Analisando os dados obtidos observa-se que o fertilizante comercial liberou em torno de 100% dos nutrientes, enquanto o CEDTA_{NPK}, manteve uma média de liberação de potássio e nitrogênio em torno de 15%, comprovando que segundo Trenkel (2010), ele pode ser classificado com fertilizante de liberação lenta.

Tabela 10 - Resultados do balanço de massa do nitrogênio (terra + água) e taxa de liberação

Ensaio	Concentração de nitrogênio liberado					Taxa de liberação (%)
	Liberado TFSA (mg)	liberado H ₂ O (g)	Total (mg)	N da FSA (mg)	Total liberado (mg)	
CEDTA _{NPK} + 120mL H ₂ O	33,61	4,65	38,25	32,5	5,75	12,50
CEDTA _{NPK} + 150mL H ₂ O	29,48	9,95	39,43	32,5	6,93	15,06
CEDTA _{NPK} + 180mL H ₂ O	27,89	11,82	39,71	32,5	7,21	15,67
CEDTA _{NPK} + 210mL H ₂ O	27,17	12,66	39,83	32,5	7,33	15,93
Fert. Comercial + 120mL H ₂ O	59,11	52,23	111,34	32,5	78,84	98,55
Fert. Comercial + 150mL H ₂ O	43,46	68,47	111,93	32,5	79,43	99,29
Fert. Comercial + 180mL H ₂ O	38,60	84,45	113,05	32,5	80,55	100,68
Fert. Comercial + 210mL H ₂ O	24,87	89,61	114,48	32,5	81,98	102,47

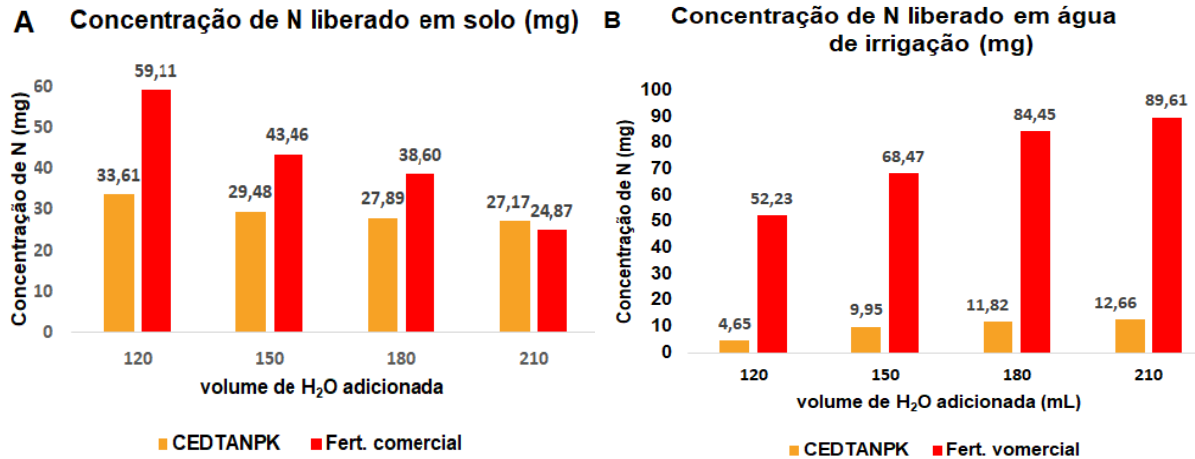
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 11 - Resultados do balanço de massa do potássio (terra + água) e taxa de liberação

Ensaio	Concentração de potássio liberado					Taxa de liberação (%)
	Liberado na TFSA (mg)	Liberado água (mg)	Total (mg)	K da TFSA (mg)	Total liberado (mg)	
CEDTA _{NPK} + 120mL H ₂ O	18,72	1,45	20,17	2,34	17,83	15,11
CEDTA _{NPK} + 150mL H ₂ O	17,77	2,31	20,08	2,34	17,74	15,03
CEDTA _{NPK} + 180mL H ₂ O	16,38	3,27	19,65	2,34	17,31	14,67
CEDTA _{NPK} + 210mL H ₂ O	15,21	5,43	20,64	2,34	18,3	15,50
Fert. Comercial + 120mL H ₂ O	57,07	101,87	161,28	2,34	158,87	99,29
Fert. Comercial + 150mL H ₂ O	41,96	115,73	160,03	2,34	157,69	98,55
Fert. Comercial + 180mL H ₂ O	41,15	123,09	166,58	2,34	164,24	102,65
Fert. Comercial + 210mL H ₂ O	36,20	127,66	166,21	2,34	163,86	102,41

