

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS
MESTRADO PROFISSIONAL

EXTRAÇÃO DE CELULOSE DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGEL ENRIQUECIDO COM FERTILIZANTE NPK

LUISA TAYNARA SILVÉRIO DA COSTA

ORIENTADORA: Prof. Dra. Lucinéia dos Santos

ARARAQUARA - SP

2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA

EXTRAÇÃO DE CELULOSE DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGEL ENRIQUECIDO COM FERTILIZANTE NPK

LUISA TAYNARA SILVÉRIO DA COSTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos (Mestrado Profissional), Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

ORIENTADORA: Prof. Dra. Lucinéia dos Santos

ARARAQUARA - SP

2020

C837e Costa, Luisa Taynara Silvério da.
Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK / Luisa Taynara Silvério da Costa. – Araraquara: [S.n.], 2020.
100 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Estadual Paulista. “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos. Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos.

Orientadora: Lucinéia dos Santos.

1. Palha de cana-de-açúcar. 2. Acetato de celulose. 3. Polímero superabsorvente. 4. Biomassa lignocelulósica. I. Santos, Lucinéia dos, orient. II. Título.

TERMO DE SIGILO PARA MEMBRO DE BANCA EXAMINADORA

Lucineia dos Santos, nacionalidade brasileira, inscrito no CPF/MF sob nº 096.305.488-01, portador da cédula de identidade RG nº 11.139.232-9, doravante denominado **EXAMINADOR**;

Considerando que a UNESP possui política institucional que visa a proteção legal dos resultados oriundos de suas atividades de pesquisa e desenvolvimento técnico e tecnológico;

Considerando que a novidade é um dos requisitos necessários à proteção dos resultados de pesquisas pelos institutos de propriedade industrial, e, por consequência, a sua manutenção em sigilo até a adoção dos procedimentos legais pertinentes é indispensável para a obtenção da proteção almejada; e

Considerando, ainda, o disciplinado pelo ordenamento jurídico brasileiro, em especial pela Lei nº 9.279/96 (Lei de Propriedade Industrial), Lei nº 9.609/98 (Lei de Programa de Computador), Lei nº 9.610/98 (Lei de Direitos Autorais), Lei nº 10.973/04 (Lei de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 5.563, de 11 de outubro de 2005) e Lei Complementar nº 1.049/08 (Lei Paulista de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 54.690, de 18 de agosto de 2009);

firma o EXAMINADOR o presente Termo de Sigilo, nas condições a seguir:

CLÁUSULA PRIMEIRA. O EXAMINADOR compromete-se a manter sigilo em relação a qualquer "Informação Confidencial" a que tiver acesso no exercício de suas atividades de membro de banca examinadora constituída para análise da tese intitulada "**Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK**", desenvolvida pela mestrandia **Luisa Taynara Silvério da Costa**, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara-UNESP da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

CLÁUSULA SEGUNDA. A expressão "Informação Confidencial" abrange toda a informação relativa às pesquisas desenvolvidas no escopo da tese a que o EXAMINADOR tenha acesso, sob a forma escrita, verbal ou por quaisquer outros meios de comunicação, inclusive eletrônicos.

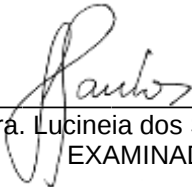
Parágrafo único. Não será considerada "Informação Confidencial" aquela que estiver sob domínio público antes de ser revelada ou disponibilizada ao EXAMINADOR.

CLÁUSULA TERCEIRA. O presente termo vigorará até que os direitos de propriedade intelectual das pesquisas desenvolvidas no escopo da tese estejam devidamente protegidos junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e junto ao Órgão competente em âmbito internacional pela UNESP.

CLÁUSULA QUARTA. Fica eleito uma das varas da Fazenda Pública Estadual, circunscrição judiciária de São Paulo, Capital, para dirimir dúvidas ou litígios oriundos do presente instrumento.

E para todos os efeitos, firma o presente termo na presença das testemunhas abaixo-assinadas.

Araraquara, 31 de agosto de 2020.



Profa. Dra. Lucineia dos Santos
EXAMINADOR

TESTEMUNHA

Nome: Cláudia Lúcia Molina
CPF/MF: 108.957.808-36

TESTEMUNHA

Nome:
CPF/MF:

TERMO DE SIGILO PARA MEMBRO DE BANCA EXAMINADORA

Cassia Roberta Malacrida Mayer, nacionalidade brasileira, inscrito no CPF/MF sob nº 258.557.138-65, portador da cédula de identidade RG nº 24.646.092-1, doravante denominado **EXAMINADOR**;

Considerando que a UNESP possui política institucional que visa a proteção legal dos resultados oriundos de suas atividades de pesquisa e desenvolvimento técnico e tecnológico;

Considerando que a novidade é um dos requisitos necessários à proteção dos resultados de pesquisas pelos institutos de propriedade industrial, e, por consequência, a sua manutenção em sigilo até a adoção dos procedimentos legais pertinentes é indispensável para a obtenção da proteção almejada; e

Considerando, ainda, o disciplinado pelo ordenamento jurídico brasileiro, em especial pela Lei nº 9.279/96 (Lei de Propriedade Industrial), Lei nº 9.609/98 (Lei de Programa de Computador), Lei nº 9.610/98 (Lei de Direitos Autorais), Lei nº 10.973/04 (Lei de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 5.563, de 11 de outubro de 2005) e Lei Complementar nº 1.049/08 (Lei Paulista de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 54.690, de 18 de agosto de 2009);

firma o EXAMINADOR o presente Termo de Sigilo, nas condições a seguir:

CLÁUSULA PRIMEIRA. O EXAMINADOR compromete-se a manter sigilo em relação a qualquer "Informação Confidencial" a que tiver acesso no exercício de suas atividades de membro de banca examinadora constituída para análise da tese intitulada "**Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK**", desenvolvida pela mestranda **Luisa Taynara Silvério da Costa**, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara-UNESP da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

CLÁUSULA SEGUNDA. A expressão "Informação Confidencial" abrange toda a informação relativa às pesquisas desenvolvidas no escopo da tese a que o EXAMINADOR tenha acesso, sob a forma escrita, verbal ou por quaisquer outros meios de comunicação, inclusive eletrônicos.

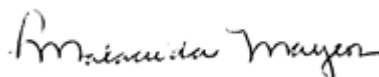
Parágrafo único. Não será considerada "Informação Confidencial" aquela que estiver sob domínio público antes de ser revelada ou disponibilizada ao EXAMINADOR.

CLÁUSULA TERCEIRA. O presente termo vigorará até que os direitos de propriedade intelectual das pesquisas desenvolvidas no escopo da tese estejam devidamente protegidos junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e junto ao Órgão competente em âmbito internacional pela UNESP.

CLÁUSULA QUARTA. Fica eleito uma das varas da Fazenda Pública Estadual, circunscrição judiciária de São Paulo, Capital, para dirimir dúvidas ou litígios oriundos do presente instrumento.

E para todos os efeitos, firma o presente termo na presença das testemunhas abaixo-assinadas.

Araraquara, 31 de agosto de 2020.



Profa. Dra. Cassia Roberta Malacrida Mayer
EXAMINADOR

TESTEMUNHA
Nome: Cláudia Lúcia Molina
CPF/MF: 108.957.808-36

TESTEMUNHA
Nome:
CPF/MF:

TERMO DE SIGILO PARA MEMBRO DE BANCA EXAMINADORA

Hernane da Silva Barud, nacionalidade brasileira, inscrito no CPF/MF sob nº 073.579.507-00, portador da cédula de identidade RG nº 10.816.950-9, doravante denominado **EXAMINADOR**;

Considerando que a UNESP possui política institucional que visa a proteção legal dos resultados oriundos de suas atividades de pesquisa e desenvolvimento técnico e tecnológico;

Considerando que a novidade é um dos requisitos necessários à proteção dos resultados de pesquisas pelos institutos de propriedade industrial, e, por consequência, a sua manutenção em sigilo até a adoção dos procedimentos legais pertinentes é indispensável para a obtenção da proteção almejada; e

Considerando, ainda, o disciplinado pelo ordenamento jurídico brasileiro, em especial pela Lei nº 9.279/96 (Lei de Propriedade Industrial), Lei nº 9.609/98 (Lei de Programa de Computador), Lei nº 9.610/98 (Lei de Direitos Autorais), Lei nº 10.973/04 (Lei de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 5.563, de 11 de outubro de 2005) e Lei Complementar nº 1.049/08 (Lei Paulista de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 54.690, de 18 de agosto de 2009);

firma o EXAMINADOR o presente Termo de Sigilo, nas condições a seguir:

CLÁUSULA PRIMEIRA. O EXAMINADOR compromete-se a manter sigilo em relação a qualquer "Informação Confidencial" a que tiver acesso no exercício de suas atividades de membro de banca examinadora constituída para análise da tese intitulada "**Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK**", desenvolvida pela mestrandia **Luisa Taynara Silvério da Costa**, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara-UNESP da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

CLÁUSULA SEGUNDA. A expressão "Informação Confidencial" abrange toda a informação relativa às pesquisas desenvolvidas no escopo da tese a que o EXAMINADOR tenha acesso, sob a forma escrita, verbal ou por quaisquer outros meios de comunicação, inclusive eletrônicos.

Parágrafo único. Não será considerada "Informação Confidencial" aquela que estiver sob domínio público antes de ser revelada ou disponibilizada ao EXAMINADOR.

CLÁUSULA TERCEIRA. O presente termo vigorará até que os direitos de propriedade intelectual das pesquisas desenvolvidas no escopo da tese estejam devidamente protegidos junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e junto ao Órgão competente em âmbito internacional pela UNESP.

CLÁUSULA QUARTA. Fica eleito uma das varas da Fazenda Pública Estadual, circunscrição judiciária de São Paulo, Capital, para dirimir dúvidas ou litígios oriundos do presente instrumento.

E para todos os efeitos, firma o presente termo na presença das testemunhas abaixo-assinadas.

Araraquara, 31 de agosto de 2020.



Prof. Dr. Hernane da Silva Barud
EXAMINADOR

TESTEMUNHA

Nome: Cláudia Lúcia Molina
CPF/MF: 108.957.808-36

TESTEMUNHA

Nome:
CPF/MF:

TERMO DE SIGILO PARA MEMBRO DE BANCA EXAMINADORA

Mônica Rosa Bertão, nacionalidade brasileira, inscrito no CPF/MF sob nº 531.049.609-25, portador da cédula de identidade RG nº 11.136.870, doravante denominado **EXAMINADOR**;

Considerando que a UNESP possui política institucional que visa a proteção legal dos resultados oriundos de suas atividades de pesquisa e desenvolvimento técnico e tecnológico;

Considerando que a novidade é um dos requisitos necessários à proteção dos resultados de pesquisas pelos institutos de propriedade industrial, e, por consequência, a sua manutenção em sigilo até a adoção dos procedimentos legais pertinentes é indispensável para a obtenção da proteção almejada; e

Considerando, ainda, o disciplinado pelo ordenamento jurídico brasileiro, em especial pela Lei nº 9.279/96 (Lei de Propriedade Industrial), Lei nº 9.609/98 (Lei de Programa de Computador), Lei nº 9.610/98 (Lei de Direitos Autorais), Lei nº 10.973/04 (Lei de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 5.563, de 11 de outubro de 2005) e Lei Complementar nº 1.049/08 (Lei Paulista de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 54.690, de 18 de agosto de 2009);

firma o EXAMINADOR o presente Termo de Sigilo, nas condições a seguir:

CLÁUSULA PRIMEIRA. O EXAMINADOR compromete-se a manter sigilo em relação a qualquer "Informação Confidencial" a que tiver acesso no exercício de suas atividades de membro de banca examinadora constituída para análise da tese intitulada **"Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK"**, desenvolvida pela mestrandia **Luisa Taynara Silvério da Costa**, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara-UNESP da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

CLÁUSULA SEGUNDA. A expressão "Informação Confidencial" abrange toda a informação relativa às pesquisas desenvolvidas no escopo da tese a que o EXAMINADOR tenha acesso, sob a forma escrita, verbal ou por quaisquer outros meios de comunicação, inclusive eletrônicos.

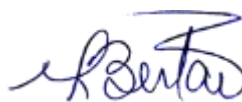
Parágrafo único. Não será considerada "Informação Confidencial" aquela que estiver sob domínio público antes de ser revelada ou disponibilizada ao EXAMINADOR.

CLÁUSULA TERCEIRA. O presente termo vigorará até que os direitos de propriedade intelectual das pesquisas desenvolvidas no escopo da tese estejam devidamente protegidos junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e junto ao Órgão competente em âmbito internacional pela UNESP.

CLÁUSULA QUARTA. Fica eleito uma das varas da Fazenda Pública Estadual, circunscrição judiciária de São Paulo, Capital, para dirimir dúvidas ou litígios oriundos do presente instrumento.

E para todos os efeitos, firma o presente termo na presença das testemunhas abaixo-assinadas.

Araraquara, 31 de agosto de 2020.



Profa. Dra. Mônica Rosa Bertão
EXAMINADOR

TESTEMUNHA

Nome: Cláudia Lúcia Molina
CPF/MF: 108.957.808-36

TESTEMUNHA

Nome:
CPF/MF:

TERMO DE SIGILO PARA MEMBRO DE BANCA EXAMINADORA

Dário Abel Palmieri, nacionalidade argentina, inscrito no CPF/MF sob nº 214.860.288-88, portador do registro RNE V249779-9, doravante denominado **EXAMINADOR**;

Considerando que a UNESP possui política institucional que visa a proteção legal dos resultados oriundos de suas atividades de pesquisa e desenvolvimento técnico e tecnológico;

Considerando que a novidade é um dos requisitos necessários à proteção dos resultados de pesquisas pelos institutos de propriedade industrial, e, por consequência, a sua manutenção em sigilo até a adoção dos procedimentos legais pertinentes é indispensável para a obtenção da proteção almejada; e

Considerando, ainda, o disciplinado pelo ordenamento jurídico brasileiro, em especial pela Lei nº 9.279/96 (Lei de Propriedade Industrial), Lei nº 9.609/98 (Lei de Programa de Computador), Lei nº 9.610/98 (Lei de Direitos Autorais), Lei nº 10.973/04 (Lei de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 5.563, de 11 de outubro de 2005) e Lei Complementar nº 1.049/08 (Lei Paulista de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 54.690, de 18 de agosto de 2009);

firma o EXAMINADOR o presente Termo de Sigilo, nas condições a seguir:

CLÁUSULA PRIMEIRA. O EXAMINADOR compromete-se a manter sigilo em relação a qualquer "Informação Confidencial" a que tiver acesso no exercício de suas atividades de membro de banca examinadora constituída para análise da tese intitulada "**Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK**", desenvolvida pela mestranda **Luisa Taynara Silvério da Costa**, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara-UNESP da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

CLÁUSULA SEGUNDA. A expressão "Informação Confidencial" abrange toda a informação relativa às pesquisas desenvolvidas no escopo da tese a que o EXAMINADOR tenha acesso, sob a forma escrita, verbal ou por quaisquer outros meios de comunicação, inclusive eletrônicos.

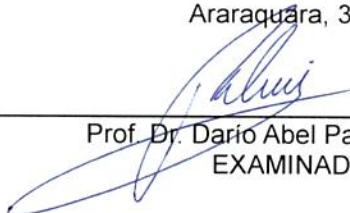
Parágrafo único. Não será considerada "Informação Confidencial" aquela que estiver sob domínio público antes de ser revelada ou disponibilizada ao EXAMINADOR.

CLÁUSULA TERCEIRA. O presente termo vigorará até que os direitos de propriedade intelectual das pesquisas desenvolvidas no escopo da tese estejam devidamente protegidos junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e junto ao Órgão competente em âmbito internacional pela UNESP.

CLÁUSULA QUARTA. Fica eleito uma das varas da Fazenda Pública Estadual, circunscrição judiciária de São Paulo, Capital, para dirimir dúvidas ou litígios oriundos do presente instrumento.

E para todos os efeitos, firma o presente termo na presença das testemunhas abaixo-assinadas.

Araraquara, 31 de agosto de 2020.



Prof. Dr. Dário Abel Palmieri
EXAMINADOR

TESTEMUNHA

Nome: Cláudia Lúcia Molina
CPF/MF: 108.957.808-36

TESTEMUNHA

Nome:
CPF/MF:

TERMO DE SIGILO PARA CONVIDADO

Cíntia Gonçalves de Oliveira nacionalidade brasileira, inscrito no CPF/MF sob nº 388.989.998-60, portador da cédula de identidade RG nº 48.122.112- 8, doravante denominado **CONVIDADO**;

Considerando que a UNESP possui política institucional que visa a proteção legal dos resultados oriundos de suas atividades de pesquisa e desenvolvimento técnico e tecnológico;

Considerando que a novidade é um dos requisitos necessários à proteção dos resultados de pesquisas pelos institutos de propriedade industrial, e, por consequência, a sua manutenção em sigilo até a adoção dos procedimentos legais pertinentes é indispensável para a obtenção da proteção almejada; e

Considerando, ainda, o disciplinado pelo ordenamento jurídico brasileiro, em especial pela Lei nº 9.279/96 (Lei de Propriedade Industrial), Lei nº 9.609/98 (Lei de Programa de Computador), Lei nº 9.610/98 (Lei de Direitos Autorais), Lei nº 10.973/04 (Lei de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 5.563, de 11 de outubro de 2005) e Lei Complementar nº 1.049/08 (Lei Paulista de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 54.690, de 18 de agosto de 2009);

firma o CONVIDADO o presente Termo de Sigilo, nas condições a seguir:

CLÁUSULA PRIMEIRA. O CONVIDADO compromete-se a manter sigilo em relação a qualquer "Informação Confidencial" a que tiver acesso da tese intitulada "**Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK**", desenvolvida pela mestrandia **Luisa Taynara Silvério da Costa**, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara-UNESP da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

CLÁUSULA SEGUNDA. A expressão "Informação Confidencial" abrange toda a informação relativa às pesquisas desenvolvidas no escopo da tese a que o CONVIDADO tenha acesso, sob a forma escrita, verbal ou por quaisquer outros meios de comunicação, inclusive eletrônicos.

Parágrafo único. Não será considerada "Informação Confidencial" aquela que estiver sob domínio público antes de ser revelada ou disponibilizada ao CONVIDADO.

CLÁUSULA TERCEIRA. O presente termo vigorará até que os direitos de propriedade intelectual das pesquisas desenvolvidas no escopo da tese estejam devidamente protegidos junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e junto ao Órgão competente em âmbito internacional pela UNESP.

CLÁUSULA QUARTA. Fica eleito uma das varas da Fazenda Pública Estadual, circunscrição judiciária de São Paulo, Capital, para dirimir dúvidas ou litígios oriundos do presente instrumento.

E para todos os efeitos, firma o presente termo na presença das testemunhas abaixo-assinadas.

Araraquara, 31 de agosto de 2020.

Cíntia Gonçalves de Oliveira

(NOME)
CONVIDADO

TESTEMUNHA

Nome: Cláudia Lúcia Molina
CPF/MF: 108.957.808-36

TESTEMUNHA

Nome:
CPF/MF:

TERMO DE SIGILO PARA CONVIDADO

Estevam Nogueira Rodrigues da Silva, nacionalidade brasileira, inscrito no CPF/MF sob nº 344.426.238-80, portador da cédula de identidade RG nº 50.811.860-8, doravante denominado **CONVIDADO**;

Considerando que a UNESP possui política institucional que visa a proteção legal dos resultados oriundos de suas atividades de pesquisa e desenvolvimento técnico e tecnológico;

Considerando que a novidade é um dos requisitos necessários à proteção dos resultados de pesquisas pelos institutos de propriedade industrial, e, por consequência, a sua manutenção em sigilo até a adoção dos procedimentos legais pertinentes é indispensável para a obtenção da proteção almejada; e

Considerando, ainda, o disciplinado pelo ordenamento jurídico brasileiro, em especial pela Lei nº 9.279/96 (Lei de Propriedade Industrial), Lei nº 9.609/98 (Lei de Programa de Computador), Lei nº 9.610/98 (Lei de Direitos Autorais), Lei nº 10.973/04 (Lei de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 5.563, de 11 de outubro de 2005) e Lei Complementar nº 1.049/08 (Lei Paulista de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 54.690, de 18 de agosto de 2009);

firma o CONVIDADO o presente Termo de Sigilo, nas condições a seguir:

CLÁUSULA PRIMEIRA. O CONVIDADO compromete-se a manter sigilo em relação a qualquer "Informação Confidencial" a que tiver acesso da tese intitulada **"Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK"**, desenvolvida pela mestranda **Luisa Taynara Silvério da Costa**, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara-UNESP da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

CLÁUSULA SEGUNDA. A expressão "Informação Confidencial" abrange toda a informação relativa às pesquisas desenvolvidas no escopo da tese a que o CONVIDADO tenha acesso, sob a forma escrita, verbal ou por quaisquer outros meios de comunicação, inclusive eletrônicos.

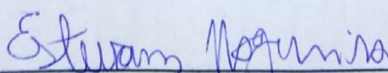
Parágrafo único. Não será considerada "Informação Confidencial" aquela que estiver sob domínio público antes de ser revelada ou disponibilizada ao CONVIDADO.

CLÁUSULA TERCEIRA. O presente termo vigorará até que os direitos de propriedade intelectual das pesquisas desenvolvidas no escopo da tese estejam devidamente protegidos junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e junto ao Órgão competente em âmbito internacional pela UNESP.

CLÁUSULA QUARTA. Fica eleito uma das varas da Fazenda Pública Estadual, circunscrição judiciária de São Paulo, Capital, para dirimir dúvidas ou litígios oriundos do presente instrumento.

E para todos os efeitos, firma o presente termo na presença das testemunhas abaixo-assinadas.

Araraquara, 31 de agosto de 2020.



Estevam Nogueira Rodrigues da Silva
CONVIDADO

TESTEMUNHA

Nome: Cláudia Lúcia Molina
CPF/MF: 108.957.808-36

TESTEMUNHA

Nome:
CPF/MF:

TERMO DE SIGILO PARA CONVIDADO

Mariana Bittencourt Ibe, nacionalidade brasileira, inscrito no CPF/MF sob nº 062.655.091-28, portador da cédula de identidade RG nº 65.411.740-8, doravante denominado **CONVIDADO**;

Considerando que a UNESP possui política institucional que visa a proteção legal dos resultados oriundos de suas atividades de pesquisa e desenvolvimento técnico e tecnológico;

Considerando que a novidade é um dos requisitos necessários à proteção dos resultados de pesquisas pelos institutos de propriedade industrial, e, por consequência, a sua manutenção em sigilo até a adoção dos procedimentos legais pertinentes é indispensável para a obtenção da proteção almejada; e

Considerando, ainda, o disciplinado pelo ordenamento jurídico brasileiro, em especial pela Lei nº 9.279/96 (Lei de Propriedade Industrial), Lei nº 9.609/98 (Lei de Programa de Computador), Lei nº 9.610/98 (Lei de Direitos Autorais), Lei nº 10.973/04 (Lei de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 5.563, de 11 de outubro de 2005) e Lei Complementar nº 1.049/08 (Lei Paulista de Inovação, regulamentada pelo Decreto nº 54.690, de 18 de agosto de 2009);

firma o CONVIDADO o presente Termo de Sigilo, nas condições a seguir:

CLÁUSULA PRIMEIRA. O CONVIDADO compromete-se a manter sigilo em relação a qualquer "Informação Confidencial" a que tiver acesso da tese intitulada "**Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK**", desenvolvida pela mestranda **Luisa Taynara Silvério da Costa**, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara-UNESP da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

CLÁUSULA SEGUNDA. A expressão "Informação Confidencial" abrange toda a informação relativa às pesquisas desenvolvidas no escopo da tese a que o CONVIDADO tenha acesso, sob a forma escrita, verbal ou por quaisquer outros meios de comunicação, inclusive eletrônicos.