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

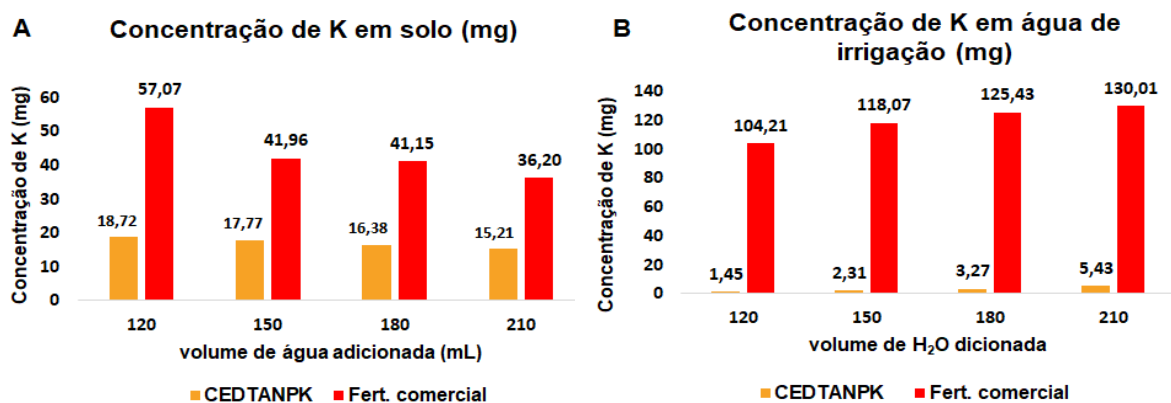
Figura 34 - Concentração de nitrogênio no solo e após irrigação



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

É possível notar nas Tabelas 10 e 11 e nos Gráficos 1A e 1B da Figura 34, que o nitrogênio apresenta maior solubilidade no fertilizante comercial, quando comparado ao CEDTANPK, não só na distribuição no solo (Gráfico 1A), como também por arraste pela água de lixiviação (Gráfico 1B). A taxa média de liberação do CEDTANPK foi de 14,79%, enquanto que do fertilizante comercial foi de 100,2%.

Figura 35 - Concentração de potássio no solo e posterior a irrigação

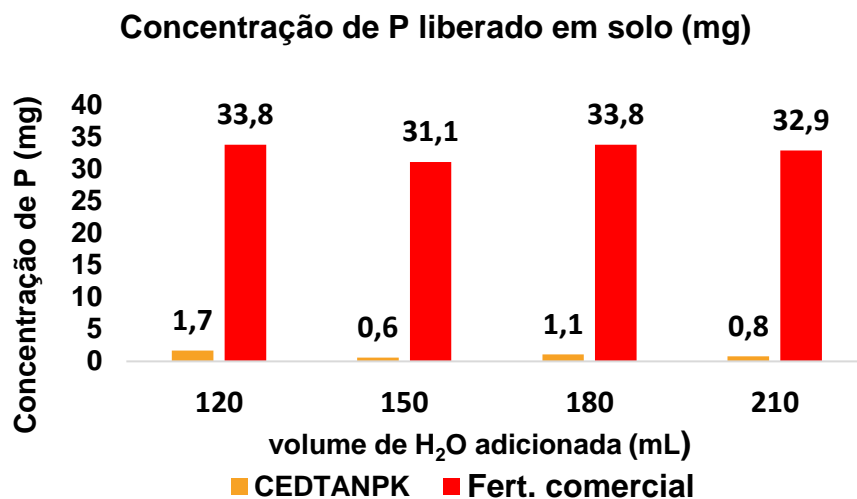


Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2024).

Comparando-se os valores de resultados analíticos nas Tabelas 10 e 11 e evidenciado pelos Gráficos 2A e 2B da Figura 35, nota-se que o potássio apresenta

um comportamento muito parecido com o do nitrogênio, com valores levemente maiores de sua liberação e solubilidade no solo (Gráfico 2A) e na água de lixiviação (Gráfico 2B), mas bastante significativo quando proveniente do CEDTANPK em relação ao fertilizante comercial. A taxa média de liberação de K no solo e água pelo CEDTANPK é de 15,07% e 100,7% pelo fertilizante comercial. Evidentemente, este último valor indica algum pequeno erro de análise, motivado pelo fato de o solo, ser uma matriz analítica bastante complexa.

Figura 36 - Concentração de fósforo no solo após irrigação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Tabela 10 em análise com o gráfico da Figura 36 torna-se possível notar que, assim como o N e o K, o P do fertilizante comercial também apresenta, a mesma característica de solubilizar-se mais facilmente no solo do que o do CEDTANPK. Como pode ser visto na Tabela 10 e evidenciado no Gráfico 3 o fósforo do CEDTANPK teve uma taxa média de 1,9% de liberação no solo e de 11,7% do fertilizante comercial.

Conforme mencionado por Do Carmo et al. (2005) e Nogueira et al. (2010), os fertilizantes minerais mostram baixa eficiência, exigindo reaplicações, principalmente, quando os nutrientes são facilmente solúveis em água, como amônio, nitrato e potássio. A perda desses nutrientes por lixiviação para rios e lagos pode acarretar eutrofização. Esse fenômeno ocorre normalmente, em períodos de altos índices pluviométricos, onde a água dissolve os nutrientes e os transporta para

corpos d'água. O estudo realizado mostra que o $\text{CEDTA}_{\text{NPK}}$, consegue diminuir a lixiviação de nutrientes do solo.

Esses resultados mostram completa e rápida dissolução dos nutrientes NPK do fertilizante comercial DUBOM[®], sendo incorporados à terra de amostra de solo e também sendo mais suscetível a lixiviação, como pode ser visto pelos valores do volume de água adicionados na simulação de irrigação ou chuva intensa. A diminuição da concentração de nutrientes, a exemplo de fósforo e nitrogênio na água de passagem, deve-se pela diluição destes nutrientes pela quantidade de fertilizante colocado para o teste, à medida em que o volume de água adicionada aumentou.

Em contrapartida, os nutrientes NPK do $\text{CEDTA}_{\text{NPK}}$ apresentam concentrações bem menores na água de lixiviação e concentrações satisfatórias nas amostras de solo, permanecendo mais disponíveis para as plantas objetivando o seu pleno desenvolvimento em suas várias fases de crescimento.

6 CONCLUSÃO

Os efeitos da mercerização, por meio de tratamento da celulose do bagaço de cana-de-açúcar com NaOH foram satisfatórios, resultando em 61,14% como de perda de massa, motivada por solubilização da hemicelulose, da lignina e outros carboidratos (polioses). As análises por difratometria de raios X comprovaram a conversão da celulose I em celulose II pela mercerização, bem como a redução da cristalinidade no BCT2 em relação ao BCp e pela comparação das análises por FTIR comprovou-se a degradação da lignina e hemicelulose, conforme esperado.

A síntese do dianidrido de EDTA, alcançou uma concentração de 96,59% com um valor de concentração bastante satisfatório, permitindo maior eficiência nas demais etapas do processo. A espectroscopia de infravermelho validou a formação de EDTAD, confirmado pela presença da banda de estiramento assimétrico de grupos carbonila de anidrido de ácido carboxílico em 1823 cm^{-1} e banda de estiramento simétrico de grupos carbonila em 1785 cm^{-1} .

Nos estudos de cinética e proporção de reagentes do BCT2 com o EDTAD, as melhores condições encontradas pelo ganho de massa foi o tempo de 24h, com a proporção de 1 parte de celulose para 3 de EDTAD, que foi a utilizada na esterificação do BCT2 com o EDTAD e, posterior inserção do NPK, com ganho de massa de 31, 26 e 85%, respectivamente. O valor mais alto encontrado como ganho de massa do CEDTA, pode ser atribuído à elevada absorção de umidade após secagem.

A análise termogravimétrica teve como principal objetivo descrever o comportamento térmico do BCp, BCT2 e CEDTA_{NPK} destacando os estágios de perda de massa de seus componentes. As curvas de DSC e TGA mostram que o BCT2 tem maior resistência térmica comparado ao BCp e no CEDTA_{NPK} essa resistência diminui, comprovando que a esterificação foi bem-sucedida.