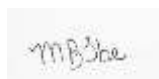
Parágrafo único. Não será considerada "Informação Confidencial" aquela que estiver sob domínio público antes de ser revelada ou disponibilizada ao CONVIDADO.

CLÁUSULA TERCEIRA. O presente termo vigorará até que os direitos de propriedade intelectual das pesquisas desenvolvidas no escopo da tese estejam devidamente protegidos junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e junto ao Órgão competente em âmbito internacional pela UNESP.

CLÁUSULA QUARTA. Fica eleito uma das varas da Fazenda Pública Estadual, circunscrição judiciária de São Paulo, Capital, para dirimir dúvidas ou litígios oriundos do presente instrumento.

E para todos os efeitos, firma o presente termo na presença das testemunhas abaixo-assinadas.

Araraquara, 31 de agosto de 2020.



Mariana Bittencourt Ibe
CONVIDADO

TESTEMUNHA

Nome: Cláudia Lúcia Molina
CPF/MF: 108.957.808-36

TESTEMUNHA

Nome:
CPF/MF:

TERMO DE SIGILO PARA CONVIDADO

Mariana Conti Parron, nacionalidade brasileira, inscrito no CPF/MF sob nº 476.875.038-99, portador da cédula de identidade RG nº 58.055.944-0, doravante denominado **CONVIDADO**;

Considerando que a UNESP possui política institucional que visa a proteção legal dos resultados oriundos de suas atividades de pesquisa e desenvolvimento técnico e tecnológico;

Considerando que a novidade é um dos requisitos necessários à proteção dos resultados de pesquisas pelos institutos de propriedade industrial, e, por consequência, a sua manutenção em sigilo até a adoção dos procedimentos legais pertinentes é indispensável para a obtenção da proteção almejada; e

Considerando, ainda, o disciplinado pelo ordenamento jurídico brasileiro, em especial pela Lei nº 9.279/96 (Lei de Propriedade Industrial), Lei nº 9.609/98 (Lei de Programa de Computador), Lei nº 9.610/98 (Lei de Direitos Autorais), Lei nº 10.973/04 (Lei de Inovação, regulamentada pelo Decreto regulamentada pelo Decreto nº 54.690, de 18 de agosto de 2009);

firma o CONVIDADO o presente Termo de Sigilo, nas condições a seguir:

CLÁUSULA PRIMEIRA. O CONVIDADO compromete-se a manter sigilo em relação a qualquer "Informação Confidencial" a que tiver acesso da tese intitulada **"Extração de celulose da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK"**, desenvolvida pela mestrandia **Luisa Taynara Silvério da Costa**, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara-UNESP da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

CLÁUSULA SEGUNDA. A expressão "Informação Confidencial" abrange toda a informação relativa às pesquisas desenvolvidas no escopo da tese a que o CONVIDADO tenha acesso, sob a forma escrita, verbal ou por quaisquer outros meios de comunicação, inclusive eletrônicos.

Parágrafo único. Não será considerada "Informação Confidencial" aquela que estiver sob domínio público antes de ser revelada ou disponibilizada ao CONVIDADO.

CLÁUSULA TERCEIRA. O presente termo vigorará até que os direitos de propriedade intelectual das pesquisas desenvolvidas no escopo da tese estejam devidamente protegidos junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e junto ao Órgão competente em âmbito internacional pela UNESP.

CLÁUSULA QUARTA. Fica eleito uma das varas da Fazenda Pública Estadual, circunscrição judiciária de São Paulo, Capital, para dirimir dúvidas ou litígios oriundos do presente instrumento.

E para todos os efeitos, firma o presente termo na presença das testemunhas abaixo-assinadas.

Araraquara, 31 de agosto de 2020.



(NOME)
CONVIDADO

TESTEMUNHA

Nome: Cláudia Lúcia Molina
CPF/MF: 108.957.808-36

TESTEMUNHA

Nome:
CPF/MF:



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: EXTRAÇÃO DE CELULOSE DA PALHA DE CANA-DE-AÇUCAR PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGEL ENRIQUECIDO COM FERTILIZANTE NPK

AUTORA: LUISA TAYNARA SILVÉRIO DA COSTA

ORIENTADORA: LUCINÉIA DOS SANTOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS, área: Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. LUCINÉIA DOS SANTOS
Departamento de Biotecnologia / Faculdade de Ciências e Letras de Assis - UNESP

Profa. Dra. CASSIA ROBERTA MALACRIDA MAYER
Departamento de Biotecnologia / Faculdade de Ciências e Letras de Assis - UNESP

Prof. Dr. HERNANE DA SILVA BARUD
Núcleo de Pesquisa em Biotecnologia / Universidade de Araraquara-UNIARA

Araraquara, 31 de agosto de 2020

Aos meus primeiros mestres que me deram a vida e a oportunidade de aqui estar, meus pais, e a minha amada avó, que sempre dedica-me carinho e confia cegamente no meu potencial, mesmo em face de suas atuais limitações.

AGRADECIMENTOS

A Deus, força que rege o universo e me permitiu por meio da fé concluir mais essa etapa da minha vida.

Aos meus pais, Luisa Silvia e Célio Joaquim, por toda dedicação e esforço durante a minha formação acadêmica, por serem minha fonte inesgotável de amor e que por meio do apoio e incentivo tornaram até mesmo os momentos mais difíceis em fáceis de contornar.

A minha avó, Maria Ecília, pelo amparo, amor e confiança a mim ofertado.

Aos meus irmãos, Natália e Matheus, por serem meus melhores amigos e confiarem na minha capacidade e talento.

À minha mãe que o coração escolheu, Sandra, que me acompanha durante todos os dias da minha vida e vibra pelas minhas vitórias, sempre demonstrando o amor que tem por mim. E ao nosso anjinho, Caroline Lara, que mesmo sem poder pronunciar em palavras, diz tudo com seu olhar.

À minha querida orientadora, Dra. Lucinéia dos Santos, que durante todo meu percurso acadêmico mostrou-se disposta a ensinar com excelência e compartilhar todo seu saber, além de estar sempre disponível para embarcar em minhas ideias, assim como de seus alunos, com infinita paciência.

A nossa empresa parceira, NovAmérica, pelos recursos e acreditar em nosso projeto. Muito obrigada por valorizar a excelência em todas as suas formas e buscar transformar o mundo a sua volta.

Aos meus colaboradores e amigos, Alice, Cíntia, Estevam e Júlia, que se dedicaram ao projeto, escutaram, discutiram e analisaram as ideias que surgiram durante o processo.

A nossa colaboradora, Bruna Escaramboni, pelo suporte no desenvolvimento do estudo e manejo da palha de cana.

A Dra. Cássia Roberta Malacrida Mayer pelo suporte e auxílio nas análises de composição química da palha de cana.

Ao Dr. Hernane da Silva Barud, pela colaboração com seus conhecimentos sobre celulose e auxílio na realização de análises necessárias.

A Dra. Mônica Rosa Bertão pela participação, colaboração e auxílio no manejo do hidrogel e sua possível aplicação no sistema de mudas pré-brotadas (MPB).

Ao Dr. Dario Abel Palmieri e Dr. Rondinelli Donizetti Herculano pela colaboração.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Ciências e Letras de Assis pelo espaço cedido para realização desse estudo. Assim como a Faculdade de

Ciências Farmacêuticas de Araraquara pela oportunidade de cursar o Mestrado, e a todos os professores que compõem o corpo do programa de Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

A Fundação para o Desenvolvimento da Unesp (FUNDUNESP), pelo amparo ofertado.

Ao colaborador e amigo, Rafael Luiz da Silva, por estar sempre disposto a ajudar, a exemplo do amparo nas análises por cromatografia líquida de alta eficiência.

Aos estagiários e colaboradores do FITOTEC – Laboratório de Tecnologia Farmacêutica em Fitoprodutos, que tiveram participação nesse trabalho e contribuíram com apoio e sugestões.

Ao técnico de manutenção, Alan, por buscar atender nossas solicitações o mais breve possível.

Aos membros da banca, pela participação, colaboração e sugestões para o futuro do estudo.

Aos meus queridos amigos, pelos momentos de alegria e incentivo durante essa longa caminhada. Apesar de poucos, tenham certeza que vocês fizeram e fazem toda a diferença em minha vida.

A República Grande Família (Assis - SP) e seus agregados pelo acolhimento durante a minha estadia em Assis, em especial, Mari, Ari, Aline, Jade e Laura. Vocês são fantásticas.

A Ingrid e Camila, que vibraram positivamente e me receberam tão bem nos momentos finais dessa etapa. E que apesar do pouco tempo de convivência, tornaram-se pessoas extremamente especiais para mim.

Enfim a todos que ajudaram direta ou indiretamente na conclusão de mais essa etapa em minha vida! Muito obrigada a todos!

Luisa Taynara Silvério da Costa.

Um ladrão rouba um tesouro, mas não furta a inteligência. Uma crise destrói uma herança, mas não uma profissão. Não importa se você não tem dinheiro, você é uma pessoa rica, pois possui o maior de todos os capitais: a sua inteligência. Invista nela. Estude!

(Augusto Cury)

RESUMO

A celulose é o polímero natural e a fonte de carbono renovável mais abundante da Terra. Muitos esforços estão sendo direcionados para a utilização da celulose de fonte lignocelulósica para geração de energia e alternativa a produtos químicos. Assim, a palha de cana-de-açúcar, com o crescente desenvolvimento atingido pela agroindústria canavieira e fim gradativo da queima da cana-de-açúcar, torna-se matéria-prima interessante na produção de derivados de celulose. O acetato de celulose (AC) é um dos ésteres mais importantes da celulose devido à sua fonte renovável, biodegradabilidade, não toxicidade e baixo custo. Desse modo, sua utilização em polímeros superabsorventes é promissora, visto que pode superar as desvantagens dos hidrogéis superabsorventes à base de sintéticos. Assim, o objetivo do presente estudo foi a síntese de hidrogel enriquecido com fertilizantes NPK a partir de acetato de celulose obtido do reaproveitamento de celulose extraída da palha da cana-de-açúcar. Empregou-se para a extração duas metodologias: a primeira foi realizada, inicialmente, com o tratamento da palha com H_2SO_4 (10% v/v) seguido por tratamento de NaOH (5% m/v). Posteriormente, foi realizado um processo quelante antes de finalizar o processo de extração com branqueamento químico empregando H_2O_2 (5% v/v); denominou-se o material resultante como CPC-A. A segunda metodologia de extração empregou-se de um processo de eliminação de compostos solúveis com ácido nítrico:etanol (20:80 v/v); seguido de deslignificação com clorito de sódio e separação da celulose com KOH (24% m/v); denominou-se o material resultante como CPC-B. As celuloses extraídas foram utilizadas para a produção de acetato de celulose por meio de acetilação homogênea, obtendo-se inicialmente o triacetato de celulose (TAC) que, em seguida, foi parcialmente hidrolisado em meio ácido para obter-se diacetato de celulose (DAC). Para a síntese do hidrogel, as hidroxilas livres do acetato de celulose (AC) com grau de substituição (GS) previamente determinado foram esterificadas com o agente reticulador dianidrido do EDTA ácido (EDTAD) em meio homogêneo catalisado pela trietilamina. Os resultados apresentados mostraram que a palha da cana-de-açúcar pode ser empregada como fonte de celulose, com a primeira metodologia de extração obteve-se 39,7% de rendimento, no qual o material denominado CPC-A apresentou 95,95% de celulose; enquanto que com a segunda metodologia obteve-se 53,31% de rendimento, no qual o material denominado CPC-B apresentou 97,48% de celulose. Para a acetilação homogênea, obtiveram-se triacetatos com GS igual a 2,74 e 2,87 para CPC-A e CPC-B, respectivamente. Já os diacetatos obtidos apresentaram GS igual a de 2,43 e 2,42 para CPC-A e CPC-B, respectivamente. Com os acetatos dissustituídos foi possível sintetizar os hidrogéis com o dianidrido do EDTA ácido, ambos atóxicos, de fácil obtenção e biodegradáveis. A síntese do hidrogel de acetato de celulose com EDTAD mostrou-se viável, em meio homogêneo. Os hidrogéis de diacetatos de CPC-A e CPC-B apresentaram densidade de $1,314 \text{ g/cm}^3$ e $1,320 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Verificou-se que cada hidrogel sofreu maior intumescimento na temperatura de 50°C que em 25°C , concluindo-se que com o aumento da temperatura aumenta-se o grau de intumescimento. Foram obtidos teores de intumescimento que variaram de aproximadamente 100% a 200% a 25°C ; enquanto, em 50°C , a faixa de intumescimento ficou aproximadamente entre 300% a 500% para ambos os hidrogéis, o que permite classificá-los como superabsorventes. Realizou-se ainda o enriquecimento desse hidrogel com fertilizantes NPK e sugestiona-se que estudos futuros verifiquem seu potencial de liberação controlada de fertilizantes e retenção de água em solo.

Palavras-chave: Palha de cana-de-açúcar. Acetato de celulose. Polímero superabsorvente. Biomassa lignocelulósica.

ABSTRACT

Cellulose is the natural polymer and the most abundant renewable carbon source on Earth. Many efforts are being directed towards the use of cellulose from a lignocellulosic source for energy generation and as an alternative to chemical products. Thus, sugarcane straw, with the growing development achieved by the sugarcane agribusiness and the gradual end of the burning of sugarcane, becomes an interesting raw material in the production of cellulose derivatives. Cellulose acetate (CA) is one of the most important esters of cellulose due to its renewable source, biodegradability, non-toxicity and low cost. Thus, its use in superabsorbent polymers is promising, since it can overcome the disadvantages of superabsorbent hydrogels based on synthetics. Thus, the objective of the present study was the synthesis of hydrogel enriched with NPK fertilizers from cellulose acetate obtained from the reuse of cellulose extracted from sugarcane straw. Two methodologies were used for the extraction: the first was carried out, initially, with the treatment of straw with H_2SO_4 (10% v/v) followed by treatment of NaOH (5% w/v). Subsequently, a chelating process was carried out before completing the extraction process with chemical bleaching using H_2O_2 (5% v/v); the resulting material was called CPC-A. The second extraction methodology used a process to eliminate soluble compounds with nitric acid: ethanol (20:80 v/v); followed by delignification with sodium chlorite and separation of the cellulose with KOH (24% w/v); the resulting material was called CPC-B. The extracted celluloses were used for the production of cellulose acetate by means of homogeneous acetylation, initially obtaining cellulose triacetate (CTA), which was then partially hydrolyzed in an acid medium to obtain cellulose diacetate (CDA). For the synthesis of the hydrogel, the free hydroxyls of CA with a previously determined degree of substitution (DS) were esterified with the acid EDTA dianhydride crosslinking agent (EDTAD) in a homogeneous medium catalyzed by triethylamine. The results presented showed that sugarcane straw can be used as a source of cellulose, with the first extraction methodology, 39.7% yield was obtained, in which the material called CPC-A presented 95.95% cellulose; while with the second methodology, 53.31% yield was obtained, in which the material called CPC-B presented 97.48% cellulose. For homogeneous acetylation, triacetates with DS equal to 2.74 and 2.87 were obtained for CPC-A and CPC-B, respectively. The diacetates obtained showed a DS equal to 2.43 and 2.42 for CPC-A and CPC-B, respectively. With the disubstituted acetates, it was possible to synthesize the hydrogels with the acid EDTA dianhydride, both non-toxic, easily obtained and biodegradable. The synthesis of cellulose acetate hydrogel with EDTAD proved to be viable, in a homogeneous medium. The CPC-A and CPC-B diacetate hydrogels showed a density of 1.314 g/cm^3 and 1.320 g/cm^3 , respectively. It was found that each hydrogel underwent greater swelling at a temperature of 50°C than at 25°C , concluding that with the increase in temperature the degree of swelling increases. Swelling levels were obtained that varied from approximately 100% to 200% at 25°C ; while at 50°C , the swelling range was approximately between 300% to 500% for both hydrogels, which allows them to be classified as superabsorbents. This hydrogel was also enriched with NPK fertilizers and it is suggested that future studies verify its potential for controlled release of fertilizers and water retention in the soil.

Keywords: Sugarcane straw. Cellulose acetate. Superabsorbent polymer. Lignocellulosic biomass.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura da biomassa lignocelulósica.	30
Figura 2. Esquema macroestrutural da celulose.	31
Figura 3. Modelo de lignina da palha de cana-de-açúcar.	33
Figura 4. Representação esquemática da estrutura típica da cana-de-açúcar.	35
Figura 5. Ilustração do princípio de ação do pré-tratamento na estrutura da biomassa lignocelulósica.	37
Figura 6. Estrutura polimérica da celulose.	39
Figura 7. Estrutura do acetato de celulose.	40
Figura 8. Mecanismo de acetilação da celulose.	40
Figura 9. Reticulação de hidrogéis.	43
Figura 10. Esquema de uma matriz polimérica com suas reticulações.	44
Figura 11. Uso do hidrogel em culturas e sua capacidade de retenção de água.	49
Figura 12. Fluxograma das etapas de extração de CPC-A.	59
Figura 13. Fluxograma das etapas de extração de CPC-B.	61
Figura 14. Sistema de síntese do EDTAD.	65
Figura 15. Palha após padronização da granulometria.	70
Figura 16. Obtenção de celulose a partir da palha de cana-de-açúcar.	73
Figura 17. Processo de obtenção de celulose da palha de cana-de-açúcar.	76
Figura 18. Celuloses da palha de cana-de-açúcar.	78
Figura 19. Cromatograma da análise de CPC-A.	79
Figura 20. Cromatograma da análise de CPC-B.	79
Figura 21. Acetilação homogênea.	80
Figura 22. Triacetato de celulose.	81
Figura 23. Diacetato de celulose.	82
Figura 24. Hidrogel de acetato de celulose.	85
Figura 25. Hidrogéis de acetato de celulose em pó (35 mesh).	85
Figura 26. Amostra de hidrogel de acetato de celulose intumescido.	86
Figura 27. Curvas de absorção de água a 25°C e 50°C para o hidrogel de acetato de celulose derivado de CPC-A.	87
Figura 28. Curvas de absorção de água a 25°C e 50°C para o hidrogel de acetato de celulose derivado de CPC-B.	88

Figura 29. Hidrogéis enriquecidos com solução NPK (2,5% de K^+ , 2,5% de NH_4^+ e 13,48% de $H_2PO_4^-$). 89

Figura 30. Esquema de como o hidrogel de acetato de celulose reticulado com EDTAD absorve íons NPK. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química da palha de cana-de-açúcar em diferentes regiões do Brasil.	36
Tabela 2. Síntese de acetato de celulose a partir de resíduos lignocelulósicos.	41
Tabela 3. Reagentes empregados nesse estudo.	53
Tabela 4. Determinação da umidade da palha de cana-de-açúcar após padronização da granulometria.....	71
Tabela 5. Composição química da palha (massa seca).....	71
Tabela 6. Rendimento após etapas de tratamento da palha de cana-de-açúcar.	75
Tabela 7. Rendimento (em gramas) após etapas de fracionamento da palha de cana-de-açúcar.	77
Tabela 8. Composição química das celulosas de palha de cana-de-açúcar purificadas CPC-A e CPC-B.....	77
Tabela 10. Rendimento de triacetato de celulose.	80
Tabela 11. Rendimento de diacetato de celulose.....	82
Tabela 12. Volumes de NaOH utilizados na titulação do triacetato de celulose e porcentagem de grupos acetila (GA).....	82
Tabela 13. Volumes de NaOH utilizados na titulação do diacetato de celulose e porcentagem de grupos acetila (GA).....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Acetato de celulose;
AFEX	Explosão de fibra de amônia;
BCA	Bagaço de cana-de-açúcar;
BTCA	1,2,3,4-dianidrido de butanotetracarboxílico;
CB	Celulose bacteriana;
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;
CPC-A	Celulose da palha de cana-de-açúcar obtida do protocolo A;
CPC-B	Celulose da palha de cana-de-açúcar obtida do protocolo B;
DAC	Diacetato de celulose;
DMF	Dimetilformamida;
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético;
EDTAD	Dianidrido do EDTA ácido;
GP	Grau de polimerização;
GS	Grau de substituição;
h	Hora;
HPLC	<i>High Plessure Liquid Cromatography</i> ;
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
IPN	Hidrogel polimérico interpenetrante;
LIs	Líquidos iônicos;
min	Minutos;
NNMO	N-metilmorfolina-N-óxido;
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i> ;
P.A.	Peso absoluto;
PAP	Poliacrilato de potássio;
PAS	Poliacrilato de sódio;
pH	Potencial hidrogeniônico;
SAP	<i>Superabsorbent Polymer</i>
TAC	Triacetato de celulose;
TBAF	Fluoreto de tetrabutilamônio trihidratado;
Tg	Transição vítrea.

LISTA DE SÍMBOLOS

kg	Quilograma;
N	Nitrogênio;
P	Fósforo;
K	Potássio;
SO ₂	Dióxido de enxofre;
NH ₄ ⁺	Amônio;
HPO ₄ ⁻²	Hidrogenofosfato;
K ⁺	Íon potássio;
mL	Mililitro;
L	Litro;
°C	Celsius
g	Grama;
mg	Miligrama;
µm	Micrômetro;
nm	Nanômetro.