A inserção dos fertilizantes na matriz celulósica foi comprovada pela técnica de FTIR onde foram identificadas bandas características de NH_4^+ e do H_2PO_4^- e K^+ esse último também identificado por difratometria de raios X. A presença dos nutrientes NPK no fertilizante sintetizado foi comprovada pelas análises químicas, encontrando valores de 2,3%, 2,7% e 5,9%, respectivamente, sendo resultado satisfatório, atribuído à melhora na incorporação de dianidrido de EDTA à celulose tratada.

Quanto ao substrato sintetizado à base de celulose extraída do bagaço-de-cana na liberação lenta de nutrientes ($\text{CEDTA}_{\text{NPK}}$), esse enquadrou-se dentro dos parâmetros de taxa de liberação de 15% de seus nutrientes em 24h e de até 75% em até 30 dias. Considera-se que os resultados obtidos são positivos, uma vez que a modificação do bagaço de cana como substrato para fertilizante de liberação aprimorada foi eficiente e o produto sintetizado, teve a capacidade de complexar os nutrientes adicionados e liberá-los lentamente em solo e água de lixiviação, principalmente, quando comparados aos resultados do fertilizante comercial. Os dados gerados nesta pesquisa servirão de suporte ao aprimoramento de estudos e melhora do material sintetizado.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, S. A. **Modificação superficial de polpa de celulose para melhoria de durabilidade de fibrocimentos**. 2018. 132 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais). Orientadora: Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.
- ALVES, E. D. *et al.* Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**. v. 16, n. 26, p. 101-220. Novo Hamburgo, 2015.
- AMBJÖRNSSON, H. A.; SCHENZEL, K.; GERMGÅRD, U. Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by nir ft raman spectroscopy in combination with multivariate analytical methods. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 1918–1932, 2013.
- AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Hidrogéis biodegradáveis: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas. São Carlos, **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, 2009.
- ARANTES, T. M. **Nanocompósitos Biocompatíveis de Poliuretana Com Hidroxiapatita e Nanocelulose**. Orientador: Luciano Morais Lião. 2018. 162 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Biodiversidade) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/8466>. Acesso em: 04 jun. 2022
- ARANTES, V. Nanocelluloses From Sugarcane Biomass. In: ARANTES, Valdeir; PEREIRA, B. *Advances in Sugarcane Biorefinery*. São Paulo: **ResearchGate**. 2018. p. (179) -(196).
- ASS B. A. P., BELGACEM M. N., FROLLINI E., 2006. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers** 63: 19-29.
- ASS, B. A. P.; BELGACEM M. N.; Frollini E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n.1, p19-29, Janeiro 2006a
- ASS, B. A. P.; Ciacco, G. T.; Frollini E. Cellulose acetates from linters and sisal: Correlation between synthesis conditions in DMAc/LiCl and product properties. **Bioresource Technolonology**, v. 97, n.14, p. 1696-1702, setembro 2006b
- AZEEM, B. *et al.* Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, n. 1, p. 11-21, May 2014
- BAUDEL, H. M., ZAROR, C., ABREU, C. A. M. de. Improving the value of sugarcane bagasse wastes via integrated chemical production systems: na environmentally friendly approach. **Industrial crops and products**, 21, p. 309-314, 2005
- BERNABÉ, G. A. **Extração e identificação de materiais lignocelulósico presentes durante o processo de compostagem**. Orientador: Clóvis Augusto Ribeiro. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- BOLUK, Y., Acid-base interactions and swelling of cellulose fibers in organic liquids. **Cellulose**, v.12 p.577-593, 2005.

BORTOLIN, A. **Desenvolvimento de nanocompósitos baseados em hidrogéis aplicados à liberação de nutrientes agrícolas**. Orientador: Cauê Ribeiro de Oliveira. São Carlos: UFSCAR. Dissertação de mestrado. 2014.

BOUDET, A. M.; KAJITA, S.; GRIMA-PETTENATI, J.; E GOFFNER D. - Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. **Trends in Plant Science** Vol.8 No.12 – (2003)

BRASIL, **Decreto Nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004**. Normas gerais sobre registro, padronização, classificação, inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura.

BRASIL, **Instrução normativa n.25 de julho de 2009**. Normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados a agricultura. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, 28 jul. 2009. Seção 1, p. 1-18. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-25-de-23-7-2009-fertilizantes-organicos.pdf/view>. Acesso em: 24 set. 2022.