SUMÁRIO

1 INTRDUÇÃO	26
2 OBJETIVOS	29
2.1 Objetivo geral.....	29
2.2 Objetivos específicos.....	29
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	30
3.1 Biomassa lignocelulósica	30
3.1.1 Palha de cana-de-açúcar.....	34
3.2 Métodos de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica	36
3.3 Derivados de celulose como matéria-prima	38
3.3.1 Acetato de celulose	39
3.4 Hidrogéis	42
3.4.1 Hidrogéis superabsorventes	44
3.4.1.1 Hidrogéis superabsorventes à base de celulose.....	47
3.4.2 Hidrogéis na agricultura.....	48
3.4.2.1 Fertilizante NPK.....	50
4 MATERIAL E MÉTODOS	53
4.1 Materiais.....	53
4.2 Matéria-prima.....	54
4.2.1 Padronização da granulometria.....	54
4.3 Caracterização da palha de cana-de-açúcar	54
4.3.1 Determinação da umidade.....	54
4.3.2 Determinação de cinzas totais.....	55
4.3.3 Determinação de extrativos	55
4.3.4 Lignina total	56
4.3.4.1 Lignina Klason	56
4.3.4.2 Lignina solúvel.....	57
4.3.5 Determinação de carboidratos	58
4.4 Extração da celulose da palha de cana-de-açúcar	58
4.4.1 Extração de CPC-A.....	59
4.4.1.1 Pré-tratamento ácido	59
4.4.1.2 Deslignificação alcalina	60

4.4.1.3 Quelação.....	60
4.4.1.4 Branqueamento.....	60
4.4.2 Extração de CPC-B.....	60
4.4.2.1 Extração dos compostos químicos solúveis	61
4.4.2.2 Obtenção da holocelulose.....	62
4.4.2.3 Obtenção da celulose.....	62
4.4.3 Caracterização das celulosas de palha de cana-de-açúcar	63
4.5 Obtenção do acetato de celulose	63
4.5.1 Obtenção de triacetato de celulose.....	63
4.5.2 Obtenção de diacetato de celulose	63
4.5.3 Purificação do diacetato de celulose	64
4.5.4 Determinação do grau de substituição (GS)	64
4.6 Hidrogel de acetato de celulose.....	65
4.6.1 Síntese do dianidrido do EDTA ácido (EDTAD).....	65
4.6.2 Síntese do hidrogel de acetato de celulose.....	66
4.6.2.1 Determinação da densidade do hidrogel	66
4.6.2.2 Determinação do volume da amostra seca e da amostra intumescida.....	67
4.6.2.3 Determinação da capacidade de absorção de água.....	68
4.6.3 Preparação do hidrogel enriquecido com NPK.....	69
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 Pré-tratamento e caracterização da palha de cana-de-açúcar	70
5.2 Obtenção da celulose	73
5.2.1 Extração da CPC-A.....	73
5.2.2 Extração da CPC-B.....	76
5.2.3 Caracterização das celulosas de palha de cana-de-açúcar.....	77
5.3 Obtenção do acetato de celulose	79
5.3.1 Triacetato de celulose	79
5.3.2 Diacetato de celulose	81
5.3.4 Determinação do grau de substituição (GS)	82
5.4 Síntese do hidrogel de acetato de celulose.....	84
5.4.1 Determinação da densidade do hidrogel	85
5.4.2 Determinação da capacidade de absorção de água	86
5.4.3 Enriquecimento com fertilizante NPK.....	88
6 CONCLUSÃO.....	90

7 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

Os materiais lignocelulósicos são compostos basicamente por três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina, e representam uma matéria-prima atraente para inúmeras tecnologias de processamento de biorrefinaria, devido ao seu baixo custo, abundância e ampla disponibilidade (BUSSEMAKER et al., 2018). Ademais, os esforços visando o emprego destes como fontes alternativas de produtos químicos e energia têm aumentado devido à preocupação com o crescimento das emissões de dióxido de carbono (CO₂). Esse problema ambiental levou à necessidade de avançar em direção a soluções de materiais verdes que se encaixem na busca de uma política de desenvolvimento sustentável e baixo impacto ambiental (BENDAOUD; CHALAMET, 2014; HEGUABURU et al., 2012).

A celulose, componente da biomassa lignocelulósica, é um polímero natural e a fonte de carbono renovável mais abundante da Terra, assim como é amplamente considerada uma alternativa aos combustíveis fósseis, sendo renovável a longo prazo. Da mesma maneira que há uma tendência emergente para a utilização de polímeros que ocorrem naturalmente em vez de sintéticos, devido ao crescente foco nos problemas ambientais associados a estes. Entre esses polímeros naturais, a celulose é uma das principais candidatas como material de partida para polímeros superabsorventes biodegradáveis (KONO; FUJITA, 2012).

Entretanto, a celulose é muito difícil de dissolver em solventes convencionais. Assim, a conversão de celulose em ésteres e éteres de celulose de alto valor agregado ganhou atenção significativa nas áreas da química verde e sustentável e proporcionou o desenvolvimento de tecnologias ambientais amigáveis, além de contornar o viés da insolubilidade (CANDIDO; GONÇALVES, 2016). O acetato de celulose (AC) é um dos ésteres mais importantes da celulose em razão da sua fonte renovável, biodegradabilidade, não toxicidade, baixo custo e propriedade de inflamabilidade muito baixa (SUN et al., 2013). Em contraste com a celulose, o acetato de celulose possui uma estrutura muito menos cristalina e, portanto, apresenta melhor solubilidade em solventes orgânicos comuns como a acetona (propanona), dimetilformamida (DMF) e etc (DANTAS; BOTARO, 2012).

Ademais, o acetato de celulose possui grande relevância comercial, de modo que estima-se que até o ano de 2026 o mercado deste derivado de celulose movimentará 7,96 bilhões de dólares (CREDOU; BERTHELOT, 2014 apud SANTOS et al., 2020). Aplicações diversas tem sido amplamente estudadas, como em plásticos, fibras, revestimentos resistentes a solventes, produção de membranas, entre outros. O acetato de celulose é obtido através da esterificação dos grupos hidroxila presentes nos resíduos de glicose, em uma reação de

acetilação heterogênea ou homogênea de celulose. Visto que cada resíduo de glicose dispõe de três hidroxilas livres, há a possibilidade de se obter materiais com distintos graus de substituição (GS) (SANTOS et al., 2020).

O emprego de materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a síntese de derivados de celulose foram relatados na literatura. No entanto, poucas pesquisas sobre a produção desses derivados de celulose a partir da palha da cana-de-açúcar foram propostas. A palha da cana é um dos principais resíduos do processamento da cana, e estima-se que, para cada tonelada de cana processada, 140 kg de palha são gerados (SANTOS et al., 2014). Geralmente, a palha é queimada para permitir a colheita manual de cana-de-açúcar ou permanece no campo para auxiliar no tratamento do solo após a colheita mecânica. De fato, a prática tradicional de queima está cessando gradualmente em relação às leis em vigor (Lei Federal Brasileira 2661/98 e Lei 11241/02 do Estado de São Paulo), impulsionando o emprego da colheita mecanizada. Essa técnica de colheita conduz a uma geração mais alta de palha de cana-de-açúcar (CANDIDO; GONÇALVES, 2016).

Além disso, a palha da cana merece destaque, não só pela abundância, mas também pelo potencial energético e pela possibilidade de produção de produtos com valor agregado, como polímeros superabsorventes (hidrogéis). No entanto, as tecnologias disponíveis enfrentam problemas técnicos e econômicos, barreiras que impedem, por enquanto, a valorização desta matéria-prima no mercado (SANTOS et al., 2012). Os hidrogéis são polímeros tridimensionais com capacidade de absorver água e intumescer sem se dissolver. Esses polímeros possuem ligações cruzadas que possibilitam a captação da água, podendo ser desenvolvidos a partir de polímeros naturais ou sintéticos (BUWALDA et al., 2014). A maioria dos hidrogéis, atualmente, são produzidos a partir de polímeros sintéticos, embora haja demanda para a substituição parcial ou total dos compostos sintéticos por alternativas renováveis e sustentáveis.

Mais recentemente, os hidrogéis superabsorventes à base de celulose tornaram-se materiais ubíquos e indispensáveis em muitas aplicações. Além de que a introdução de derivados de celulose nos hidrogéis superabsorventes pode superar as desvantagens dos hidrogéis superabsorventes à base de sintéticos para atender aos requisitos de utilização e pode dotar os produtos finais de excelentes propriedades. Assim, materiais superabsorventes multifuncionais podem ser alcançados. Comparados aos hidrogéis superabsorventes sintéticos, os hidrogéis superabsorventes à base de celulose têm alta absorção, alta resistência, boa resistência ao sal, excelente capacidade biodegradável e biocompatibilidade e outras funções

especiais que prometem uma ampla gama de aplicações em muitos campos (MA; LI; BAO, 2015).

Reconhecidamente como um grande produtor agrícola, o Brasil, no ano de 2018 produziu aproximadamente 2 bilhões de toneladas de produtos agrícolas de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Já a produção de cana-de-açúcar, no período de janeiro a setembro de 2019, foi de mais de 6 bilhões de toneladas (IBGE, 2020). Esse cenário corrobora com a relevância de investigações que estudem aplicações avançadas que possam agregar valor aos subprodutos provenientes dessa atividade agrícola, como a palha de cana. Nesta direção, a utilização de polímeros na agricultura tornou-se uma boa alternativa, visto que promove o aumento da retenção de água no solo e de sua disponibilidade às plantas, reduz a frequência de irrigação, otimiza o crescimento e aumenta a produtividade das plantas, além de reduzir as perdas por percolação, a lixiviação dos nutrientes, melhorar a aeração e a drenagem do solo (SENNÁ, 2015).

Associando estas problemáticas, este estudo objetivou sintetizar um hidrogel, enriquecido com o adubo Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), a partir de acetato de celulose obtido do reaproveitamento de celulose extraída da palha da cana-de-açúcar. Diante desse objetivo, a hipótese estabelecida para este estudo é de que o hidrogel, que será desenvolvido a partir da palha da cana, e enriquecido com NPK, apresentará as propriedades físicas e químicas, bem como de estabilidade, semelhantes à de um gel produzido a partir de um polímero sintético.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente estudo foi a síntese de hidrogel enriquecido com fertilizante NPK a partir de acetato de celulose obtido do reaproveitamento de celulose extraída da palha da cana-de-açúcar.

2.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos do presente estudo:

Caracterizar a palha de cana-de-açúcar;

Estabelecer um protocolo de extração da celulose do bagaço com a finalidade de se obter um material com elevada pureza e reduzir as perdas de celulose durante o processo;

Caracterizar a celulose obtida quimicamente;

Converter a celulose obtida em acetato de celulose e determinar seu grau de substituição (GS);

Sintetizar o hidrogel derivado de acetato de celulose;

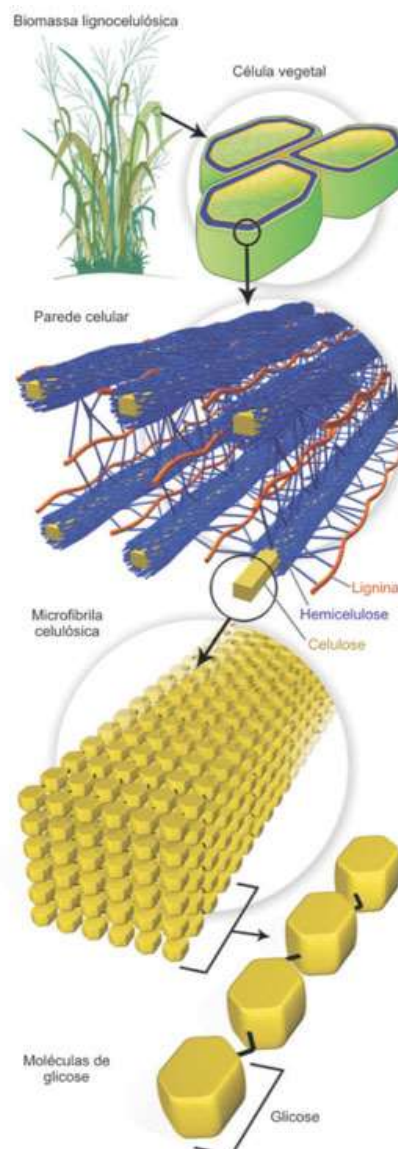
Enriquecer o hidrogel com o fertilizante NPK.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Biomassa lignocelulósica

O recurso biológico renovável mais abundante do planeta é a biomassa lignocelulósica. Esta possui estrutura rígida e fibrosa e dispõe de potencial para produção de calor, eletricidade, combustível e outros produtos químicos. A biomassa lignocelulósica é composta principalmente de três polímeros: celulose, hemicelulose (poliose) e lignina, conforme ilustra a Figura 1, juntamente com pequenas quantidades de outros componentes, como minerais e extrativos (WANG et al., 2017).

Figura 1. Estrutura da biomassa lignocelulósica.

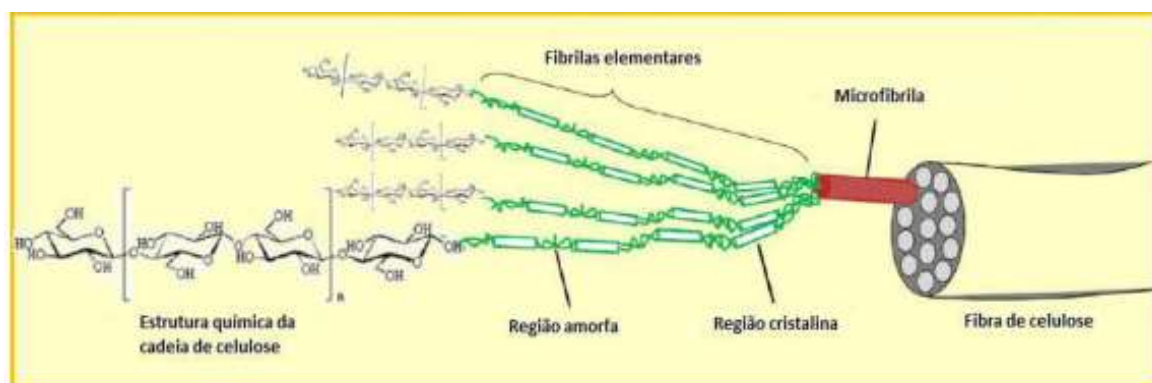


Fonte: SANTOS et al., 2012.

Dependendo do tipo de biomassa lignocelulósica, esses polímeros são organizados em estruturas tridimensionais não uniformes complexas em diferentes graus e composição relativa variável. A lignocelulose evoluiu para resistir à degradação e essa robustez ou recalcitrância da lignocelulose decorre da cristalinidade da celulose, da hidrofobicidade da lignina e do encapsulamento da celulose pela matriz lignina-hemicelulose (ISIKGOR; BECER, 2015).

O principal componente da biomassa lignocelulósica é a celulose. Esta é um homopolímero linear que possui em sua composição unidades de glicose, ligadas por uma ligação glicosídica do tipo β -1,4, sendo a unidade repetitiva do polímero a celobiose. Na natureza, a celulose não ocorre como uma molécula individual, é disposta nos vegetais na forma de conjuntos de fibras de celulose. A hierarquia morfológica é determinada por fibrilas elementares de celulose, que se ligam compondo unidades maiores denominadas microfibrilas, as quais se agrupam dando origem às fibras de celulose (CANDIDO, 2015). O esquema macroestrutural da celulose é apresentado na Figura 2.

Figura 2. Esquema macroestrutural da celulose.



Fonte: LAVOINE et al., 2012.

Cada unidade de glicose possui três hidroxilas livres, com distinções de reatividade, uma secundária no carbono 2, uma secundária no carbono 3 e uma primária no carbono 6. Em razão da disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações entre unidades de glicose de moléculas adjacentes (ligações de hidrogênio intermoleculares) e entre unidades de glicose da mesma molécula (ligações de hidrogênio intramoleculares) (ISIKGOR; BECER, 2015). Importantes propriedades físicas e químicas da celulose são conferidas devido as ligações de hidrogênio, assim, as ligações de hidrogênio intramolecular são responsáveis pela rigidez da cadeia de celulose, enquanto que as ligações intermoleculares possibilitam que a cadeia celulósica mantenha a conformação linear (CANDIDO, 2015).

A região cristalina da celulose corresponde ao local dentro das fibrilas, onde há regiões em que as cadeias poliméricas estão arranjadas de uma maneira organizada. Já a região amorfa, corresponde as regiões em que essa organização é mais desordenada, fazendo com que a celulose seja categorizada como um polímero semi-cristalino (MOON et al., 2011). Como cerca de metade do carbono orgânico na biosfera está presente na forma de celulose, a conversão de celulose em combustíveis e produtos químicos valiosos tem importância primordial (ISIKGOR; BECER, 2015). Entre as aplicações da celulose obtida de resíduos lignocelulósicos estão a produção de derivados, como o acetato de celulose, a carboximetilcelulose e a metilcelulose e, empregando processos fermentativos, a obtenção de etanol, de ácido lático, de acetona e de butanol (CANDIDO, 2015).

A hemicelulose ou poliose é o segundo polímero mais abundante. Diferentemente da celulose, a hemicelulose possui uma estrutura aleatória e amorfa, composta por vários heteropolímeros, incluindo xilano, galactomanano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano e xiloglucano. As hemiceluloses também diferem na composição; as hemiceluloses de madeira dura contêm principalmente xilanos, enquanto as hemiceluloses de madeira macia contêm principalmente glucomananos. Os heteropolímeros da hemicelulose são compostos por diferentes unidades de monossacarídeos de 5 e 6 carbonos: pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) e açúcares acetilados. As hemiceluloses são incorporadas nas paredes celulares das plantas para formar uma complexa rede de ligações que fornecem resistência estrutural, ligando fibras de celulose em microfibrilas e reticulando com lignina (AGBOR et al., 2011).

Uma outra particularidade empregada para classificar as hemiceluloses é sua solubilidade. Conforme essa classificação há dois tipos de hemiceluloses, a hemicelulose A, que possui massa molar menor que 25.000 g/mol e só é solúvel em água em pH maior que 10, e a hemicelulose B, que possui uma massa molar maior do que 500.000 g/mol e possui alta solubilidade em água em qualquer faixa de pH (CELEBIOGLU et al., 2012). As xilanas são as hemiceluloses mais abundantes presentes na parede celular de gramíneas, como a cana-de-açúcar (CANDIDO, 2015).

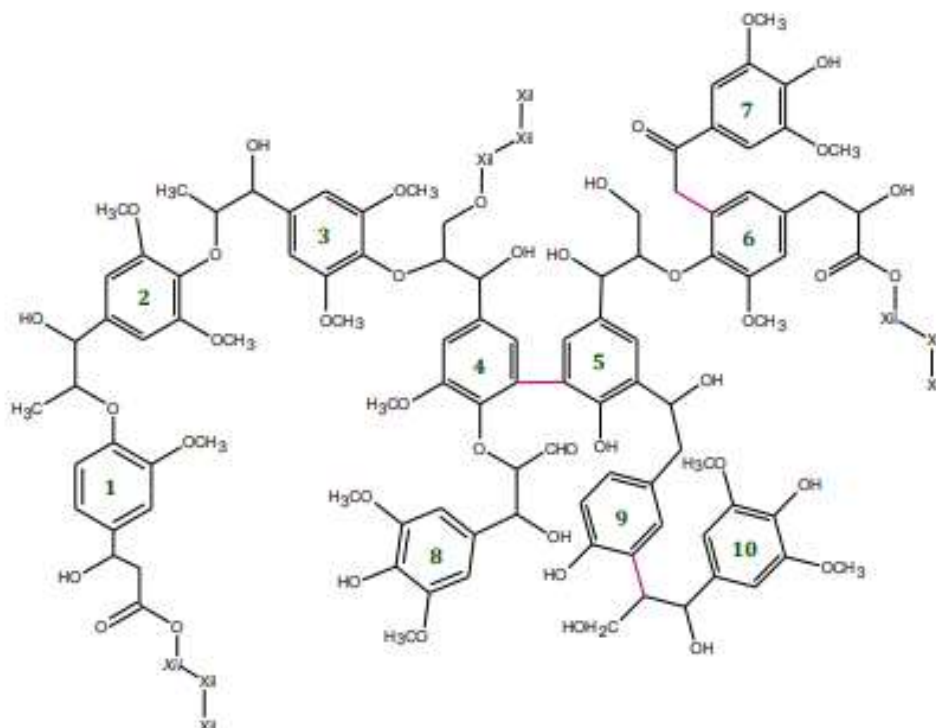
As excelentes propriedades físicas das hemiceluloses, por exemplo, biocompatibilidade, biodegradabilidade e bioatividade, aumentaram o interesse do aproveitamento da biomassa num modelo de biorrefinaria (PENG; SHE, 2014). Dessa maneira, são crescentes os estudos de utilização das hemiceluloses como matéria-prima na obtenção de produtos de alto valor agregado, como biomateriais, produtos químicos especiais e fármacos, no caso do emprego da cadeia polimérica de hemicelulose; e acetona, butanol, furfural e

hidrogênio (MATEO et al., 2012; GÜRBÜZ et al., 2013; OLCAY et al., 2013), no caso do emprego dos monômeros gerados após a quebra da cadeia hemicelulósica.

Finalmente, a lignina é o terceiro componente da biomassa, consiste em um polímero tridimensional de unidades fenilpropanóides. Funciona como a cola celular que fornece resistência à compressão do tecido da planta e das fibras individuais, rigidez à parede celular e resistência a insetos e patógenos. O acoplamento oxidativo de três blocos de construção diferentes de fenilpropano, monolignóis: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, forma a estrutura da lignina. As unidades monoméricas fenilpropanóides correspondentes no polímero de lignina são identificadas como unidades p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e seringil (S), respectivamente (ISIKGOR; BECER, 2015).

A lignina é a macromolécula aromática mais abundante disponível no planeta (CANDIDO, 2015). De planta para planta ocorre uma variação na composição final, na estrutura e na distribuição da lignina na parede celular (WANG et al., 2012). A cana-de-açúcar, por pertencer à família das gramíneas, apresenta uma lignina do tipo GHS, isto é, em sua estrutura estão presentes os três precursores, além de estar ligada, através de ligações do tipo éter e éster, com ácidos p-hidroxiamínicos como o ácido ferúlico e ácido p-cumárico (RALPH, 2010). Na Figura 3, têm-se um modelo de lignina de palha de cana proposto por Gambarato (2014).

Figura 3. Modelo de lignina da palha de cana-de-açúcar.



Fonte: GAMBARATO, 2014.

A lignina é obtida, atualmente, principalmente do licor negro proveniente do processo de polpação na indústria de polpa e papel. Todavia, esta lignina é empregada diretamente na geração de energia dentro da própria planta industrial, possibilitando também a recuperação dos reagentes de polpação. As potenciais aplicações da lignina residem no campo da valorização na cadeia de produção de biocombustíveis e energia através da biomassa vegetal que não seja madeira; produção de produtos poliméricos e produção de monômeros aromáticos. Vários estudos para modificação da estrutura da lignina para aprimorar suas propriedades vêm sendo conduzidos a fim de conseguir extrair todo seu potencial, entre as aplicações pesquisadas estão bioplásticos, biocompósitos, adsorventes, fibra de carbono, vanilina, produtos fenólicos, resinas e poliuretanos (CANDIDO, 2015).

Ademais, junto aos componentes da parede celular existem várias substâncias de diferentes classes e de composição química distintas. Logo, há dificuldade de se encontrar um sistema claro e compreensivo de classificação, sendo classificados de maneira geral em extrativos (material orgânico) e cinzas (material inorgânico). Estes são responsáveis por certas propriedades dos materiais lignocelulósicos, como odor, cor e gosto, assim como proteção no metabolismo das plantas e contra pragas. Todavia, não possuem contribuição favorável nos processos de conversão de biomassa, mas sim um efeito inibitório (FENGEL; WEGENER, 1989; KLOCK; MUÑIZ, 1998 apud CANDIDO, 2015).

Celulose, hemicelulose e lignina não são distribuídas uniformemente dentro das paredes celulares. A estrutura e a quantidade desses componentes da parede celular da planta variam de acordo com as espécies, tecidos e maturidade da parede celular da planta. Geralmente, a biomassa lignocelulósica consiste em 35 a 50% de celulose, 20 a 35% de hemicelulose e 10 a 25% de lignina (SANTOS et al., 2012). Cinzas e extrativos compõem a fração restante (ISIKGOR; BECER, 2015).

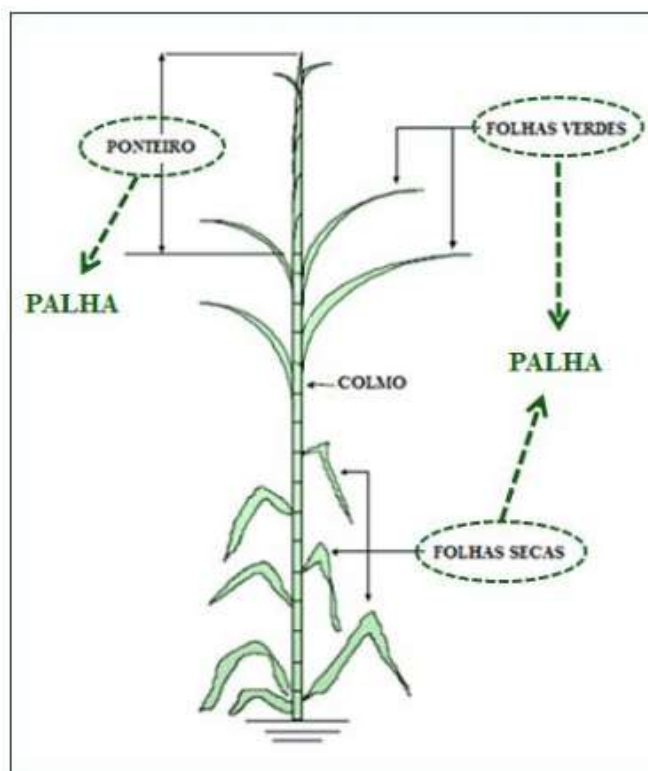
3.1.1 Palha de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum* spp) pertence à família Poaceae, não possui uma origem estabelecida, mas acredita-se que esta seja oriunda da região sudeste da Ásia (CIB, 2009). Atualmente, o Brasil é o maior produtor e exportador de cana-de-açúcar do mundo, com produção, no período de janeiro a setembro de 2019, de mais de 6 bilhões de toneladas (IBGE, 2020). Desde a brotação até a maturação, o crescimento e desenvolvimento da cultura da cana são de modo direto influenciados pela variedade, temperatura, luminosidade (fotoperíodo), condições hídricas e quantidade de nutrientes presentes no solo e as decorrências dessas

influências refletem na produção final de colmos que são levados para indústria, e de palha que permanece na superfície (MENANDRO, 2016).

No Brasil, após o final da década de 90, iniciou-se a colheita mecanizada que fortaleceu-se por leis que dispõem da extinção gradual da queima dos canaviais. Dessa maneira, a palha da cana-de-açúcar passou a permanecer na superfície do solo, ofertando benefícios, como a conservação do solo, expansão da atividade biológica, controle de plantas daninhas, elevação nos estoques de carbono no solo e ciclagem de nutrientes. Por outro lado, em algumas condições climáticas específicas, têm-se notado que vastas quantidades de palha podem apresentar minimização da brotação das soqueiras (as raízes que sobram dentro e fora da terra, após o corte da cana), assim como aumentam a incidência de pragas e o risco de incêndios. É indicado retirar, parcialmente, a palha da superfície do solo, mas sempre planejando essa retirada conforme o tipo de solo e seu potencial de produção (MENANDRO, 2016). A Figura 4 apresenta a estrutura típica da cana-de-açúcar:

Figura 4. Representação esquemática da estrutura típica da cana-de-açúcar.



A palha de cana-de-açúcar é composta pelas folhas verdes e parcialmente secas, entrenós em formação (palmito) que formam o “ponteiro da cana”, e cartucho de folhas novas enroladas ao redor do meristema apical. **Fonte:** GEORGES, 2011.

A palha de cana-de-açúcar compreende a parte aérea da cana-de-açúcar, é composta pelas folhas (lâmina foliar e bainha) verdes e parcialmente secas (folhas mortas) e pelos

ponteiros de cana, formados pelos entrenós imaturos do topo (“palmito”) e folhas novas enroladas ao redor do meristema apical (GEORGES, 2011). Sendo assim, a palha apresenta-se como um importante subproduto da cana-de-açúcar, sendo constituída por uma biomassa lignocelulósica composta por lignina, hemiceluloses, celulose e outros componentes em menores proporções. Na Tabela 1 é apresentado a caracterização química da palha de cana-de-açúcar em diferentes regiões do Brasil.

Tabela 1. Composição química da palha de cana-de-açúcar em diferentes regiões do Brasil.

Palha de cana-de-açúcar	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Extrativos	Total
	%					
MG	45,3	31,51	16,7	5,9	16,1	99,41
SP	44,44	30,7	19,8	3,9	16,7	98,84
PR	44,98	30,92	18,9	4,8	16,8	99,6
MT	43,57	30,53	19,4	5,3	16,70	98,8
AL	43,02	31,85	20,2	4,4	14,1	99,47
Média	44,26 ± 1,35	31,10 ± 0,78	19,01 ± 1,95	4,86 ± 1,10	16,68 ± 2,83	
Desvio Padrão	0,95	0,56	1,38	0,78	2,01	

* Intervalo de confiança calculado das médias para $\alpha = 5\%$.

Fonte: SANTOS et al., 2014.

Desta maneira, a palha pode se tornar fonte de energia para inúmeros processos, por meio da utilização de tecnologias específicas para esta finalidade. Esse é o desafio atual do setor: encontrar a melhor alternativa para a utilização eficiente da palha de cana, que englobe benefícios agrônômicos, industriais e ambientais. Pelo lado industrial têm-se observado novas possibilidades de emprego da palha, como exemplo, a cogeração de energia e a produção de etanol de 2º geração e/ou materiais de alto valor agregado, o que torna o reaproveitamento desse resíduo bastante interessante. Todavia, para o emprego da palha em distintos processos produtivos é preciso que seus componentes sejam fracionados (celulose, hemicelulose e lignina), transformando-os em matéria-prima. Nesta separação é essencial a etapa de pré-tratamento, que possui a finalidade de romper a estrutura lignocelulósica (SANTOS et al., 2012).

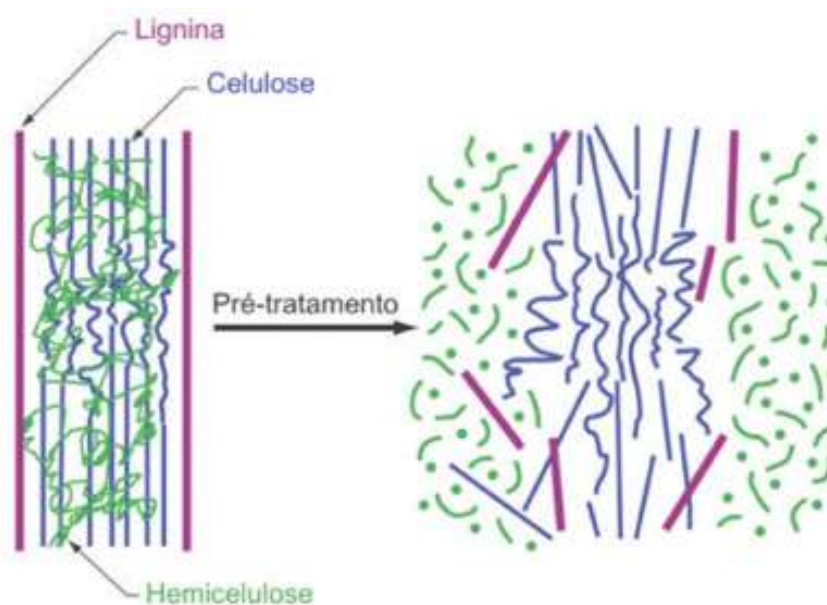
3.2 Métodos de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica

Um dos objetivos mais importantes do refino de biomassa lignocelulósica é fracioná-la em seus três componentes principais: celulose, hemiceluloses e lignina. Os métodos de tratamento de etapa única, como a pirólise, não são eficientes. Embora apresentem custos mais baixos, a

desconstrução da biomassa lignocelulósica ocorre, pois esses métodos geralmente dependem de altas temperaturas. É altamente inconveniente e difícil separar os produtos químicos e combustíveis visados via métodos de etapa única porque o bio-óleo produzido consiste em uma mistura de centenas de compostos (BARAKAT; VRIES; ROUAU, 2013).

Assim, é preciso um processamento prévio para separar as três frações macromoleculares, sendo denominado de pré-tratamento. A aplicação dos métodos de pré-tratamento altera as características naturais de ligação dos materiais lignocelulósicos, modificando a estrutura supramolecular da matriz celulose-hemicelulose-lignina, conforme apresentado na Figura 5. Portanto, o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, antes de outros métodos de tratamento, é uma etapa essencial para aumentar a acessibilidade e a biodegradabilidade da celulose e hemicelulose para ação enzimática ou química (ISIKGOR; BECER, 2015).

Figura 5. Ilustração do princípio de ação do pré-tratamento na estrutura da biomassa lignocelulósica.



O pré-tratamento da biomassa constitui uma etapa fundamental, que tem como finalidade a desorganização do complexo lignocelulósico e, como consequência, o aumento da acessibilidade aos seus componentes. **Fonte:** SANTOS et al., 2012.

Os métodos de pré-tratamento são divididos em diferentes categorias, como métodos mecânicos, químicos, físico-químicos e biológicos ou várias combinações destes (BARAKAT; VRIES; ROUAU, 2013). Várias opções de pré-tratamento foram relatadas para fracionar, solubilizar, hidrolisar e separar componentes de celulose, hemicelulose e lignina. Alguns deles incluem moagem, irradiação, microondas, explosão de vapor, explosão de fibra de amônia (AFEX), CO₂ supercrítico e sua explosão, SO₂, hidrólise alcalina, ácidos inorgânicos, processos de

organossolv, oxidação úmida, ozonólise, hidrólise de ácido concentrado, ácido diluído e pré-tratamentos biológicos. O objetivo comum desses métodos é reduzir o tamanho da biomassa e abrir sua estrutura física. Foi relatado que cada um desses métodos possui vantagens e desvantagens distintas (SILVA, 2014; ISIKGOR; BECER, 2015; CANDIDO, 2015).

Estima-se que para o emprego industrial da biomassa lignocelulósica, a fase de pré-tratamento consiste no mínimo 20% do total de custos da produção (YANG; WYMAN, 2008). Dessa maneira, uma variedade de estudos têm sido executados com a finalidade de aprimorar a eficiência dos processos e reduzir gastos. Eficiente balanço de energia; baixos custos operacionais, de capital, de matéria-prima (biomassa) e dos processos de *downstream*; baixa demanda de energia; fácil operação; adequados *design* e dimensão do reator de pré-tratamento e mínima perda dos componentes lignocelulósicos são as características consideradas desejáveis para um pré-tratamento (CANDIDO, 2015).

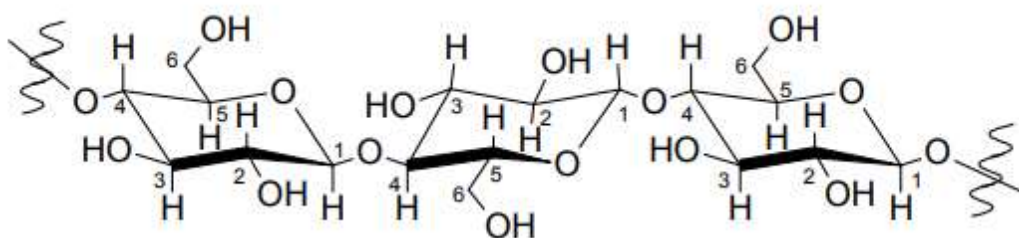
3.3 Derivados de celulose como matéria-prima

A celulose é um material fibroso, que apresenta as vantagens de ser biodegradável, renovável e disponível a baixo custo, visto que está presente em grande abundância nos vegetais. Entretanto, na sua forma “*in natura*” é insolúvel em água e nos solventes orgânicos convencionais em consequência das fortes interações intermoleculares de ligação de hidrogênio que existem entre as cadeias de celulose, limitando suas aplicações na forma original (SENNA, 2015). Para contornar esta situação, uma das alternativas é a modificação da sua estrutura polimérica, isto é, reagindo os grupamentos hidroxilas (-OH), o que torna viável a obtenção de derivados celulósicos, com diferentes propriedades físicas e químicas (MALHEIRO, 2014).

Assim, as propriedades físicas e químicas são definidas pelo grau de substituição (GS) e grau de polimerização (GP). O termo GS é empregado para mostrar a extensão da reação e é designado como o número médio de grupos OH substituídos na unidade de anidroglicose. Dessa maneira, há três possibilidades de modificação da celulose, correspondentes aos três grupos hidroxila existentes por cada molécula de D-Glucose da cadeia (C2, C3 e C6), pode-se então conseguir um GS máximo de três. O comprimento médio da cadeia (GP) é outro fator que afeta fortemente as propriedades físicas e químicas dos derivados de celulose. Este pode ser controlado pela alta seleção do tipo de polpa de dissolução e pelo controle das condições de reação durante a formação dos derivados de celulose (CANDIDO, 2015). Várias reações são possíveis, entre elas: adição, substituição, nitração, acetilação, esterificação e oxidação (SILVA, 2014). A Figura 6 apresenta a estrutura polimérica da celulose, a qual possui uma

cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente, configurando-se unicamente e exclusivamente de unidades de β -D-anidroglicopirranose, que se ligam entre si por meio dos carbonos 1 - 4, possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina (CANDIDO, 2015).

Figura 6. Estrutura polimérica da celulose.



Fonte: MEIRELES, 2007.

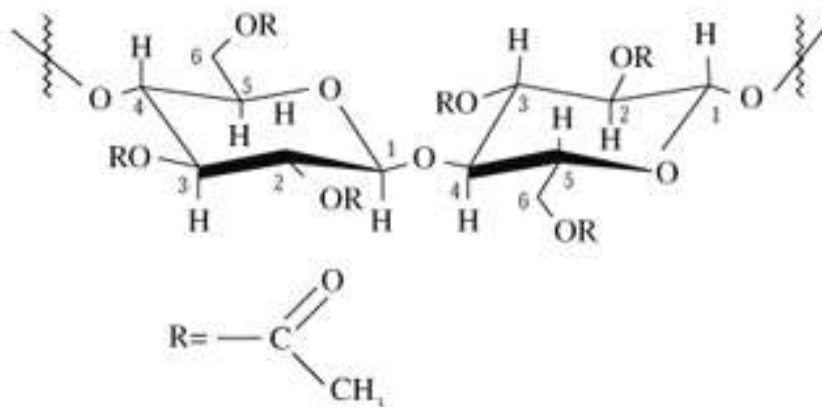
Assim, o que distingue os derivados de celulose e determina suas propriedades específicas como solubilidade, toxicidade, estabilidade química e térmica são a composição e combinação dos grupos substituintes além do grau de substituição e a distribuição dos grupos funcionais. Na obtenção de derivados celulósicos por reações de substituição, principalmente esterificações, eterificações e acetilações, acontece a inserção de radicais orgânicos na molécula, que pode ser metil, etil, ou outro grupo com estrutura química mais complexa. A acetilação, isto é, a substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila, forma os acetatos de celulose (MALHEIRO, 2014).

3.3.1 Acetato de celulose

O acetato de celulose (AC) (Figura 7) é um dos ésteres de ácidos orgânicos derivados de celulose, produzido pela substituição dos grupos hidroxilas das unidades de glicose por grupos acetila. Dessa maneira, é possível gerar materiais com distintos graus de substituição (GS), o qual pode variar de celulose pura (grau de substituição zero), até triacetato de celulose (grau de substituição três). O AC, atualmente, é obtido por meio de uma reação de acetilação da celulose de polpas de celulosas, como ilustrado na Figura 8, através de reações de esterificação entre as hidroxilas livres da celulose e o anidrido acético (agente acetilante) catalisado por ácido sulfúrico concentrado (CANDIDO, 2015). Condições rigorosas e um

controle de processo detalhista são empregados para obter um grau de substituição superior a 2,5 (obtenção de triacetato) (FAN et al., 2014).

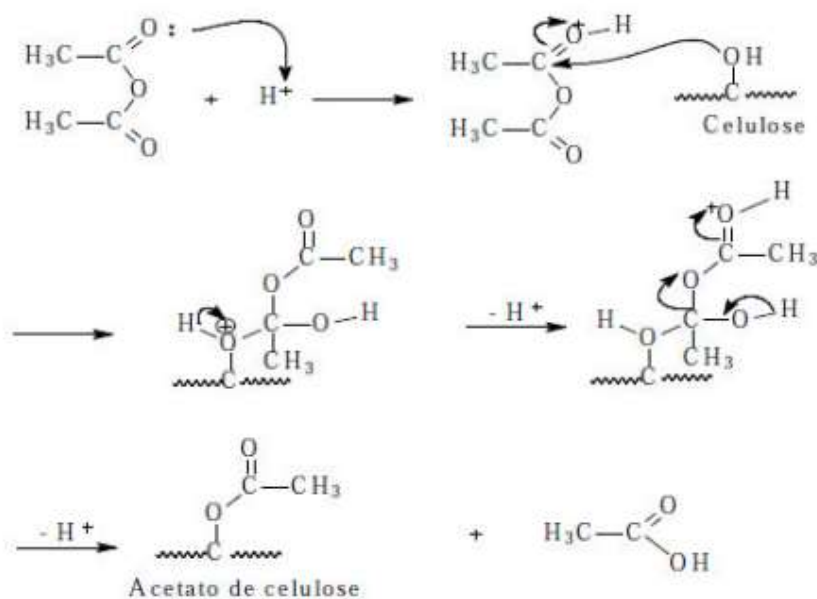
Figura 7. Estrutura do acetato de celulose.



Fonte: CERQUEIRA et al., 2010.

Os métodos homogêneo ou heterogêneo podem ser utilizados para obtenção de acetato de celulose, através da reação de acetilação. Ambos empregam uma mistura de ácido acético e anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico, todavia, a diferença entre os métodos consiste no fato de que na acetilação heterogênea emprega-se um agente não inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Na acetilação homogênea não se emprega o tolueno e a celulose é solubilizada no meio reacional, o que ocasiona mudanças na morfologia das fibras de celulose (RODRIGUES FILHO et al., 2008).

Figura 8. Mecanismo de acetilação da celulose.



Fonte: CANDIDO, 2015.

Na indústria, o algodão e a madeira são as matérias-primas mais empregadas na produção do acetato de celulose (RODRIGUES FILHO et al., 2008). Todavia, os resíduos lignocelulósicos, devido seu baixo-custo e vasta disponibilidade em grandes quantidades por conta do cultivo em escala global, chamaram atenção como matéria-prima na produção de acetato de celulose e inúmeros estudos vêm sendo conduzidos para concretizar essa nova tendência (FAN et al., 2014). A Tabela 2 apresenta uma revisão de literatura sobre estudos que empregaram materiais lignocelulósicos na síntese de acetato de celulose.

Tabela 2. Síntese de acetato de celulose a partir de resíduos lignocelulósicos.

Matéria-prima	Método	Grau de substituição (GS)	Classificação	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar e poliestireno de copos descartáveis	Acetilação homogênea	2,76	Triacetato de celulose	Meireles, 2007
Caroço de manga	Acetilação homogênea	2,87	Triacetato de celulose	Cruz, 2010
Bagaço de cana-de-açúcar	Acetilação homogênea	2,60	Diacetato de celulose	Cerqueira et al., 2010
Bagaço de cana-de-açúcar	Acetilação homogênea	2,94	Triacetato de celulose	Cerqueira et al., 2010
Palha de milho	Acetilação homogênea	2,49	Diacetato de celulose	Ribeiro, 2013
Palha de milho	Acetilação homogênea	2,78	Triacetato de celulose	Ribeiro, 2013
Bagaço de cana-de-açúcar	Acetilação homogênea	2,84	Triacetato de celulose	Silva, 2014
Bagaço de cana-de-açúcar	Acetilação homogênea	2,52	Diacetato de celulose	Candido, 2015
Palha de cana-de-açúcar	Acetilação homogênea	2,72	Triacetato de celulose	Candido; Gonçalves, 2016
Palha de sorgo	Acetilação homogênea	2,62	Diacetato de celulose	Alves et al., 2017
Endocarpo de babaçu	Acetilação homogênea	2,63	Diacetato de celulose	Amaral, 2019
Bagaço de cana-de-açúcar	Acetilação homogênea	2,64	Diacetato de celulose	Santos et al., 2020
Bucha vegetal	Acetilação homogênea	2,69	Diacetato de celulose	Santos et al., 2020
Bagaço de cana-de-açúcar	Acetilação homogênea	2,80	Triacetato de celulose	Brites et al., 2020

Fonte: DO AUTOR, 2020.

Assim, pela possibilidade de ser obtido através de fontes renováveis, o acetato de celulose torna-se um produto sustentável e ecologicamente correto. Ademais, o AC possui alta

relevância comercial, visto que é um material que apresenta biocompatibilidade, boa capacidade de dessalinização, baixo custo e biodegradabilidade, em razão da labilidade biológica da ligação éster que acontece entre a cadeia de celulose e o grupo acetila (EDGAR et al., 2001).

O AC, como fibra, é utilizado como aditivo em tecidos por propiciar ao produto final maciez, conforto, brilho e sensação natural; como aditivo em tintas e revestimentos, em filtros de cigarro para retirar partículas durante o consumo; na produção de filmes poliméricos, compósitos, produtos médicos e farmacêuticos (CANDIDO, 2015). Além disso o AC pode ser empregado nos processos de separação por membranas, tais como hemodiálise, nanofiltração, osmose inversa, sensores e proteção de filmes ópticos e separação de gases. Assim como tem sido estudado para liberação controlada de medicamentos, em razão de possuir propriedades como baixa toxicidade, boa estabilidade, elevada permeabilidade, elevada temperatura de transição vítrea (T_g) e habilidade para a formação de micro e nanopartículas (CERQUEIRA et al., 2010). Espera-se que até 2026 o mercado de AC movimente aproximadamente 7,96 bilhões de dólares (SANTOS et al., 2020).