BRASIL, **Instrução normativa n.39 de agosto de 2018**. Regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, 08 ago. 2018. Seção 1, p. 1-49.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos** / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília: MAPA/ SDA/CGAL, 2014. 220 p.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO S. P.; CURVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 24-29, 1996. Disponível em: <https://www.revistapolimeros.org.br/article/5883713e7f8c9d0a0c8b47d6>. Acesso em: 8 set. 2023.

CASARIN, V.; STIPP, S. R. Manejo 4C: quatro medidas corretas que levam ao uso eficiente dos fertilizantes. **Informações Agronômicas**, v. 142, p. 14-20, 2013. Disponível em: [https://www.npct.com.br/publication/ia-brasil.nsf/F3E4A9724CFDED4083257B9D00671AB9/\\$File/Page14-20-142.pdf](https://www.npct.com.br/publication/ia-brasil.nsf/F3E4A9724CFDED4083257B9D00671AB9/$File/Page14-20-142.pdf). Acesso em: 30 set. 2022.

CASTRO, A. M.; PEREIRA JUNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

CHAITANYA, Saurabh; SINGH, Inderdeep. Sisal fiber-reinforced green composites: effect of ecofriendly fiber treatment. **Polymer Composites**. Wiley Online Library, 2017.

CHANDRA, RUSTGI; RUSTGI, Renu. Biodegradable polymers. **Progress in polymer science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, Brasília, DF, v. 8, n. 1, maio 2021. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 6 jun. 2022.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar - 2022/2023, Brasília, DF, v. 9, n. 2, agosto 2022. E-book_Boletim-de-Safra-Cana-2o-lev-2022-compactado (3).pdf. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 10 jun. 2022.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar- 2012/2022, Brasília, DF, v. 8, n. 4 abril 2022. - book_BoletimZdeZSafrasZcana_4ZlevZ2021Z22.pdf. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 10 jun. 2022.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar -2020/2021. – v.1, n.1 (2013) – Brasília. CanaZ4oZlevantamentoZ2020Z21.pdf. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 10 jun. 2022.

CONTIERI, G.A. **Compósitos a base de quitosana e fibras de celulose como um potencial sistema para liberação controlada de fertilizantes**. 2021 Monografia (Trabalho de conclusão de curso de Licenciatura em química). Universidade Federal de São Carlos, Araras. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/14514/Monografia_Gabriela%20Aparecida%20Contieri.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 8 set. 2023.

COSTA, L. M.; SILVA, M. F. O.; **A indústria química e o setor de fertilizantes**. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2025/1/A%20ind%C3%BAstria%20qu%C3%ADmica%20e%20o%20setor%20de%20fertilizantes_P_A.pdf. Acesso em: 9 jul. 2022.

D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e papel, vol I: Tecnologia de fabricação de pastas celulósicas**. 1ªEd. SENAI e IPT, São Paulo, 1981.

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. Orientador: Jorge Luiz Colodette. 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/6239/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2022.

DAMÁSIO, R. A. P. *et al.* Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureiaformaldeído em juntas coladas de Eucalyptus sp. **Sci. For.**, v. 45, n. 113, p. 169-176, mar. 2017.

DE VRIESA, J. W.; GROENESTEINA, C. M. & DE BOERB, I. J. M. "Environmental consequences of processing manure to produce mineral fertilizer and bio-energy" **J. Environ. Manage.**, 102: 173, 2012.

Do CARMO, J. B *et. al.* Nitrogen dynamics during till and no-till pasture restoration sequences in Rondônia, Brazil. **Nutr. Cycl. Agroecosyst.** v. 71 (3), 213-225, 2005

DUARTE, L. C., *et al.* (2003). Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, 30(2), 3-15.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today** Volume 16, Number 6, June 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/search?q=.%20Nanocellulose%3A%20a%20new%20ageless%20bionanomaterial>. Acesso em: 20 fev. 2023.

FARIAS, P. I. V.; FREIRE, E.; CUNHA, A. L. C.; POLIDORO, J. C.; ANTUNES, A. M. S. Input assurance for Brazilian food production. **Fertilizer Focus**, v. 38, n. 1, p. 52-54, Jan./Feb. 2021.

FERNANDES, R. S. **Síntese e caracterização de hidrogéis nanoestruturados contendo argila e zeólita com potencialidade de aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos**. Orientador: Dr. Fauze Ahmad Auada. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, 2016.