3.4 Hidrogéis

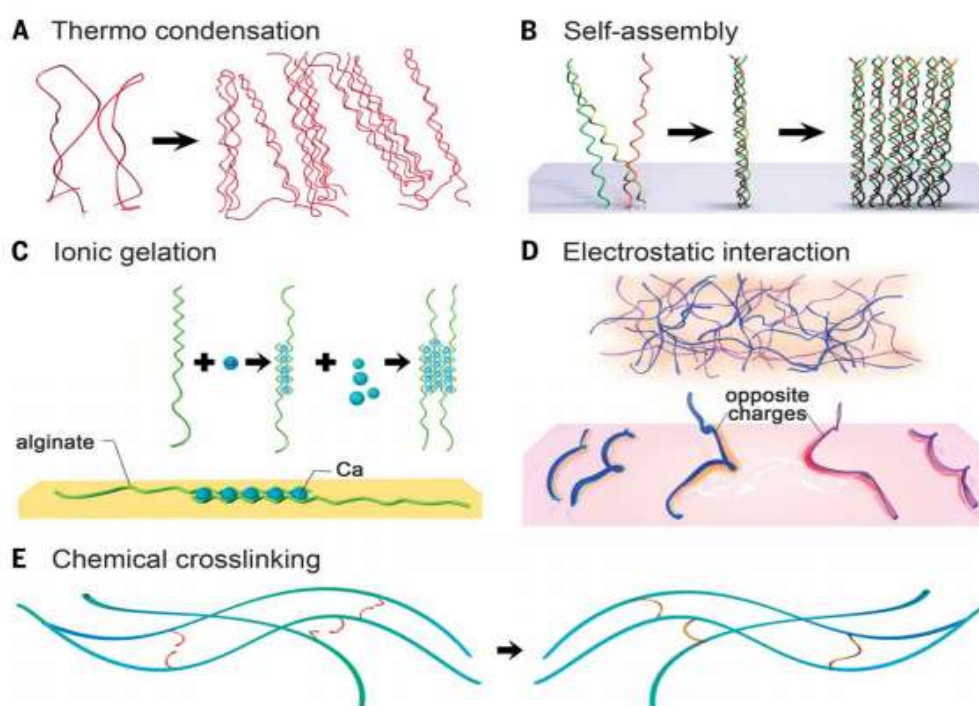
Os hidrogéis podem ser definidos como sistemas que compreendem redes poliméricas tridimensionais, fisicamente ou quimicamente ligadas, que retêm água no espaço intermolecular. A capacidade dos hidrogéis de absorver água surge de grupos funcionais hidrofílicos ligados ao esqueleto polimérico, enquanto sua resistência à dissolução surge de ligações cruzadas entre as cadeias da rede (AHMED, 2015). Estes podem ser categorizados em distintas categorias de acordo com inúmeros parâmetros, englobando os métodos de preparação, cargas iônicas, e características estruturais e mecânicas.

Baseando-se nos métodos de preparação, os hidrogéis podem ser: hidrogéis homopoliméricos, que referem-se à rede polimérica derivada de uma única espécie de monômero, que é uma unidade estrutural básica que compreende qualquer rede polimérica; hidrogéis copoliméricos, que são compostos de duas ou mais espécies diferentes de monômeros com pelo menos um componente hidrofílico, dispostos em uma configuração aleatória, em bloco ou alternada ao longo da cadeia da rede de polímeros; e hidrogel polimérico interpenetrante multipolímero (IPN), uma importante classe de hidrogéis, que é composto por dois componentes poliméricos sintéticos e/ou naturais reticulados independentes, contidos em forma de rede (AHMED, 2015).

De acordo com a presença ou ausência de carga elétrica localizada nas cadeias reticuladas, podem ser classificados em quatro categorias: (1) não iônico (neutro); (2) iônico (incluindo aniônico ou catiônico); (3) eletrólito anfotérico (anfolítico) contendo grupos ácido e básico; e (4) zwitteriônicos, que contém grupos aniônicos e catiônicos em cada unidade estrutural de repetição. Com base nas características estruturais físico-químicas da rede, os hidrogéis também podem ser classificados como: hidrogéis amorfos, semi-cristalinos, hidrogênio-ligado, supramolecular, ou hidrocoloidal (SENNA, 2015).

No sentido mais sucinto, um hidrogel é simplesmente uma rede polimérica hidrofílica reticulada de alguma maneira para produzir uma estrutura elástica. Assim, qualquer técnica que possa ser usada para criar um polímero reticulado pode ser usada para produzir um hidrogel, incluindo emaranhamento físico, interações iônicas e reticulação química (Figura 9). A maioria dos métodos de gelificação física depende das propriedades intrínsecas dos polímeros. Essa dependência limita a capacidade de ajustar os atributos dos hidrogéis, mas é fácil obter a gelificação sem a necessidade de modificar as cadeias poliméricas e geralmente é fácil reverter quando necessário. Por outro lado, abordagens químicas podem ser usadas para permitir um gerenciamento mais controlável e preciso da reticulação potencialmente de maneira definida espacial e dinamicamente (ZHANG; KHADEMHOSEINI, 2017).

Figura 9. Reticulação de hidrogéis.

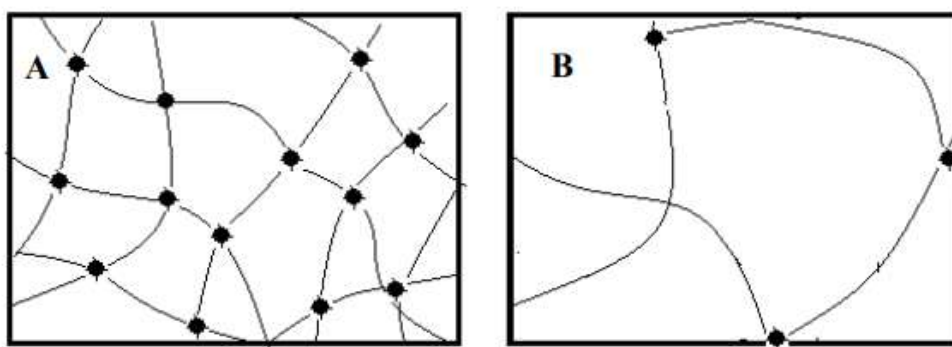


Reticulação de hidrogéis. (A a D) Reticulação física. (A) Emaranhamento induzido termicamente de cadeias poliméricas. (B) Automontagem molecular. (C) Gelificação iônica. (D) Interação eletrostática. (E) Reticulação química. **Fonte:** ZHANG; KHADEMHOSEINI, 2017.

Em geral, as três partes integrais da preparação de hidrogéis são monômero, iniciador e reticulador. Para controlar o calor da polimerização e as propriedades finais dos hidrogéis, podem ser utilizados diluentes, como água ou outras soluções aquosas. Em seguida, a massa de hidrogel precisa ser lavada para remover as impurezas deixadas no processo de preparação, o que inclui monômeros não reagidos, iniciadores, reticuladores e produtos indesejados produzidos por meio de reações colaterais (AHMED, 2015). Os hidrogéis são geralmente preparados a partir de monômeros polares. De acordo com os materiais de partida, eles podem ser divididos em hidrogéis de polímeros naturais, hidrogéis de polímeros sintéticos e combinações das duas classes.

As propostas de aplicações dos hidrogéis dependem essencialmente da sua capacidade de absorver água, essa capacidade de intumescimento vem da presença de grupos hidrofílicos como $-OH$, $-CONH$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-CONH_2$ em sua rede polimérica; e a insolubilidade se justifica em razão das reticulações (ligações covalentes) ou interações físicas das cadeias polimérica (AHMED, 2015). O mecanismo de ação dos hidrogéis baseia-se na interação das cadeias poliméricas com a água resultando em uma expansão devido ao aumento da distância entre suas ligações e consequente aumento de volume (Figura 10). Seu estado de equilíbrio é atingido quando a força de osmose que conduz a água para o interior das cadeias se iguala a força elástica de retração do gel (VIEIRA, 2015).

Figura 10. Esquema de uma matriz polimérica com suas reticulações.



A ligação entre polímeros lineares é responsável pela formação de poros que absorverão água e outros líquidos (A). Quando intumescido (B), a água penetra o interior dos poros que se expandem provocando um aumento de volume do hidrogel. **Fonte:** VIEIRA, 2015.

3.4.1 Hidrogéis superabsorventes

Hidrogéis superabsorventes, também denominados de hidroretentores, podem ser definidos como polímeros que possuem capacidade de absorver em sua estrutura elevadas

quantidades de água (ou fluidos biológicos) sem que aconteça dissolução de suas cadeias (VIEIRA, 2015). Para ser denominado hidrogel polimérico superabsorvente ou, apenas, polímero superabsorvente, geralmente representado por SAP (*Superabsorbent Polymer*) é necessário que este apresente uma capacidade de absorção de água acima de cerca de cem vezes da sua massa seca, isto é, a capacidade de reter água ultrapassa 100% (KARADAG; ÜSÜM; SARAYDIN, 2002; ZHENG; ZHANG; WANG, 2007). Os polímeros superabsorventes representam uma relevante classe de polímeros, e em comparação com outros materiais absorventes são capazes de absorver grandes quantidades de água (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1998 apud KANSAON, 2019).

A absorção de água pelo hidrogel ocorre através do seguinte mecanismo: inicialmente, acontece a hidratação dos grupos polares e hidrofílicos. Quando os grupos polares são hidratados, ocorre a expansão da rede e exposição dos grupos hidrofóbicos, que por sua vez, também podem interagir por meio de forças de Van Der Waals, com as moléculas de água. Após a interação dos sítios hidrofílicos e hidrofóbicos com as moléculas de água, a rede polimérica absorve uma quantidade de água adicional em razão de uma força osmótica efetuada pela rede em direção à diluição infinita. De modo que, as ligações cruzadas covalentes são responsáveis por limitar esta expansão adicional, levando assim a uma força de retenção elástica na cadeia. Dessa maneira, o hidrogel alcançará o equilíbrio de expansão. A expansão ocasionada pela água adicional absorvida é nomeada de “água livre”, acredita-se que esta preencha os espaços vazios da rede polimérica (MOTTA, 2009).

Os hidrogéis poliméricos mais eficientes em absorver água são aqueles que carregam certo caráter iônico em sua estrutura, visto que a repulsão é importante para possibilitar o intumescimento do polímero em fluidos aquosos. Os hidrogéis poliméricos iônicos em sua síntese, possuem além de um monômero principal e de um monômero responsável pelas ligações cruzadas (reticulador), um monômero iônico. Enquanto nos hidrogéis poliméricos não-iônicos, o principal mecanismo de solvatação da água é a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidrofílicos do polímero, nos hidrogéis iônicos, em adição à expansão consequente das ligações de hidrogênio e outras interações mais fracas, os íons são solvatados com maior intensidade em comparação aos grupos funcionais não-iônicos, como resultado de fortes interações dipolo-íon entre o polímero e as moléculas de água, o que resulta em maior absorção (BUCHHOLZ, 1997 apud KANSAON, 2019).

O grau de expansão dos hidrogéis superabsorventes é decorrente da proporção entre as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, modulada pelo tamanho das cadeias e pela densidade de reticulação, somado ao potencial de dissociação de grupos funcionais ionizáveis ligados às

cadeias (MAHINROOSTA et al., 2018). As hidroxilas (-OH), os ácidos carboxílicos (-COOH) e as aminas primárias (-CONH) e secundárias (CONH₂), grupos sulfônicos (-SO₃H) são os grupos funcionais mais comuns, além de outros grupos que podem ser encontrados dentro do esqueleto do polímero ou como cadeia laterais. Portanto, os hidrogéis superabsorventes são polieletrólitos, em razão dos grupos funcionais ionizáveis, ao longo das cadeias poliméricas. Resultando em uma rede polimérica que possui íons fixos e íons livres. Os íons fixos podem ser cátions ou ânions, dependendo do grupo funcional, sendo os livres, majoritariamente, contra-íons (KANSAON, 2019).

Os hidrogéis superabsorventes são materiais com comportamentos peculiares e cientificamente consideráveis. Os SAPs, no estado seco, são duros e se assemelham com areia branca ou com açúcar de mesa. Tal semelhança desaparece quando o SAP é colocado em contato com água ou solução aquosa, visto que, de modo gradual, o polímero vai absorvendo água e se tornando flexível, se apresentando a um gel (KANSAON, 2019).

Contrário ao comportamento apresentado pelas esponjas, que liberam a água absorvida, quando pressionadas com os dedos, os hidrogéis, mesmo sob pressão, são uma classe única de rede macromolecular que pode conter uma grande fração de solvente dentro de sua estrutura e retê-la. Ademais, detém da capacidade de deformação e mobilidade, o que materiais rígidos não possuem em razão do seu menor módulo de elasticidade. Alguns polímeros superabsorventes podem apresentar modificações específicas sob determinadas variações do ambiente, como temperatura, pH, campo magnético, campo elétrico, entre outros, o que amplia o interesse na utilização desse material (KANSAON, 2019).

Assim, em razão das excelentes características apresentadas pelos hidrogéis superabsorventes, são empregados em muitas aplicações e áreas, desde utilidades domésticas como fraldas, absorventes descartáveis e artefatos de decoração até produtos de emprego farmacêutico e médico como substituição de cartilagens e cápsulas de liberação controlada de fármacos. Além dessas aplicações, os SAPs são utilizados como condicionadores de solo para agricultura, revestimento de materiais cirúrgicos, materiais para empacotamento de colunas cromatográficas, sensores, tratamento de efluentes e na fabricação de lentes de contato flexíveis visto que alguns materiais superabsorventes possuem transparência em relação à radiação visível e estabilidade (MOTTA, 2009; VIERA, 2015; KANSAON, 2019).

Os SAPs mais usuais empregados no mercado de produtos descartáveis são produzidos através de recursos de petróleo e a seu emprego e decorrente acúmulo como resíduo sólido ocasiona impactos ao meio ambiente. Como solução para esta situação, a utilização de recursos renováveis na obtenção destes polímeros superabsorventes tornou-se um dos focos das

biorrefinarias, visto que podem ofertar recursos abundantes e de baixo custo de produção, biocompatibilidade e biodegradabilidade (PENG et al., 2014).

3.4.1.1 Hidrogéis superabsorventes à base de celulose

A produção de hidrogéis de celulose é possível, contudo, é inviável economicamente em razão da insolubilidade da celulose nos solventes orgânicos convencionais. Em princípio, os hidrogéis de celulose podem ser preparados a partir de uma solução de celulose através de reticulação física, pois a celulose tem muitos grupos hidroxila que podem formar uma rede ligada à ligação de hidrogênio (CHANG; ZHANG, 2011).

Hidrogéis de celulose são obtidos basicamente por três etapas diferentes: solubilização da celulose; reação de esterificação/reticulação e lavagem do produto final. Os solventes de celulose rompem as ligações de hidrogênio, eliminando a estrutura supramolecular da celulose quase na sua totalidade. Neste contexto, o solvente fluoreto de tetrabutylamônio trihidratado em dimetilsulfóxido (DMSO/TBAF) é eficiente e largamente empregado em sínteses homogêneas (GURGEL, 2007 apud VIEIRA, 2015).

Recentemente, novos sistemas aquosos, como o N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO), líquidos iônicos (LIs) e sistemas aquosos alcalinos/uréia (ou tioureia) foram desenvolvidos para dissolver a celulose, oferecendo grandes oportunidades para a preparação de hidrogéis de celulose. A celulose bacteriana (CB) também é uma forte candidata à fabricação de hidrogéis à base de celulose, uma vez que certas espécies bacterianas possuem a capacidade de sintetizar hidrogéis de celulose puros (CHANG; ZHANG, 2011).

Contudo, derivados de celulose como o acetato de celulose com grau de substituição superiores a 2,2 podem ser uma boa alternativa, pois, os mesmos são solúveis em solventes orgânicos tradicionais como acetona (propanona), dimetilformamida (DMF), entre outros. E também possuem hidroxilas livres que permitem a realização de reações de esterificação e entrecruzamento (SENNA et al., 2014).

Vários produtos de hidrogel superabsorventes à base de celulose estão disponíveis comercialmente ou em processo de desenvolvimento. Além disso, muitas patentes sobre hidrogéis superabsorventes à base de celulose foram concedidas para várias aplicações possíveis. A maioria deles é utilizada para agricultura e horticultura, campo de cuidados pessoais de saúde, tratamentos de água, biomedicina e aplicações de comportamento inteligente de resposta a estímulos. Além disso, muitas aplicações promissoras como barreiras protetoras

para compostos orgânicos voláteis derramados no meio ambiente e como absorventes para óleos usados também estão sendo exploradas (MA; LI; BAO, 2015).

3.4.2 Hidrogéis na agricultura

Sendo a água indispensável à vida no planeta, um dos problemas mais graves enfrentados pela agricultura é a sua escassez, o que torna-se uma adversidade para o desenvolvimento e a sobrevivência das plantas e como consequência a redução da produção agrícola. Dessa maneira, uma aplicação interessante dos hidrogéis superabsorventes é na agricultura, visto que os SAPs, em razão de sua vasta capacidade de absorção de água, podem ser úteis nestes casos, otimizando a capacidade de retenção de água (MOTTA, 2009).

Biodegradação, grande intumescimento e baixo custo de produção são alguns dos requisitos que devem ser observados nos materiais poliméricos para serem utilizados na agricultura. Assim, o fator econômico é um aspecto relevante que deve ser considerado na síntese de hidrogéis superabsorventes com aplicações voltadas para a agricultura. De modo que a adição desses SAPs no solo aperfeiçoa a disponibilidade de água, minimiza as perdas por percolação e lixiviação de nutrientes e aprimora a aeração e drenagem do solo, acelerando o desenvolvimento do sistema radicular e da parte aérea das plantas (SENNA, 2015).

Os hidrogéis também podem contribuir para reduzir os problemas de contaminação dos solos e águas subterrâneas, decorrentes da lixiviação de fertilizantes, fitofármacos e respectivos produtos de biodegradação. Desse modo, ao absorverem e armazenarem a água e os nutrientes do solo, os polímeros configuram reservas que possibilitarão o crescimento sustentado das plantas. Logo, pode-se dizer que o interesse essencial do emprego de SAPs na agricultura fundamenta-se na melhor gestão da água, e consequentemente redução de custos de irrigação e elevação de produtividade. Esta ação pode mostrar-se indispensável ao processo produtivo em condições onde a escassez de água é o fator limitante (MOTTA, 2009). Na mesma proporção que o apelo aos hidrogéis é ainda mais evidente na produção de cana-de-açúcar em razão da globalização do seu comércio e consequente aumento da competitividade mundial. Isto porque, o aumento da dependência de fertilizantes e consumo excessivo de recursos hídricos leva a uma degradação dos recursos e maiores custos de produção (MENDONÇA, 2013).

O hidrogel é um produto de emprego promissor em culturas agriculturáveis, a Figura 11 demonstra a ação do polímero no solo quanto à retenção de água: em uma planta onde o gel

não é aplicado, a água de irrigação é absorvida totalmente pelo solo, enquanto que na planta com o gel há uma retenção de água benéfica para o desenvolvimento vegetal.

Figura 11. Uso do hidrogel em culturas e sua capacidade de retenção de água.



Fonte: VIEIRA, 2015.

No mercado mundial há atualmente mais de 100 marcas comerciais de hidrogéis. Entretanto, o Brasil pouco emprega esta tecnologia, devido ao alto custo deste material e da pouca disponibilidade no mercado nacional (MAGALHÃES, 2009). Os hidrogéis de poliacrilato de sódio (PAS) ou poliacrilato de potássio (PAP) vem sendo extensamente empregados como substratos de retenção de água em solo na agricultura, todavia, não podem ser aplicados associados a fertilizantes, visto que os efeitos osmóticos minimizam radicalmente sua capacidade de absorção de água (SENNA, 2015). Ademais, segundo Zhong et al. (2013), o uso dos poliacrilatos de sódio ou potássio, sempre elevam os gastos de produção dos agricultores e não elevam de modo significativo o rendimento da produção agrícola, visto que são empregados sem o fornecimento de fertilizantes.

A procura por alternativas econômicas e ambientalmente mais vantajosas para o desenvolvimento de SAPs tem sido estudada por vários pesquisadores. Os hidrogéis naturais são fortes candidatos como alternativa aos sintéticos por duas características principais: serem passíveis de degradação biológica pelos microrganismos presentes no solo e por terem sua matéria prima de fácil disponibilidade e abundância no ambiente (MAGALHÃES, 2009).

Em um estudo para melhorar as condições do solo em áreas áridas, Li et al. (2014) aplicaram os hidrogéis superabsorventes como uma espécie de aditivo no solo. Eles examinaram as alterações no conteúdo de água, na atividade microbiana do solo, na biomassa e no rendimento da colheita entre o solo original e o solo modificado. Acontece que a adição de hidrogéis superabsorventes ao solo não apenas não deixou efeitos adversos detectáveis, mas

também trouxe benefícios às propriedades físicas do solo e ao rendimento das culturas (LI et al., 2014).

Além do uso na retenção de água, os hidrogéis têm ganhado destaque em tecnologias de liberação controlada de substâncias. A partir de uma suspensão estável é possível promover uma ação mais eficaz de liberação controlada de compostos como, por exemplo, fertilizantes (SENNA, 2015), em vista do aumento da atividade na agricultura, necessária pela alta demanda na produção de alimentos. Dessa maneira, ainda é necessário o desenvolvimento de um substrato de liberação controlada de fertilizantes que promova também a retenção de água em solo, com baixo custo, para a aplicação em larga escala na agricultura, tal como nos canaviais (ZHONG et al., 2013).

Foram preparados hidrogéis multifuncionais, com capacidade de retenção de água e liberação lenta de nitrogênio como fertilizante, a partir de ácido acrílico reticulado com N,N'-metilenobisacriamida, por polimerização em solução e suspensão inversa na presença de uréia. Esses materiais podem ser empregados na agricultura e horticultura, em especial nas áreas onde a presença de água é restrita (LIU et al., 2006; LIU et al., 2007).

O crescimento de plantas e sua qualidade dependem fundamentalmente da quantidade de fertilizante e de água, portanto, é muito importante aprimorar o emprego das fontes de águas e nutrientes. Todavia, aproximadamente de 40-70% de nitrogênio, 80-90% de fósforo e 50-70% de potássio dos fertilizantes aplicados normalmente são perdidos para o meio ambiente e não podem ser absorvidos pelas plantas, ocasionando não apenas prejuízos econômicos, mas também sérios problemas ambientais (WU e LIU, 2008).

3.4.2.1 Fertilizante NPK

Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K) são macronutrientes primários necessários para o crescimento saudável das plantas, isto é sem estes nenhuma planta consegue sobreviver, sendo fundamentais para o desenvolvimento, crescimento e reprodução da planta. Assim, quando o fornecimento de algum destes elementos essenciais é restrito, o crescimento da planta é reduzido (HOPKINS; HÜNER, 2009). Além disso, a indústria agrícola depende da utilização dos fertilizantes NPK, visto que é fundamental para atender ao suprimento global de alimentos e garantir cultivos saudáveis.