FERREIRA, Bruno Christiano Silva. **Desenvolvimento de novos materiais lignocelulosicos e quitinosos com potencial aplicação em química ambiental**. Orientadora: Rossimiriam Pereira de Freitas. 2015. 159 f. Tese (Doutorado em ciência – Química). Instituto de ciências exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas gerais, 2015.

FINK, *et al.*, (1992). Structure of native cellulose microcrystals. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 30(2), 173-178. Doi: <https://doi.org/10.1002/polb.1992.090300209>. Acesso em: 20 fev. 2023.

FRANCO, T. S. *et al.* Influência de tratamentos químicos no perfil de carboidratos de bainhas externas de pupunha (*Bactris gasipaes*) visando produção de nanocelulose. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 25., 2016, Gramado. **Anais**. Gramado: Editora FAURGS, 2016. p. 1-6.

GARCIA, J. A. F. **Síntese e caracterização de novos bionanocompósitos híbridos constituídos por polissacarídeo carboximetilcelulose e nonoargila com possível aplicação para remoção ou liberação controlada de defensivo agrícola paraquat**. Dissertação de mestrado. Orientador: Fauze Ahamad Auada. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Ciências e Engenharia de Materiais, Ilha Solteira, 2018.

GARCIA, S. M. S.- **Desenvolvimento e caracterização de hidrogel de quitosana aditivado com óxido de zinco e óleo essencial de schinus terebenthifolius raddi (pimenta rosa)**. – 2018. 117 f.: fig., tab.

GEBRIN, V. M. G.; CARVALHO, A. A. de; DORI, D. J. L.; OLIVEIRA, R. P. A.; DALBÓ, V.; FREIRE, J. T.; FREIRE, F. B. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Química – **COBEQ. FAURGS**, Gramado – RS, 2021.

GURGEL, L. V. A., **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II)**. Orientador: Laurent Frédéric Gil. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos-PROÁGUA, Mestrado em Engenharia Ambiental, 2007.

HAGHIGHI, M.H.S. *et al.* Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable: Energy Reviews**. V.27, n.7, p.77-93, 2013.

HANIFFA *et al.*, 2016. "Review of Bionanocomposite Coating Films and Their Applications" **Polymers** **8**, no. 7: 246. <https://doi.org/10.3390/polym8070246>. Acesso em 18 mar. 2023.

HOPKINS, W. G. & HÜNER, N. P. A. **Plants and inorganic nutrients**. In: HOPKINS, W. G. & HÜNER, N. P. A. Introduction to plant physiology. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2009. p. 61-73. 4 ed.

JESUS, F. L. T. **Estudo comparativo do tratamento alcalino da fibra de sisal com diferentes reagentes químicos**. Trabalho de Conclusão de Curso no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018.

JIA, Z., SUN, Y., WANG, S., FAN, X., YU, H., WANG, H., LI, L., JIANG, E., WU, C., & XU, X. (2022). Hydrothermal and photocatalytic synergistic pretreatment to improve the full utilization of corn stalk. **Bioresource Technology**, 363. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127989>

KARNITZ JÚNIOR, O. **Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA: uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. Orientador: Laurent Frédéric Gil. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

KIM, I. S. *et al.* Novel regenerated cellulosic material prepared by na environmentally friendly process. **Polymer**, 47, p. 1333-1339, 2006.

KUMAR, P.; BARRETT, D.M.; DELWICHE, M.J.; STROEVE, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, p.3713–3729, 2009.

LAWRIE, G. *et al.* Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. **Biomacromolecules**, v 8, p. 2.533-2541, 2007

LIMA, M. M. S., BORSALI, R. (2004). Rodlike cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromol. Rapid Comm.**, 25, 771-787.

LIMA, S. X. **Extração da celulose da casca da banana prata (M. spp) por um método verde e avaliação da influência de água na estrutura molecular da celulose**. Orientador: Edgar Aparecido Sanches. 2018. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Amazonas, Manaus. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/6884>. Acesso em: 02 fev. 2023.

LIMA, V. H. de. **Obtenção de nanocelulose via hidrólise ácida a partir do resíduo de bagaço de malte da produção de cerveja**. Orientador: Aparecido Júnior de Menezes. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/8799/LIMA_Vitor_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 10 out. 2022.

LOPEZ, R. *et al.* Alkaline surface modification of sugar cane bagasse. **Adv. Composite Master** **9**, n°2, p 99-108, 2000.

LYND, R. L.; VAN ZYL, W. H.; MacBRIDE, J.E.; LASER, M. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. **Current Opinion in Biotechnology**, v.16, p.577-583, 2005

MAIA, A.A.B., **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente**. Dissertação (Mestrado) Eng. Química. Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

MARQUES, T.C.L.L.S.M.; CARVALHO, J.G.; LACERDA, M.P.C; MOTA, P.E.F. Crescimento inicial do paricá (*Schizolobium amazonicum*) sob omissão de nutrientes e de sódio em solução nutritiva. **Cerne**, Lavras, v. 10, n. 2, p.184-195, 2004.

MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. et al. Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos. Pesquisa em andamento. **EMBRAPA**. n. 3, p.1-4. São Carlos, 1996. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/271111/1/PA0396.pdf>. Acesso em: 24 set. 2022.

MENDHAM, D.S.; O'CONNELL, A.M. & GROVE, T.S. Organic matter characteristics under native forest, long-term pasture, and recent conversion to eucalyptus plantations in Western Australia: Microbial biomass, soil respiration, and permanganate oxidation. **Aust. J. Soil Sci.**, 40:859- 872, 2002

MESSA, L. L.; **Desenvolvimento de fertilizantes de eficiência aprimorada: uso de biopolímeros como matrizes para liberação de nutrientes**. Orientadora: Roselena Faez. 2022, 140 f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo. Pirassununga, 2022.

MESSA, L.L.; FAEZ, R. Spray-dried chitosan/nanocellulose microparticles: synergistic effects for the sustained release of NPK fertilizer. **Cellulose**, v.2, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03482-2>. Acesso em: 24 set. 2022.

MILLER, R.B. **Struture of Wood in Wood handbook – Wood as na engineering material**, 1ªEd. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, p. 2-1 -2-4,1999.

MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry, and the futurist ecofriendly applications of nanocellulose: status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 949–978, 2018.

MORADI, F *et al*, Improvement of acetone, butanol and ethanol production from rice straw by acid and alkaline pretreatments. **Journal papers** v.8, n.3, p.112, 2013.

MORGADO, D. L. **Biocompósitos a partir de linter: Filmes de acetato de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Orientadora: Elisabete Frollini. 2009. 290 folhas. Tese (Doutorado em ciências (Físico-Química). IQSC/USP, 2009.

MORGENSTERN, B.; KAMMER, H.W. On the particule structure of cellulose solutions. **Polymer**, v.40, p. 1299-1304, 1999.

NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. **Journal Of Controlled Release**, v. 225, p. 109- 120, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168365916300256?via%3Dihub>. Acesso em: 14 nov. 2022.

NOGUEIRA *et al*. A new N-collagen PK-fertilizer with slow-liberation, **Journal Hazard Materials**. v. 176 (1-3), 374-380, 2010.

NORTHOLT, M.G., BOERSTOEL, H., MAATMAN, H., HUISMAN, R., VEURINK, J., ELZERMAN, H. The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution. **Polymer**, v.42, n.19, p.8249-8264, 2001.

O'Connell D. W., Birkinshaw. C. e O'Dwyer T. F. (2008); Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review; **Bioresource Technology**; 99; p. 6709–6724

OLIVEIRA, V. **Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose utilizando o dianidrido do ácido 1,2,4,5 benzenotetracarboxílico e o dianidrido da 3,3',4,4' benzofenona tetracarboxílico como agente reticulante.** Orientador: Vagner Roberto Botaro. 2008. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais_ Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PACHECO, L. R. E. **Obtenção e caracterização de uma matriz polimérica a base de alginato com diferentes agentes reticulantes.** Orientador: Raúl Ernesto López Palacio. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

PACHECO, T. F. Produção de Etanol: primeira ou segunda geração? **EMBRAPA** Disponível em: <https://www.embrapa.br/embrapa/imprensa/artigos/2011/producao-de-etanol-primeira-ou-segunda-geracao>

PEREIRA, F. V.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Journal Hazardous Materials**. v.2, n.4, P. 176, 2010.

PHILIPPINI, R. R. **Variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar: caracterização química e hidrólise enzimática em condições de pré-tratamento diferenciadas.** (Dissertação de Mestrado) - Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de Lorena (EEL), 2012.