Geralmente, os solos não comportam esses nutrientes em quantidades adequadas para o desenvolvimento da planta, seja naturalmente ou como consequência do cultivo em excesso ou de outros fatores ambientes. Desta maneira, quando os nutrientes estão em falta nos solos,

devem ser repostos ao solo de modo a propiciar o ambiente ideal para o crescimento das plantas. Cada cultura precisa de quantidades específicas de nutrientes, e, posteriormente a colheita, o solo reduz sua reserva de nutrientes, em razão da absorção da planta, neste ciclo acontece um desgaste do solo. Os fertilizantes são adicionados justamente para repor os elementos retirados do solo, seja para suprir a necessidade, ou ainda para aumentar o potencial produtivo. Em síntese, eles maximizam a produtividade agrícola (CUNHA, 2017).

Fertilizantes são compostos minerais ou não-minerais, que desempenham o papel de fornecer nutrientes à planta de modo eficiente. Estes podem ser divididos em fertilizantes naturais ou sintéticos. O fertilizante NPK é a base de qualquer adubação, estes são fórmulas que contêm, em distintas dosagens, produtos ricos em nitrogênio, fósforo e potássio.

O nitrogênio atua em todas as fases da planta, crescimento, floração e frutificação. Este é um elemento essencial que é absorvido em grandes quantidades pelas plantas. Este constitui muitos compostos, como todas as proteínas e ácidos nucleicos. Na composição da clorofila, por exemplo, ele se torna indiretamente responsável pela fotossíntese, visto que é o pigmento verde, clorofila, que assegura uma boa absorção da luz solar, assegurando energia para o sustento da planta. O nitrogênio é absorvido, principalmente, na forma de NO_3^- ou NH_4^+ . Sua deficiência ocasiona a inibição do crescimento das plantas, aumento do sistema radicular, amarelamento e queda das folhas, redução do crescimento foliar, provoca clorose foliar e os ramos caulinares tornam-se avermelhados (DIAS; FERNANDES, 2006 apud CUNHA, 2017).

O fósforo (absorvido, principalmente, na forma de H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}) também executa um papel em uma série de funções precisas para o crescimento saudável das plantas, é responsável pela produção de energia, participando ativamente na respiração, divisão celular e influenciando todo o metabolismo do vegetal. Ainda contribui com a resistência estrutural, a qualidade da cultura, formação dos grãos e melhora seu valor nutritivo (BERNARDES, 2020). Este estimula o crescimento das raízes e perfilhamento, propicia a floração e é um nutriente essencial na estrutura do DNA. A carência de fósforo ocasiona necroses nas folhas e pecíolos, tornam avermelhadas as folhas mais velhas e as mais jovens tendem a escurecer ou ficarem verde-azuladas (DIAS; FERNANDES, 2006 apud CUNHA, 2017).

O potássio (absorvido, principalmente, na forma de K^+) está presente nas plantas como cátion monovalente e desempenha um relevante papel na regulação do potencial osmótico das células das plantas, assim como é necessário para a ativação de muitas enzimas de respiração e fotossíntese (HOPKINS; HÜNER, 2009), além de prover a manutenção da turgidez celular. Sua presença nos estomas da planta influencia a troca de gases com a atmosfera e a transpiração do vegetal. Ademais, o potássio favorece a formação de raízes, amadurecimento dos frutos, reduz

a perda de água da planta nos períodos secos, ocasiona o espessamento dos tecidos, conferindo maior resistência ao acamamento e à doenças. Frequentemente, o potássio é chamado de “elemento de qualidade”, em razão da sua contribuição para muitos aspectos que são relacionados à qualidade, como tamanho, forma, cor e até sabor, entre outros (BERNARDES, 2020). A carência de potássio ocasiona a redução do crescimento do vegetal, com produção insuficiente de clorofila (clorose matizada) das folhas, o que as torna verde pálido ou amareladas. As folhas ainda apresentam manchas necróticas, tornam-se recurvadas ou enroladas sobre a face superior e os entrenós se encurtam (DIAS; FERNANDES, 2006 apud CUNHA, 2017).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia Farmacêutica em Fitoprodutos (FITOTEC). Este projeto trata-se de uma parceria entre os pesquisadores Dra. Lucinéia dos Santos, Dr. Dario Abel Palmieri e Dra. Mônica Rosa Bertão, todos pertencentes ao Departamento de Biotecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Ciências e Letras de Assis, São Paulo. A NovAmérica, empresa fornecedora agrícola de matéria-prima, é colaboradora deste projeto.

4.1 Materiais

Para a realização dos experimentos foi empregada água destilada. Os demais reagentes são apresentados na Tabela 3, a seguir:

Tabela 3. Reagentes empregados nesse estudo.

Reagentes	Fórmula	Fabricante	Pureza
Acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Audaz Brasil	99,5%
Ácido acético	CH_3COOH	Synth	99,7%
Ácido clorídrico	HCl	Química Moderna	37%
Ácido nítrico	HNO_3	Auros Química	69%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Dinâmica	95%
Álcool etílico absoluto	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Synth	99,5%
Anidrido acético	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Synth	99,8%
Bicarbonato de sódio	NaHCO_3	Synth	99,7%
Biftalato de potássio	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$	Vetec	99,5%
Celulose microcristalina	-	Êxodo Científica	-
Cloreto de cálcio	CaCl_2	Dinâmica	99%
Cloreto de potássio	KCl	Dinâmica	99,8%
Clorito de sódio	NaClO_2	Auros química	80%
EDTA ácido	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Dinâmica	99,4%
EDTA dissódico	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2$	LS Chemicals	99,9%
Éter etílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Synth	99,5%
Fenolftaleína	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Synth	P.A.
Fosfato de amônio monobásico	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Dinâmica	98,5%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth	30%
Hidróxido de potássio	KOH	Dinâmica	85%
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica	98%
N-N-Dimetilformamida	$\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$	Synth	99,5%
Peróxido de hidrogênio 30 volumes	H_2O_2	Dinâmica	35%
Piridina anidra	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Vetec	99%
Sulfato de magnésio	MgSO_4	Vetec	99%
Trietilamina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Êxodo Científica	99,5%

Fonte: DO AUTOR, 2020.

4.2 Matéria-prima

A palha de cana-de-açúcar, matéria-prima deste estudo, foi cedida pela usina NovAmérica, localizada na cidade de Tarumã – SP, Brasil. As amostras foram coletadas em área de plantio comercial da usina, após a colheita mecanizada. Estas foram secas em temperatura ambiente, com constante homogeneização. Após a secagem, a palha foi submetida a um processo de moagem, utilizando-se um moinho de facas Wiley Mill (CIENLAB, CE-430).

4.2.1 Padronização da granulometria

Após o tratamento físico, a palha moída foi classificada por meio de um conjunto de peneiras Taylor, sendo a fração utilizada para estudo a que passou pela peneira (Abronzinox) de malha mesh 35 TY (0,425 μm) e ficou retida na peneira (Abronzinox) de malha mesh 60 TY (0,250 μm).

4.3 Caracterização da palha de cana-de-açúcar

As análises da composição química da palha da cana-de-açúcar foram realizadas na amostra de palha seca (em temperatura ambiente) e moída anterior ao processo de padronização da granulometria, sendo determinados os teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina total (lignina insolúvel em ácido e lignina solúvel), hemicelulose e celulose.

4.3.1 Determinação da umidade

A determinação do teor de umidade das amostras foi baseada na norma do NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) “*Determination of Total Solids in Biomass*” (SLUITER et al., 2008). Inicialmente placas de Petri (M_1) previamente secas foram pesadas e colocadas em uma estufa (Solab Científica, SL-100) a 105°C durante quatro horas e, inseridas em um dessecador até retornarem a temperatura ambiente. Em seguida, amostras de 3 g de palha úmida foram pesadas nas placas (M_2), e levadas à estufa a 105°C, para secagem até peso constante, com variação em $\pm 0,001$ g na umidade atual após 1 hora de aquecimento da amostra. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa, colocadas num dessecador e pesadas novamente, com procedimento repetido, até peso constante (M_3). Para o cálculo de teor de umidade, foi empregada a Equação 1:

Equação 1. Determinação da umidade.

$$\% \text{ Teor de umidade} = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100$$

Onde:

M_1 = massa da placa de Petri vazia (g);

M_2 = massa da amostra úmida + M_1 (g);

M_3 = amostra seca (g) + M_1 .

4.3.2 Determinação de cinzas totais

Na determinação das cinzas totais, pesaram-se aproximadamente 2 g de palha em cadinhos de porcelana previamente tarados. Estas foram previamente carbonizadas no cadinho com bico de Bunsen, até ausência de chama. As amostras foram pré-calcinadas à temperatura de 400°C, por aproximadamente 1 hora. Em seguida, o material foi, então, calcinado por 2 horas à 800°C. Desligou-se a mufla (CIENLAB, CE-800/S2), após este período, e esperou-se até que o material resfriasse. Posteriormente, os cadinhos foram transferidos para um dessecador e o material foi pesado. O teor de cinzas totais foi determinado por diferença de massa, de acordo com a Equação 2.

Equação 2. Determinação de cinzas totais.

$$\% \text{ Cinzas totais} = \frac{M_{\text{cinzas totais}}}{M_a} \times 100$$

Onde:

$M_{\text{cinzas totais}}$ = diferença entre a massa do cadinho com cinzas e a massa do cadinho vazio;

M_a = massa da amostra seca.

4.3.3 Determinação de extrativos

A determinação de extrativos foi baseada no protocolo proposto NREL, “*Determination of Extractives in Biomass*” (SLUITER et al., 2008). Além da quantificação dos

extrativos, este procedimento tem como propósito remover os componentes não estruturais (ceras, clorofila, nitratos/nitritos e proteínas) da biomassa antes da quantificação de lignina e dos carboidratos, para que não haja interferência nestas etapas analíticas.

Uma quantidade estabelecida de palha (M_1) foi adicionada em um cartucho e colocada em um sistema de extração (Soxhlet). Em um balão extrator previamente pesado (M_2) foram adicionados 400 mL de etanol 95%. O sistema permaneceu ligado até que não houvesse mais extração (líquido incolor). O balão com o álcool contendo os extrativos foi colocado em um rotaevaporador (Tecnal, TE 120) na temperatura de 60°C, até evaporação total do solvente. Posteriormente, permaneceu em estufa (Solab Científica SL-100) a temperatura de 105°C para evaporação de solvente remanescente por 30 minutos. Em seguida, o balão com extrativos foi novamente pesado (M_3).

O percentual de extrativos contidos na biomassa pode ser calculado por diferença da massa do balão extrator com extrativos (M_3) e sem extrativos (M_2), conforme Equação 3.

Equação 3. Determinação de extrativos.

$$\% \text{ Teor de extrativos} = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100$$

Onde:

M_1 = massa da amostra de palha *in natura* (g);

M_2 = massa do balão sem extrativos (g);

M_3 = massa do balão com extrativos (g).

4.3.4 Lignina total

A lignina total foi obtida pela soma do teor de lignina solúvel e insolúvel.

4.3.4.1 Lignina Klason

A obtenção do teor da lignina Klason (ou lignina insolúvel em ácido) baseou-se na norma NREL “*Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*” (SLUITER et al., 2012), a qual consiste no tratamento da amostra, livre de extrativos, com ácido sulfúrico (72%). Este tratamento possui a finalidade de fracionar a biomassa lignocelulósica em

estruturas mais fáceis de quantificar. O ácido sulfúrico dissolve a fração polissacarídica em suas formas monoméricas solúveis no hidrolisado, que podem então ser mensuradas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE); e como resíduo têm-se a lignina.

Pesou-se em triplicata 300 mg da amostra livre de extrativos em tubos de ensaio. A cada tubo adicionou-se 3 mL de ácido sulfúrico 72%, e em seguida, foram colocados em banho-maria (Solab Científica, SL-150/22) durante 1 hora com temperatura ajustada a 30°C. Durante essa etapa de hidrólise, as amostras foram agitadas empregando agitador do tipo vórtex (Fisatom, 772) a cada 10 minutos para assegurar a uniformidade da hidrólise.

Posteriormente, os tubos foram retirados do banho-maria e colocados em banho de gelo. Pesou-se 84 g de água deionizada e adicionou-se a cada tubo. A mistura foi autoclavada por 1 hora a 121°C. Após a descompressão da autoclave (Phoenix, AV), a mistura foi resfriada a temperatura ambiente. Logo após, o material foi filtrado em um funil de placa porosa, previamente tarado, e lavado com água deionizada em abundância e seco em estufa a 105°C até massa constante para posterior determinação da lignina insolúvel. O filtrado foi reservado em duas partes, uma para a determinação da lignina solúvel e a outra para quantificação dos carboidratos.

4.3.4.2 Lignina solúvel

Para a obtenção da lignina solúvel da palha de cana empregou-se o procedimento descrito por Gomide e Demuner (1986). Adicionou-se 2,0 mL do filtrado anteriormente reservado em uma balão volumétrico de 25 mL e completou-se com água destilada. Em seguida, em um espectrofotômetro ultravioleta-visível (Femto, 800XI) realizou-se a leitura da absorbância em 215 e 280 nm da solução resultante, e aplicou-se na Equação 4:

Equação 4. Determinação da concentração de lignina solúvel.

$$C_{\text{lignina solúvel}} = \frac{4,53 (A_{215} - A_{280})}{300}$$

Onde:

$C_{\text{lignina solúvel}}$ = concentração de lignina na amostra (g/L);

A_{215} = absorbância da solução a 215 nm;

A_{280} = absorbância da solução a 280 nm.

4.3.5 Determinação de carboidratos

O filtrado reservado para análise de carboidratos, descrito no item 4.3.4.1 foi submetido a filtração em filtro 0,22 µm, diluído e analisado em um sistema de CLAE (HPLC, do inglês, *High Plessure Liquid Cromatography*) em um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD, empregando um detector de índice de refração modelo RID-10A. Para determinação de carboidratos foi empregada uma coluna Aminex HPX-87P (300x7.8 mm, Bio-rad Laboratories) em um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD, utilizando como fase móvel H₂O com fluxo de 0,6 mL/min e temperatura do forno de 45°C.

Os compostos detectados nas análises de carboidratos e ácidos orgânicos são: glicose, ácido fórmico, celobiose (provenientes da fração hidrolisada de celulose); xilose, arabinose, ácido glucurônico, ácido acético (provenientes da fração de hemicelulose).

Desta maneira, as concentrações de hemicelulose e celulose foram calculadas pelas Equações 5 e 6, respectivamente.

Equação 5. Determinação de hemicelulose.

$$\% \text{ Hemicelulose} = \% \text{ Xilanas} + \% \text{ Arabinanas} + \% \text{ Galactanas} + \% \text{ Acetil}$$

Equação 6. Determinação de celulose.

$$\% \text{ Celulose} = \% \text{ Glucanas}$$

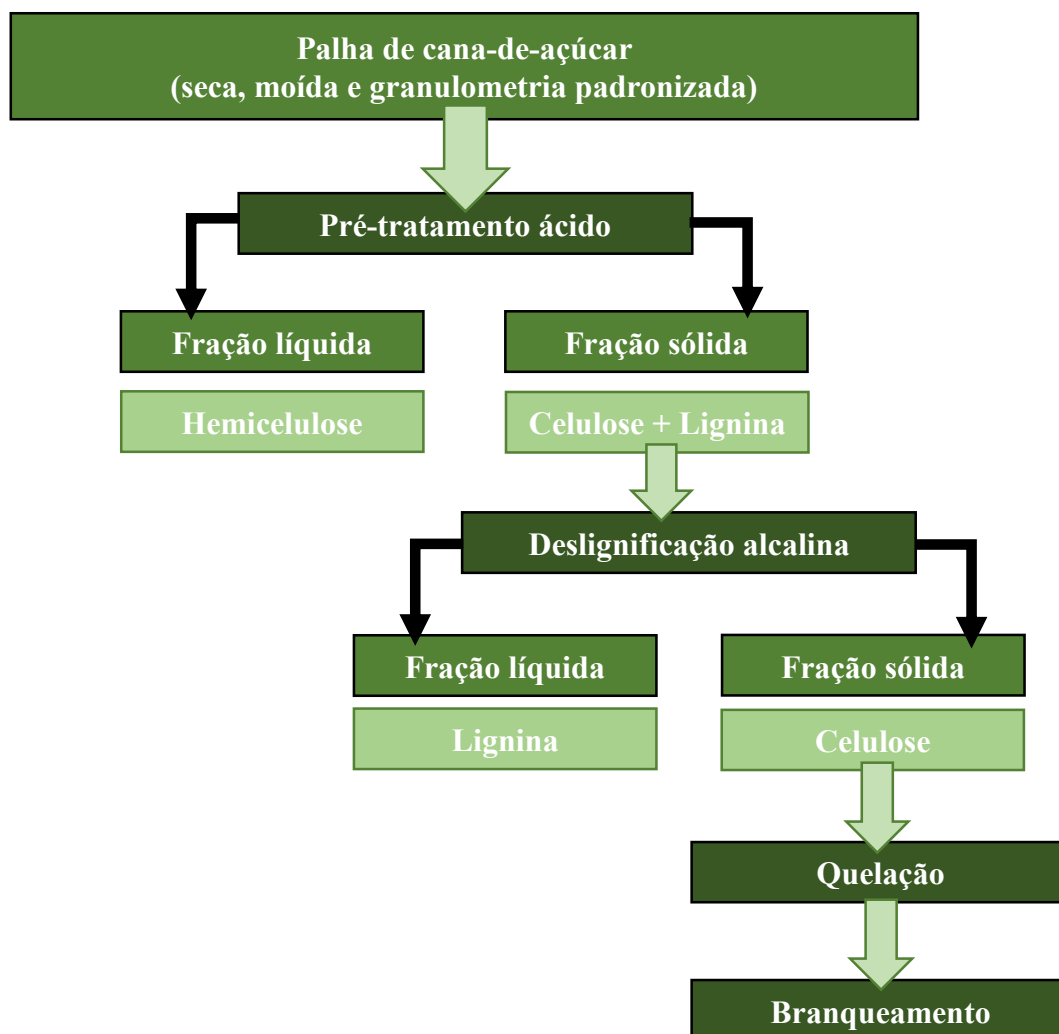
4.4 Extração da celulose da palha de cana-de-açúcar

Para obtenção da celulose foram empregados dois protocolos distintos, o primeiro baseado na metodologia proposta por Candido e Gonçalves (2016) e o segundo proposto por Malheiro (2014). Para facilitar a identificação, o material obtido pelo primeiro protocolo foi denominado de CPC-A (celulose da palha de cana A); enquanto que o material obtido pelo segundo protocolo recebeu a denominação de CPC-B (celulose da palha de cana B). Estes protocolos serão descritos abaixo.

4.4.1 Extração de CPC-A

Este método de extração baseou-se na metodologia proposta por Candido e Gonçalves (2016). A Figura 12 apresenta o fluxograma das etapas de extração de CPC-A.

Figura 12. Fluxograma das etapas de extração de CPC-A.



Fonte: DO AUTOR, 2020.

4.4.1.1 Pré-tratamento ácido

Em um béquer de polipropileno com capacidade de 2 L, foram colocados 30 g de palha de cana obtida na etapa descrita em 4.2.1 e H_2SO_4 a 10 % (v/v), em concentração de 10% (m/v), sob agitação a 100°C durante 1 hora. Depois que a reação foi cessada, a fração sólida foi separada da fração líquida por filtração a vácuo e lavada com água destilada até a cor amarela

do efluente ser totalmente removida e o pH estar neutro. O material foi seco à temperatura ambiente. O procedimento foi realizado em triplicata.

4.4.1.2 Deslignificação alcalina

Em um béquer de polipropileno com capacidade de 2 L, foram colocados a palha de cana pré-tratada com ácido e NaOH a 5 % (m/v), em concentração de 10% (m/v), sob agitação a 100 °C durante 1 hora. Depois que a reação foi cessada, a fração sólida foi separada da fração líquida por filtração a vácuo e lavada com água destilada até que o licor alcalino escuro fosse totalmente removido e o pH estivesse neutro. O material foi seco à temperatura ambiente.

4.4.1.3 Quelação

O processo de quelação foi realizado usando EDTA a 0,5% (m/m em relação à massa do material) por 30 minutos a 70°C em um béquer de polipropileno com um meio de concentração final de 10% (m/v). Após a reação, o material foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro.

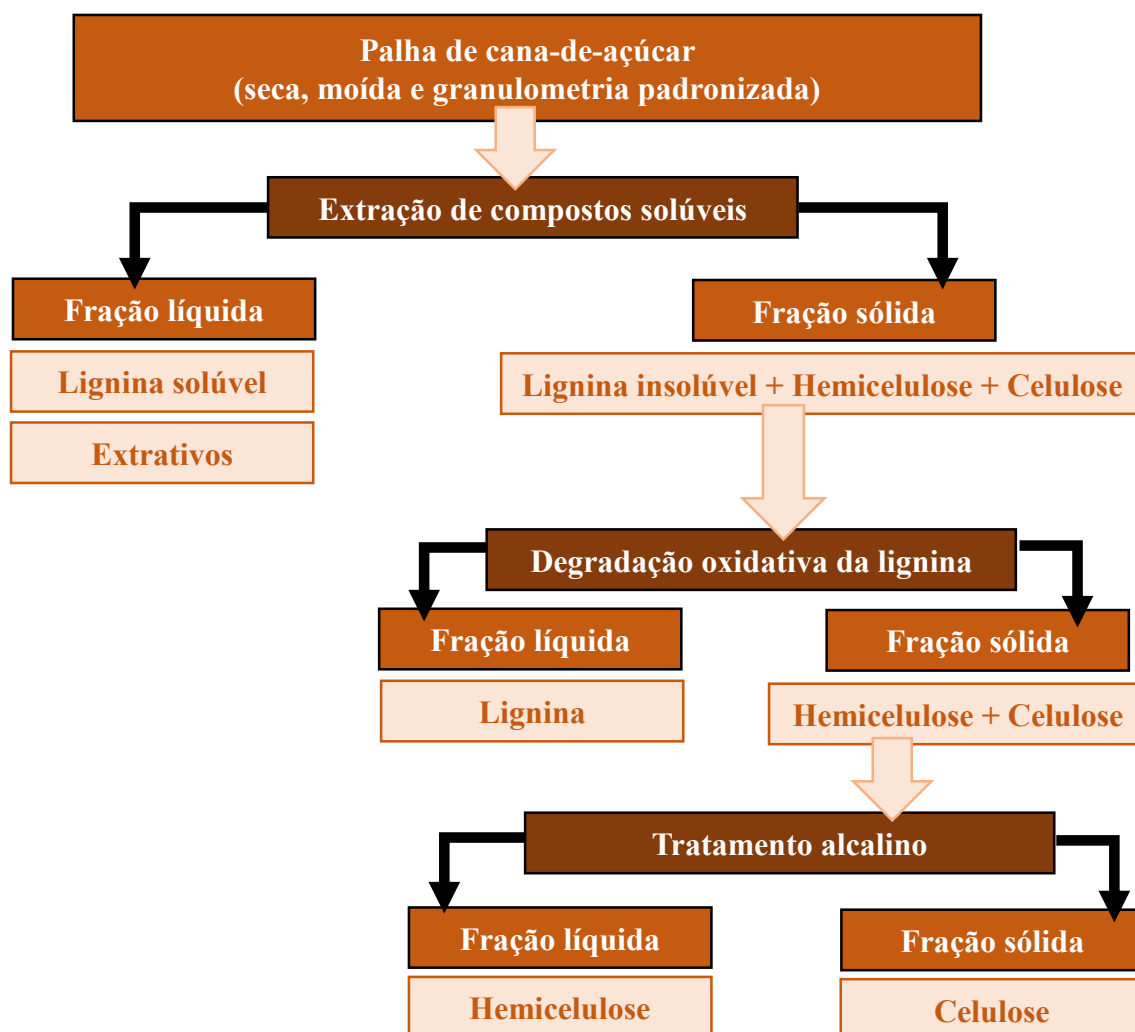
4.4.1.4 Branqueamento

A etapa de branqueamento foi realizada com 5% (v/v) de H₂O₂ e 0,1% MgSO₄ (m/v), em béquer de polipropileno durante 1 hora, a 70°C em concentração de 5% (m/v). Na preparação da solução de H₂O₂, foi empregada uma solução original de H₂O₂ 30 volumes e o meio reacional foi acertado para faixa de pH entre 11-12 com NaOH concentrado. No final do processo, o material foi lavado com água destilada até pH 7.