REDDY, Y. N., KIRAR, S., THAKUR, N. S., PATIL, M. D., & BHAUMIK, J. (2023). Sunlight Assisted Photocatalytic Valorization of Lignin Using Recyclable Light Harvesters. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 11(12), 4568–4579. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05917>

REETZ, H. **Fertilizantes e seu uso eficiente.** Tradutor: Alfredo Scheid Lopes. São Paulo: ANDA, 2017. 178 p.

RESEARCH AND MARKETS. Global controlled release fertilizer market - growth, trends and forecasts 2017 – 2022. **Report**, June 2017.

SCIVITTARO W. B. *et al* Manejo da adubação nitrogenada para o arroz irrigado por aspersão. – Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2012. 26 p. (**Embrapa Clima Temperado**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 1678- 2518, 177)

SEMPEHO S. I. *et al*. Meticulous overview on the controlled release fertilizers. **Advances in Chemistry**, v. 2014, p. 1-16, Aug. 2014

SENNA, A. M. - **Síntese, caracterização e aplicação de hidrogel derivado de acetato de celulose e etilenodiaminotetracético (EDTA) como substrato de liberação controlada de fertilizantes NPK e retenção de água em solo.** Orientador: Vagner Roberto Botaro.

Tese (Doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Minas Gerais, 2015.

SENNA, A.M. - **Géis de acetato de celulose reticulados: Síntese, caracterização e estudo de adsorção de íons Cu⁺².** 2011. Orientador: Orientador: Vagner Roberto Botaro. 84 f. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

SHARMA, S., KUMAR, S., ARUMUGAM, S. M., & ELUMALAI, S. (2020). Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous condition. **Applied Catalysis A: General**, 602. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117730>

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose cellulose whiskers. **O Papel**, v. 70, n. 07, p. 34-52, jul. 2009.

SILVA, F.C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** 2a edição. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Epectrometric Identification of Organic Compounds. 7^o ed. New Jersey: **John Wiley & Sons**, 2005, 502p.

SORNAS, J. J. **Influência do beneficiamento químico do algodão na obtenção e caracterização de nanocristais de celulose.** 2018. 61 f. TCC (Graduação em Engenharia Têxtil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/191441>. Acesso em: 22 set. 2022

SOUZA, N. F. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê.** 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Orientadora: Morsyleide de Freitas Rosa – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10789>. Acesso em: 08 mar. 2023.

SOUZA, T. S. *et al.* Influência de tratamentos químicos no perfil de carboidratos de bainhas externas de pupunha (*Bactris gasipaes*) visando produção de nanocelulose. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 25., 2016, Gramado. **Anais**. Gramado: Editora FAURGS, 2016. p. 1-6.

SRISASIWIMON, N., CHUANGCHOTE, S., LAOSIRIPOJANA, N., & SAGAWA, T. (2018). TiO₂/Lignin-Based Carbon Compositated Photocatalysts for Enhanced Photocatalytic Conversion of Lignin to High Value Chemicals. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 6(11), 13968–13976. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02353>

STEPTO, R.F.T., Polymer networks principles of their formation structure and properties. Londres: **Blackie Academic & Professional**. 1998.

STRUIJS, J., BEUSEN, A., ZWART, D., HUIJBREGTS, M. Characterization factors for inland water eutrophication at the damage level in life cycle impact assessment. **Life cycle assessment**, v. 16, p. 59-64, 2011.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal.** 5.ed. Porto Alegre: Artmed, 2013.

TAIZ, W. G. & HÜNER, N. P. A. **Plants and inorganic nutrients.** In: HOPKINS, W. G. & HÜNER, N. P. A. Introduction to plant physiology. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2009. p. 61-73. 4 ed.

TAKAHASHI, D. F. **Produção de etanol a partir de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar empregando Escherichia coli recombinante**. 1997. Tese (Doutorado) Orientador: Flavio Alterthum – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. **Bioresource Technology**, v.101, p.4744–4753, 2010.

TRENKEL, M. Slow and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient efficiency in agriculture. 2nd ed. Paris: **International Fertilizer Industry Association**, 2010. 163 p.

United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2022). World Population Prospects 2022: Summary of Results. UN DESA/POP/2022/TR/NO. 3.

VALDERRAMA, M.; BUZETTI, S. **Fertilizantes de eficiência aprimorada**. Jaboticabal: Funep, 2017.

WU, C. Z. AND Q. **Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications**. [s.l.] InTech, 2012.