4.4.2 Extração de CPC-B

Este método de extração baseou-se na metodologia proposta por Malheiro (2014). A Figura 13 apresenta o fluxograma das etapas de extração de CPC-B.

Figura 13. Fluxograma das etapas de extração de CPC-B.



Fonte: DO AUTOR, 2020.

4.4.2.1 Extração dos compostos químicos solúveis

Para a eliminação dos compostos químicos solúveis, empregou-se o método etanol/ácido nítrico modificado, proposto por Rodrigues-Filho et al., (2000) que fundamenta-se na oxidação da lignina pelo ácido nítrico. A palha da cana foi hidrolisada sob-refluxo com 3 porções sucessivas de uma mistura ácido nítrico:etanol (20:80) v/v. A cada hora, a mistura reacional foi trocada e o material lavado com água destilada.

Passado o período de 3 horas de refluxo, a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que a solução da lavagem se apresentasse incolor. Posteriormente, o material ficou imerso em uma solução de NaOH 1 mol/L por 24 horas, e a mistura foi filtrada e o material novamente lavado e neutralizado com uma solução de ácido acético 10%. O material foi seco

em estufa (Solab Científica, SL-100) a 105°C por 3 horas, submetendo-o, posteriormente, a uma trituração em gral com auxílio de um pistilo. O procedimento foi realizado em triplicata.

4.4.2.2 Obtenção da holocelulose

A holocelulose é o produto resultante da retirada da lignina, composta por celulose e hemiceluloses. Este processo de deslignificação emprega o clorito de sódio e está fundamentado na reação entre lignina e ClO_2 , ClO^- , produtos estes formados em reações redox de ClO_2^- em meio ácido.

Em um béquer, 30 g do material obtido em 4.4.2.1 foram pesadas e adicionou-se 600 mL de água destilada. Manteve-se o béquer em banho-maria (Solab Científica, SL-150/22) a 75°C e, posteriormente, adicionou-se 3 mL de ácido acético e 4,5 g de clorito de sódio (durante este procedimento o béquer ficou fechado com placas de Petri para evitar a saída de vapores produzidos pela reação).

Este mesmo procedimento foi repetido por mais duas vezes, a cada hora de reação adicionando-se 3 mL de ácido acético e 4,5 g de clorito de sódio no béquer. Ao término das três horas, a mistura foi resfriada a 10°C, filtrada e lavada com água destilada a 5°C até que o resíduo fibroso apresentasse cor esbranquiçada. O resíduo fibroso foi levado à estufa a 105°C por 3-6 horas e resfriado em dessecador.

4.4.2.3 Obtenção da celulose

Diferencia-se analiticamente celulose das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. Para obter sua extração, transferiu-se a holocelulose obtida em 4.4.2.2 para um béquer de polipropileno no qual foi adicionado cerca de 100 mL de solução de KOH 24% (m/v).

A mistura foi mantida sob agitação em agitador mecânico (Eduotec, EEQ-9034) por 15 horas à temperatura ambiente e, em seguida, filtrada. O resíduo sólido resultante foi lavado com duas porções de ácido acético 1% e água destilada até a neutralidade do filtrado e, por último, com etanol. A celulose foi seca à temperatura ambiente em placas de Petri, protegida de contaminação.

4.4.3 Caracterização das celuloses de palha de cana-de-açúcar

Para caracterizar as celuloses de palha de cana-de-açúcar obtidas (A e B) foram realizados os procedimentos descritos em 4.3.4 a 4.3.5. O rendimento dos processos de extração foram determinados em termos da massa de celulose obtida com relação à massa inicial de precursor (palha de cana-de-açúcar), enquanto que o rendimento das extrações de celulose foram determinados relacionando o rendimento dos processos com os teores de celulose presente no precursor, obtidos a partir da caracterização química.

4.5 Obtenção do acetato de celulose

O acetato de celulose foi obtido por meio de acetilação homogênea, baseando-se no método descrito por Meirelles (2007).

4.5.1 Obtenção de triacetato de celulose

Adicionou-se 40,00 mL de ácido acético glacial a 2 g de CPC-A, CPC-B e celulose microcristalina (padrão). Agitou-se por 30 minutos em temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se uma solução contendo 0,30 mL de H_2SO_4 concentrado em 17,50 mL de ácido acético glacial e agitou-se por 15 minutos em temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e colocou-se o resíduo sólido em um béquer. Ao filtrado adicionou-se 40,00 mL de anidrido acético, agitou-se e retornou-se o filtrado ao béquer inicial com a celulose. A solução foi agitada por mais 30 minutos e deixada em repouso. Após o período de 24 horas adicionou-se água destilada ao meio reacional para promover a precipitação do triacetato de celulose (TAC). A mistura foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada até a neutralização. O material foi seco em estufa por 90 minutos a 105°C. O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra de celulose microcristalina, CPC-A e CPC-B.

4.5.2 Obtenção de diacetato de celulose

Para a produção do diacetato de celulose (DAC) empregou-se uma variação do procedimento de produção do TAC. Antes da etapa de adição de água para parar a reação adicionou-se, lentamente, uma mistura composta por 10 mL de ácido acético, 10 mL de água e 0,75 mL de ácido sulfúrico, ao meio reacional. O frasco foi imerso em banho-maria a 80°C por

10 minutos e posteriormente, adicionou-se água à mistura para precipitar o diacetato de celulose, o qual foi filtrado e lavado para neutralização, e então seco à 50 °C (CERQUEIRA et al., 2010).

4.5.3 Purificação do diacetato de celulose

Para a purificação do DAC seguiu-se o procedimento descrito por Senna, Menezes e Botaro (2013). Deixou-se o DAC imerso em éter etílico por 30 minutos, posteriormente, em solução aquosa de etanol a 80% (v/v) por 30 minutos, e finalmente, em água destilada durante 3 horas a 80°C. Entre cada etapa de mudança de solvente, foi necessário a utilização de uma filtração à vácuo. Após a filtração final, o DAC foi seco em estufa a 80°C.

4.5.4 Determinação do grau de substituição (GS)

Para a determinação do grau de substituição adicionou-se 5,00 mL de hidróxido de sódio 0,25 mol /L e 5 mL de etanol a 0,100 g de acetato e deixou-se a mistura em repouso. Após um período de 24 horas adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico 0,25 mol /L e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, posteriormente, a solução foi titulada com hidróxido de sódio 0,25 mol /L padronizado com biftalato de potássio, empregando-se o indicador fenolftaleína. Este procedimento foi efetuado em triplicata. Para o cálculo do grau de substituição, utilizou-se a Equação 7:

Equação 7. Determinação do grau de substituição.

$$\% \text{ Grupos acetila} = \frac{[(V_{bi} + V_{bt}) \cdot \mu_b - (V_a \cdot \mu_a)] \cdot M \cdot 100}{m_{ac}}$$

$$GS = \frac{3,86 \cdot (\% \text{ Grupos acetila})}{102,4 - (\% \text{ Grupos acetila})}$$

Onde:

V_{bi} = volume de NaOH adicionado antes da titulação em L;

V_{bt} = volume de NaOH utilizado na titulação em L;

μ_b = molaridade do NaOH;

V_a = volume de HCl adicionado antes da titulação em L;

μ_a = molaridade do HCl;

M = massa molar dos grupos acetila (43 g/mol);

m_{ac} = massa do acetato utilizada em g.

4.6 Hidrogel de acetato de celulose

A síntese do hidrogel de acetato de celulose baseou-se no método descrito por Senna (2015). Dessa maneira, para a síntese do hidrogel, as hidroxilas livres do acetato de celulose (AC) com grau de substituição (GS) previamente determinado foram esterificadas com o agente reticulador dianidrido do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) ácido (EDTAD) em meio homogêneo catalisado pela trietilamina.

4.6.1 Síntese do dianidrido do EDTA ácido (EDTAD)

180g de EDTA ácido seco, 310 mL de piridina anidra e 240 mL de anidrido acético foram adicionados em um balão de fundo chato de 500 mL. Este foi colocado sob uma chapa de aquecimento (Marconi, MA 085) e ligado num sistema de refluxo, com todo o sistema montado dentro da capela de exaustão (Figura 14). A mistura foi então agitada durante 24 horas a 65°C. O sólido formado foi filtrado a vácuo (Marconi, MA 2057) e posteriormente lavado com anidrido acético e éter etílico repetidas vezes. O dianidrido de EDTA foi seco em estufa a 80°C e armazenado em dessecador (KARNITZ et al., 2009).

Figura 14. Sistema de síntese do EDTAD.



Fonte: DO AUTOR, 2020.

A determinação do grau de pureza do EDTAD foi realizada através de titulação com NaOH 0,5M padronizado utilizando-se fenolftaleína como indicador.

4.6.2 Síntese do hidrogel de acetato de celulose

A reação de síntese do hidrogel foi realizada com emprego de um agitador mecânico (EduTec, EEQ-9034), sob forte agitação, em meio homogêneo, a temperatura ambiente. Obrigatoriamente, a reação foi executada em meio anidro, visto que os anidridos reagem rapidamente com água. Desse modo, todas as vidrarias empregadas foram colocadas em estufa a 110°C antes da síntese pelo período de uma hora, para ocorrer a eliminação de qualquer resquício de água. Para evitar a absorção de umidade do ar, todo o meio de reação foi tampado.

Na primeira etapa de síntese o acetato de celulose obtido através da acetilação da CPC-A e CPC-B foram dissolvidos em dimetilformamida (DMF), na proporção de 20% (m/v) de AC. Em seguida, após a completa dissolução do polímero foi adicionado ao EDTAD previamente solubilizado em DMF a temperatura de 95°C. Posteriormente, foi adicionado o catalisador trietilamina. A massa de EDTAD utilizada nas reações foi obtida através de cálculo estequiométrico, onde foi calculada a massa necessária para reagir com a estequiometria de 1 mol de EDTAD para 2 mol de grupos OH livre.

Com aumento repentino de viscosidade, isto é, ao atingir o ponto gel, o hidrogel foi transferido para recipiente fechado, onde permaneceu durante 48 horas para curar. Após o período de cura, o hidrogel foi cortado e colocado em processador com água destilada, sendo moído. Após a moagem, o hidrogel foi filtrado a vácuo e imerso em água destilada. Uma solução padrão de CaCl_2 0,01M foi empregada para analisar a água de lavagem do hidrogel, sendo utilizada para titular o EDTA que não reagiu com os grupos OH livres do AC. A lavagem dos hidrogéis foi finalizada quando foi verificado que não ocorreu mais aumento na concentração de EDTA na água de lavagem dos hidrogéis. Posterior a lavagem, os hidrogéis foram filtrados a vácuo e secos em estufa com temperatura de 60°C até obter massa constante (SENNA et al., 2014).

4.6.2.1 Determinação da densidade do hidrogel

Para manter um padrão no tamanho das partículas de hidrogéis, estes foram peneirados com peneira (Abronzinox) de malha mesh 35 TY (0,425 μm). Para determinar a densidade dos hidrogéis foi realizada a técnica de picnometria, para extinguir a possibilidade de interferência

de bolhas no interior do material. Adicionou-se água destilada à temperatura de 25°C a um picnômetro de 10 mL, após o picnômetro apresentar-se completamente preenchido com água destilada, foi seco com papel absorvente.

Em uma balança analítica (Marte Científica e Instrumentação Industrial, AD330) foi colocado uma placa de Petri com um béquer de 10 mL no seu interior e tarou-se a balança. Colocou-se o picnômetro em cima da placa de Petri, ao lado do béquer de 10 mL, e anotou a massa obtida (M_1). Em seguida, adicionou-se uma amostra de hidrogel no béquer de 10 mL (M_2). Após as pesagens, transferiu-se toda a massa da amostra de hidrogel do béquer para dentro do picnômetro, o qual foi novamente seco com papel absorvente e pesado (M_3). Sendo todo esse procedimento efetuado em triplicata.

As densidades das amostras foram calculadas através da Equação 8:

Equação 8. Determinação da densidade do hidrogel.

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{m_{\text{sólido}}}{m_{\text{água}}}$$

Onde:

$m_{\text{sólido}} = M_2 - M_1$, (Picnômetro com água destilada e a massa do hidrogel presente no béquer de 10mL – Picnômetro com água destilada);

$m_{\text{água}} = M_2 - M_3$, (Picnômetro com água destilada e a massa do hidrogel presente no béquer de 10mL – Picnômetro com água destilada e amostra);

4.6.2.2 Determinação do volume da amostra seca e da amostra intumescida

O volume da amostra seca foi determinado através da Equação 9:

Equação 9. Volume da amostra seca.

$$V_0 = \frac{m}{d}$$

Onde:

V_0 = volume da amostra seca;

m = massa da amostra;

d = densidade do hidrogel.

O volume da amostra intumescida foi determinado através da Equação 10:

Equação 10. Volume da amostra intumescida.

$$V_1 = \frac{M_f - M_0}{\rho} + V_0$$

Onde:

V_0 = volume da amostra seca;

V_1 = volume da amostra intumescida;

M_f = massa do polímero intumescido;

M_0 = massa do polímero seco;

ρ = densidade do solvente usado no intumescimento do polímero.

4.6.2.3 Determinação da capacidade de absorção de água

As amostras de hidrogel foram imersas em água destilada a 25°C e 50°C, em tempos pré-determinados (0, 10, 30, 60, 120, 300 e 360 minutos), as amostras foram coletadas e filtradas sobre vácuo. O cálculo de absorção de água foi realizado através da Equação 11:

Equação 11. Determinação do percentual de intumescimento.

$$\text{Intumescimento \%} = \left[\frac{(W - W_0)}{W_0} \right] \times 100$$

Onde:

W_0 = massa inicial do corpo de prova;

W = massa final do corpo prova.

Todas as amostras empregadas na determinação de absorção de água foram previamente neutralizadas com solução saturada de NaHCO_3 (SENNA et al., 2014). As medidas

de absorção foram efetuadas em triplicata, a média dos valores foram plotados em função do tempo de absorção.

4.6.3 Preparação do hidrogel enriquecido com NPK

Preparou-se uma solução de NPK com 47,66 g/L de KCl (2,5% de K^+) e 159,7 g/L de $NH_4H_2PO_4$ (2,5% de NH_4^+ e 13,48% de $H_2PO_4^-$). O pH da solução de NPK foi corrigido com solução de NH_4OH 20% (m/v) entre 6,0 a 7,00.

Os hidrogéis foram previamente neutralizados com $NaHCO_3$ e peneirados com malha 35 mesh TY (0,425 μm). Estes foram imersos na solução de NPK e em seguida colocados em chapa de aquecimento (Marconi, MA 085) com temperatura de 50°C onde permaneceram até atingir o equilíbrio de intumescimento. Destaca-se que a temperatura de 50°C foi empregada para aumentar o coeficiente de difusão dos hidrogéis. Os hidrogéis com NPK absorvido foram filtrados a vácuo e armazenados em ambiente fechado a temperatura ambiente.

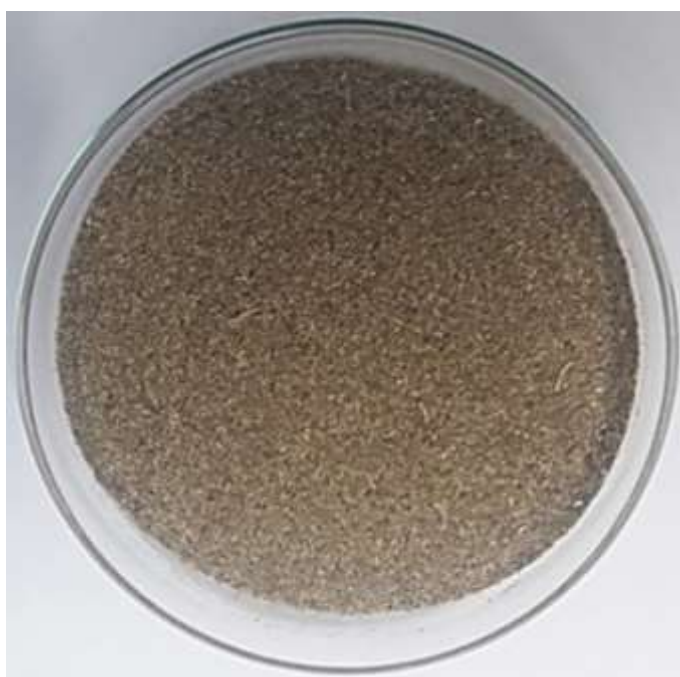
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pré-tratamento e caracterização da palha de cana-de-açúcar

O pré-tratamento de materiais lignocelulósicos visa romper as interações existentes entre os constituintes da parede celular e a sua separação através de operações que levam a redução do tamanho das partículas da biomassa e a geração limitada de produtos de degradação da celulose e da hemicelulose (MOSIER et al, 2005). Assim, o pré-tratamento físico emprega a moagem, trituração ou o refinamento e tem como objetivo a diminuição do tamanho das partículas, tornando maior sua superfície de contato, melhorando a transferência de calor e massa no processo. Além disso, a moagem provoca alterações na estrutura que podem reduzir a cristalinidade das fibras de celulose, de modo a alcançar melhores conversões (ZENG et al., 2007; LIU et al., 2013).

Assim, para o emprego da palha em diversos processos produtivos é necessário que seus componentes sejam separados, transformando-os em matéria-prima. Nesta separação é imprescindível a etapa de pré-tratamento, que visa romper a estrutura lignocelulósica. A Figura 15 apresenta a fração da palha de cana-de-açúcar que foi utilizada nos experimentos. A fração escolhida foi a que passou pela moagem e posteriormente pela peneira de 35 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh.

Figura 15. Palha após padronização da granulometria.



Fonte: DO AUTOR, 2019.

Posteriormente, mensurou-se a umidade presente na palha. Apesar da umidade não corresponder a um componente estrutural da biomassa, sua determinação é necessária para o cálculo dos valores dos componentes estruturais em base seca. Para a amostra de palha de cana-de-açúcar analisada encontrou-se o percentual de 8% para o teor de umidade médio, conforme Tabela 4 abaixo:

Tabela 4. Determinação da umidade da palha de cana-de-açúcar após padronização da granulometria.

M₁ (g)	M₂ (g)	M₃ (g)	% Teor de umidade
30,11	33,11	32,84	9,00%
29,94	32,94	32,70	8,00%
30,20	33,20	32,97	8,00%
Média			8,00%
Desvio padrão			0,0069

Fonte: DO AUTOR, 2019.

De Beer et al. (1996) relataram que a umidade da palha varia em função do tempo de permanência no campo e das condições de armazenamento. Segundo esses autores os ponteiros, as folhas verdes e secas de cana não queimadas, deixados no campo, possuem umidade média em torno de 50%. Entretanto, esta umidade cai para 30% em 2 a 3 dias, e para 15% em 2 semanas.

A palha de cana-de-açúcar é composta principalmente por uma mistura de celulose, hemicelulose e lignina. Com o intuito de conhecer a composição, a palha foi caracterizada quanto à sua composição química, quantificando-se os teores de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos (em massa seca). Os valores obtidos em % estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química da palha (massa seca).

Fração	Composição na palha* (%)
Celulose	36,98
Hemicelulose	28,69
Lignina insolúvel	22,66
Lignina solúvel	2,64
Cinzas	8,38
Extrativos	11,85

* Celulose, hemicelulose e lignina foram determinadas após remoção de extrativos. Dados são médias de três repetições.

Fonte: DO AUTOR, 2019.

Os valores de extrativos encontrados na literatura são muito variáveis. Altos valores de extrativos foram reportados nos trabalhos de Santos et al. (2014) (16,68%); De Carvalho et

al. (2014) (12,20%) e Santos (2018) (11,34%) nos quais foram empregados, respectivamente, como soluções de extração: álcool 95% e água quente, álcool e tolueno (1:2) e álcool P.A. com água fria. Já, valores menores, 5,9% e 8,02%, foram relatados respectivamente por Oliveira et al. (2014) e Szczerbowski et al. (2014). Neste estudo a extração foi realizada somente com álcool 95% e foi obtido um valor de 11,85%, muito semelhante ao de Santos (2018).

Os extrativos correspondem aos taninos, alcaloides, resinas e graxas presentes na palha, e as divergências entre os valores encontrados na literatura são fruto das variações na composição química para a mesma espécie vegetal em razão de distintos fatores, tais como: idade da biomassa, características do solo onde a cana foi cultivada, condições climáticas, modo e local de armazenamento (PRATTO, 2015).

A fração do percentual de cinzas presentes na palha da cana é proveniente das sílicas que estão na biomassa, assim como sulfatos e carbonatos e, de modo geral, a palha que está situada próxima ao solo possui concentração de cinzas em volta de 7 a 8%. No entanto, as palhas que provêm do meio da cana possuem percentual de cinzas em volta de 2 a 3% (SANTOS et al., 2014).

A maior fração química da palha de cana encontrada foi a de celulose com uma média de 36,98%, seguida pela hemicelulose com 28,69%, e por último a lignina total (soma de lignina solúvel e lignina insolúvel) com 25,3%. Estes valores encontrados para celulose, hemicelulose e lignina mostraram-se próximos aos encontrados na literatura, cuja as porcentagens ficaram entre 29% a 45% para a celulose, 18% a 35% para hemicelulose e 16% a 35% para lignina (BARROS et al., 2013; COSTA et al., 2013; DE CARVALHO et al., 2014; MOUTTA et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2014; SANTOS et al., 2014; SZCZERBOWSKI et al., 2014; PRATTO, 2015; CANDIDO; GONÇALVES, 2016; SANTOS, 2018).

Ademais, a celulose e hemicelulose representam mais de 60% da composição química da palha da cana (65,67%). A lignina total corresponde a soma da lignina solúvel e insolúvel, sendo que a lignina solúvel consiste naquela que permanece no filtrado após a hidrólise ácida e a lignina insolúvel é o resíduo sólido que fica retido no papel de filtro.

A variação na composição química da biomassa acontece, em razão de que há variação na composição química da biomassa para mesma espécie vegetal devido à diversos fatores, como: condições climáticas, idade da cana, características do solo e maneira de armazenamento (PRATTO, 2015). Além disso, metodologias distintas podem ser utilizadas na caracterização química da biomassa, as quais podem culminar em valores diferentes para celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos.

5.2 Obtenção da celulose

5.2.1 Extração da CPC-A

Na Figura 16 estão representados os resíduos sólidos obtidos após o pré-tratamento ácido, deslignificação alcalina e branqueamento químico.

Figura 16. Obtenção de celulose a partir da palha de cana-de-açúcar.



A: Palha após tratamento ácido; B: Palha após deslignificação alcalina; C: Palha após branqueamento químico. **Fonte:** DO AUTOR, 2019.

Cada componente estrutural da biomassa lignocelulósica possui um comportamento distinto em meio ácido. Com os açúcares, acontece a quebra das ligações glicosídicas, isto é, a maior parte da fração hemicelulósica é hidrolisada em monossacarídeos (xilose, arabinose e outros). Consequentemente, a palha pré-tratada com ácido apresenta um escurecimento em relação ao material *in natura* (SANTOS et al., 2012). Já, em meio ácido, a degradação da lignina é produzida por reações de substituição e quebra de ligações, em geral, acompanhadas por reações de condensação. Estas, por sua vez, findam fazendo com que não aconteça a dissolução da lignina e, como consequência, que ela seja eliminada em pequenas proporções (FENGEL; WEGENER, 1989; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; PERDERSEN et al., 2011 apud CANDIDO, 2015). Dessa maneira, o principal objetivo do pré-tratamento ácido foi o de solubilizar a hemicelulose da biomassa.

Assim como acontece no pré-tratamento ácido, no pré-tratamento alcalino os componentes da estrutura vegetal também se comportam de modo distinto. A deslignificação alcalina ou o pré-tratamento alcalino, promove a dissolução intensiva da estrutura da lignina, visto que o álcali cliva as ligações cruzadas intramoleculares entre lignina e hemicelulose através de reações de solvatação e saponificação, aumentando a porosidade do material e o

acesso alcalino à lignina, enquanto que solubiliza apenas uma parte dos polissacarídeos, sendo bem mais eficiente na remoção da lignina (CANDIDO; GONÇALVES, 2016).

Já o branqueamento com H_2O_2 fundamenta-se na sua decomposição em radicais intermediários altamente reativos que reagem com a biomassa, extraindo compostos cromóforos (constituídos basicamente por fragmentos de lignina), elevando a alvura do material, assim como pode ocorrer reações de deslignificação, que retirem a lignina residual ainda presente no material. Uma das condições para que o H_2O_2 possa agir, é que o meio reacional esteja alcalino. (CANDIDO; GONÇALVES, 2016).

O mecanismo de reação da deslignificação também se fundamenta na ação de radicais formados pela decomposição do peróxido. Os radicais formados reagem com os anéis aromáticos da estrutura fenólica da lignina acarretando em uma decomposição oxidativa e elevando a hidrofilicidade e a solubilidade da lignina no meio reacional, culminando em sua remoção. A outra rota de deslignificação no processo de branqueamento com H_2O_2 é dependente da presença de metais (CANDIDO, 2015).

De modo que, esses radicais também podem reagir com a celulose e degradá-la, e, quando estão em elevada concentração no meio reacional, a reatividade desses radicais com a lignina e com a celulose não é muito diferente, isto é, eles perdem a seletividade pela lignina. Dessa maneira, para evitar a perda de celulose, a formação desses radicais no meio reacional deve ser controlada. Assim, a quelação é a técnica mais empregada que objetiva a eliminação dos metais presentes no material lignocelulósico antes da etapa de branqueamento com peróxido, o que evita uma formação descontrolada dos radicais (CANDIDO, 2015). O EDTA empregado é um agente quelante forte que se liga a esses metais, tornando-os solúveis e de remoção fácil por um simples processo de lavagem do material posterior a etapa de quelação. Na amostra *in natura* e no pré-tratamento alcalino, esses metais já estão presentes, estes são reduzidos ao serem convertidos em hidróxidos, que são insolúveis e conseguem se ligar fortemente à estrutura lignocelulósica.

A Tabela 6 apresenta os rendimentos após a finalização das etapas de pré-tratamento ácido, deslignificação alcalina, quelação e branqueamento químico. Ressalta-se que a análise foi realizada em triplicata, para cada amostra inicial de 30 g, obteve-se um rendimento médio de 11,91 g ao final das quatro etapas, o que indica aproximadamente 39,70% da massa inicial. Candido e Gonçalves (2016), empregando condições similares, obtiveram 28,12% de celulose da palha de cana-de-açúcar, sendo que 90% do material obtido apresentava celulose em sua composição, indicando mais baixo teor de lignina e hemicelulose.

Tabela 6. Rendimento após etapas de tratamento da palha de cana-de-açúcar.

	Amostra inicial (g)	Após H₂SO₄ (%)	Após NaOH (%)	Após quebração e H₂O₂ (%)
A1	30,00	73,73	54,63	39,06
A2	30,00	75,76	51,63	40,83
A3	30,00	75,53	59,20	39,16
		Média		39,70

Fonte: DO AUTOR, 2019.

O rendimento após a etapa de pré-tratamento ácido com H₂SO₄ foi de 75% com 25% de perda da massa inicial. Como o tratamento ácido remove preferencialmente as hemiceluloses e estas possuem menor massa molar, isto significa que a sua remoção não afeta de modo significativo o rendimento final, o que pode explicar a menor taxa de perda de massa nas reações de pré-tratamento ácido. Em um estudo do pré-tratamento do bagaço de cana (BCA) com H₂SO₄ 1% (v/v), Chen et al. (2011) demonstraram que no período de 10 minutos de reação não ocorreu mudança significativa na porcentagem dos componentes, fato que só ocorria em tempo de reações mais longos. No presente estudo, a concentração empregada foi 10 vezes maior, o que possibilitou que logo nos primeiros minutos de reação acontecesse uma modificação efetiva na composição do material tratado.

Para o tratamento alcalino, o rendimento foi de 55,15% com 44,84% de perda da massa inicial. Os valores encontrados corroboram com a literatura, no estudo de Khuong et al. (2014) apresentaram como 49% o rendimento do pré-tratamento do BCA com 5% (m/v) de NaOH durante 60 min. Isto está relacionado com o fato do tratamento alcalino ter sido efetuado após o tratamento com ácido, visto que o pré-tratamento com NaOH também ocasiona remoção significativa de hemiceluloses quando é empregado como etapa única de tratamento (KHUONG et al., 2014). Todavia, quando é realizada uma etapa anterior de tratamento ácido, sua atuação fica centrada majoritariamente somente na remoção da lignina, deixando a perda de massa restrita basicamente à perda de lignina.

Comparando a perda de massa nos dois tratamentos, houve maior perda no alcalino do que no ácido. A solubilização prolongada de hemicelulose e lignina durante os tratamentos ácidos e alcalinos desconstruiu o arranjo complexo da parede celular e expôs a celulose. Essa desconstrução o tornou mais suscetível à ação alcalina. Embora, bem como no pré-tratamento ácido, a celulose não foi completamente removida durante o pré-tratamento alcalino. Dessa maneira, espera-se que no branqueamento químico a lignina seja o componente mais removido, preservando os polissacarídeos. Em outras palavras, quanto maior a quantidade de lignina, maior deverá ser a perda de massa.

5.2.2 Extração da CPC-B

O processamento tecnológico da palha de cana-de-açúcar em celulose foi acompanhado visualmente por transformações na textura e cor dos produtos obtidos em cada etapa, como pode-se observar na Figura 17.

Nas imagens é possível observar o processo de branqueamento e purificação. Da palha *in natura* retira-se as frações solúveis em uma mistura etanol/ácido nítrico (80/20 v/v) mantendo o resíduo em contato com solução de NaOH. Para obtenção de holocelulose, eliminam-se as ligninas insolúveis em ácido por uma reação que utiliza clorito de sódio e ácido acético; para extração de celulose ocorre a separação das frações componentes da holocelulose (celulose – hemicelulose).

Figura 17. Processo de obtenção de celulose da palha de cana-de-açúcar.



A: Palha livre de extrativos; B: holocelulose e C: celulose. **Fonte:** DO AUTOR, 2019.

Com o processo de deslignificação empregando clorito de sódio ocorre uma reação de degradação oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro (reação entre lignina e ClO_2 , ClO^- , produtos formados em reações redox de ClO_2^- em meio ácido), conforme descrito a seguir (NASCIMENTO, 2010 apud RIBEIRO, 2013):



A aproximadamente 70 a 75 °C:



Assim, diferencia-se analiticamente, a celulose dos extrativos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, e das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e suscetibilidade à hidrólise por ácidos. Os rendimentos das etapas de extração de compostos solúveis, obtenção da holocelulose e celulose estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Rendimento (em gramas) após etapas de fracionamento da palha de cana-de-açúcar.

	Amostra inicial (g)	Sem extrativos (%)	Holocelulose (%)	Celulose (%)
A1	30	69,46	48,76	37,00
A2	30	72,10	52,76	41,96
A3	30	76,83	58,40	42,66
			Média	40,54

Fonte: DO AUTOR, 2019.

Ao final das três etapas obteve-se um rendimento médio de 12,16 g, o que indica 40,54% da amostra inicial de 30 g. Após a extração de compostos solúveis obteve-se 72,8% de rendimento da massa inicial e perda de 27,2%; por fim, na etapa de obtenção de holocelulose obteve-se 53,31% de rendimento com 46,69% de perda de massa inicial.

5.2.3 Caracterização das celuloses de palha de cana-de-açúcar

A Tabela 8 apresenta a composição química das celuloses da palha de cana-de-açúcar obtidas através dos protocolos descritos em 4.4.1 e 4.4.2, respectivamente.

Tabela 8. Composição química das celuloses de palha de cana-de-açúcar purificadas CPC-A e CPC-B.

Composição na palha purificada (%)		
Fração	CPC-A	CPC-B
Celulose	95,95	97,48
Hemicelulose	1,24	2,08
Lignina insolúvel	1,05	0,41
Lignina solúvel	0,80	0,004

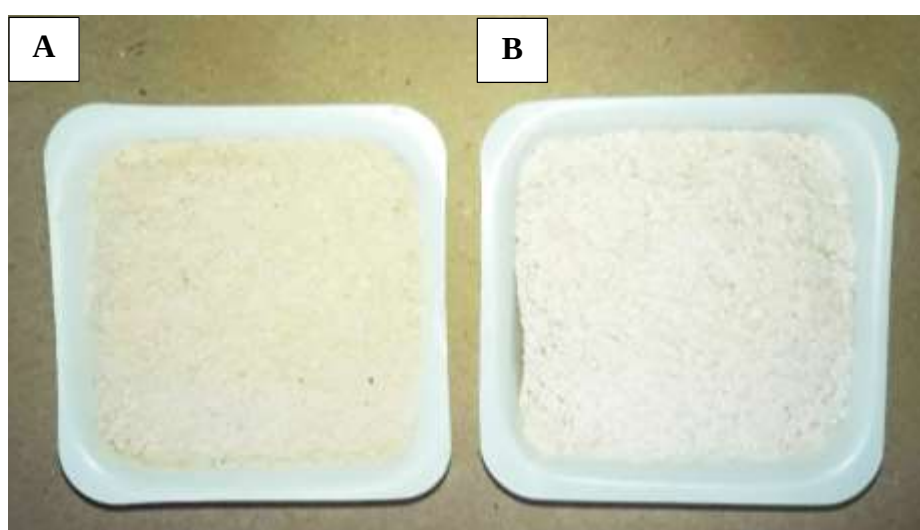
Fonte: DO AUTOR, 2020.

Para a palha purificada que resultou na celulose denominada CPC-A verificou-se que ocorreu uma redução aproximada de 92,69% no teor de lignina, visto que o teor de lignina total encontrada foi de 1,85%, enquanto que na palha bruta este era de 25,30%. Já para a palha purificada que resultou na celulose denominada CPC-B verificou-se que ocorreu uma redução

aproximada de 98,35% no teor de lignina, visto que o teor de lignina total encontrada foi de 0,42%. De acordo com Silva et al., (2009) essa remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, decorre, de modo principal através das reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter feitas pelos ânions hidróxido que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino.

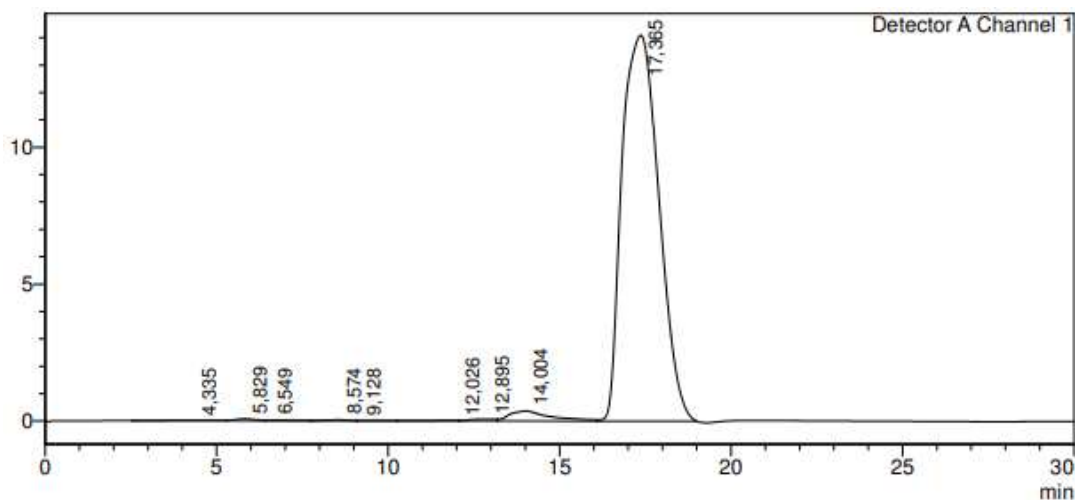
A Figura 18 apresenta as palhas purificadas (CPC-A e CPC-B) pelos procedimentos descritos em 4.4.1 e 4.4.2.

Figura 18. Celuloses da palha de cana-de-açúcar.

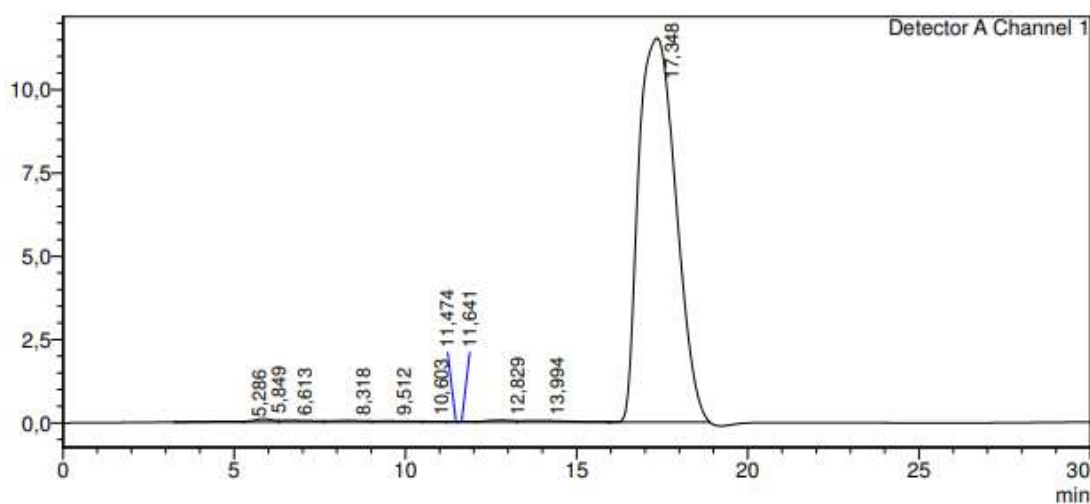


A: CPC-A; B: CPC-B. **Fonte:** DO AUTOR, 2020.

Para a palha de cana bruta a constituição de holocelulose (celulose e hemicelulose) é de 65,67%. Para a palha purificada o teor de polissacarídeos foi de 97,191% para a CPC-A, sendo que 95,952% correspondem à celulose; para a CPC-B o teor de polissacarídeos foi de 99,568%, sendo que 97,483% correspondem à celulose. Desse modo, verifica-se que ambos processos de purificação produziram altos teores de celulose, sendo assim, de grande potencial para produção de derivados celulósicos, como acetato de celulose. Destaca-se que resíduos remanescentes de hemicelulose também são acetilados no processo e apresentam um impacto negativo nas propriedades do acetato de celulose, assim, essa remoção torna-se imprescindível para a qualidade das acetilações pretendidas. Nas Figuras 19 e 20 apresentam-se os cromatogramas obtidos pelas análises em HPLC, é possível observar a prevalência de um pico de maior área para ambas as celuloses (CPC-A e CPC-B), o qual corresponde a glicose (monômero formador da cadeia de celulose).

Figura 19. Cromatograma da análise de CPC-A.

Fonte: DO AUTOR, 2020.

Figura 20. Cromatograma da análise de CPC-B.

Fonte: DO AUTOR, 2020.

5.3 Obtenção do acetato de celulose

5.3.1 Triacetato de celulose

Partindo-se de uma quantidade inicial de 2 g de celulose, realizou-se reações de acetilação homogênea com celulose microcristalina (padrão) e com CPC-A e CPC-B. O precipitado (triacetato de celulose) formado, como ilustrado na Figura 21, foi separado e seco, sendo denominados de TAC1, TAC2 e TAC3, respectivamente.

Figura 21. Acetilação homogênea.

Formação de precipitado, após cessação da reação de acetilação homogênea da celulose microcristalina; precipitado seco (triacetato de celulose). **Fonte:** DO AUTOR, 2019.

Na Tabela 9 são apresentados os rendimentos de acetato de celulose. Para verificar a eficiência da conversão de celulose para acetato de celulose nas reações de acetilação homogênea verificou-se o grau de substituição (GS) para os materiais obtidos, visto que triacetato comercial apresenta em média um grau de substituição de 2,88. A Figura 22 apresenta os triacetatos de celulose produzidos a partir de CPC-A e CPC-B.

Tabela 9. Rendimento de triacetato de celulose.

Amostra	Acetato de celulose			
	TAC1 (%)	TAC2 (%)	TAC3 (%)	Média (%)
Celulose microcristalina	176,00	164,50	167,00	169,16
CPC-A	117,50	133,50	117,00	122,66
CPC-B	133,00	122,50	129,00	128,16

Fonte: DO AUTOR, 2020.

Figura 22. Triacetato de celulose.A: Triacetato de celulose de CPC-A; B: Triacetato de celulose de CPC-B. **Fonte:** DO AUTOR, 2020.

5.3.2 Diacetato de celulose

Para a produção do diacetato de celulose (DAC) empregou-se uma variação do procedimento de produção do TAC, que compreende uma reação de hidrólise parcial do triacetato em meio ácido. No início, o oxigênio carbonílico do TAC é protonado pelo ácido sulfúrico. Posteriormente, a molécula de H_2O age como nucleófilo atacando o grupo carbonílico protonado, gerando-se o intermediário tetraédrico I, que encontra-se em equilíbrio com a forma não protonada (intermediário tetraédrico II). De acordo com Bruice (2006), tanto o grupo OH como o grupo OR do intermediário II podem ser protonados a partir deste momento. Quando o grupo OR é protonado gera-se o intermediário III, e logo após, a base mais fraca é eliminada gerando-se um álcool (diacetato com hidroxilas livres) e um ácido carboxílico.

Para que acontecesse somente a hidrólise parcial do TAC, a reação teve uma duração de apenas 10 minutos e em seguida, foi interrompida, pela precipitação do DAC em água destilada. O precipitado (diacetato de celulose) formado, foi separado, seco e purificado, sendo denominados de DAC1, DAC2 e DAC3, respectivamente. Na Tabela 10 são apresentados os rendimentos de acetato de celulose. Para verificar a eficiência da conversão de celulose para acetato de celulose nas reações de acetilação homogênea verificou-se o grau de substituição (GS) para os materiais obtidos, visto que o diacetato comercial apresenta em média um grau de substituição de 2,45. A etapa de purificação dos diacetatos sintetizados foi executada com a

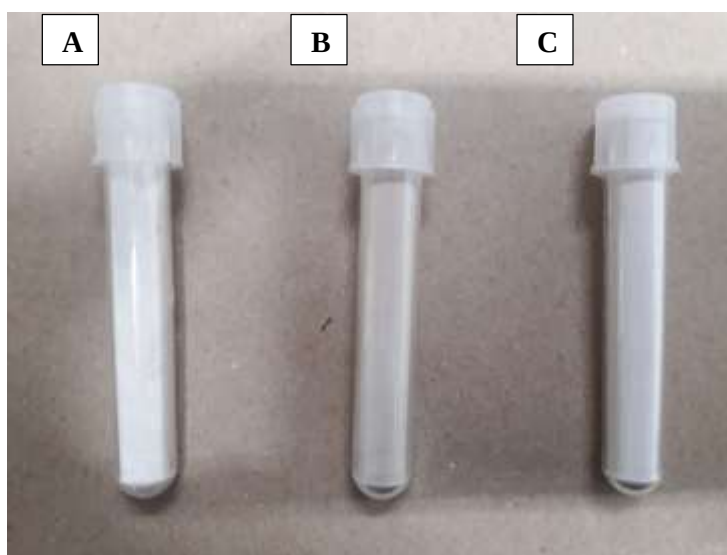
finalidade de se solubilizar as impurezas presentes no material, a Figura 23 apresenta os diacetatos após purificação.

Tabela 10. Rendimento de diacetato de celulose.

Amostra	Acetato de celulose			
	DAC1 (%)	DAC2 (%)	DAC3 (%)	Média (%)
Celulose microcristalina	158,00	156,50	159,00	157,83
CPC-A	126,50	138,50	117,00	127,33
CPC-B	133,00	128,00	121,00	127,33

Fonte: DO AUTOR, 2020.

Figura 23. Diacetato de celulose.



A: Diacetato de celulose microcristalina; B: Diacetato de celulose de CPC-A; C: Diacetato de celulose de CPC-B. Fonte: DO AUTOR, 2020.

5.3.4 Determinação do grau de substituição (GS)

O grau de substituição (GS) foi determinado por uma reação de saponificação, nas Tabelas 11 e 12 apresenta-se os resultados obtidos para a determinação do triacetato e diacetato de celulose, respectivamente.

Tabela 11. Volumes de NaOH utilizados na titulação do triacetato de celulose e porcentagem de grupos acetila (GA).

	Massa (g)	Volume de NaOH (mL)	% Grupos acetila (GA)	GS
TAC1	0,124	10,1	44,48	2,96
TAC2	0,124	7,9	42,53	2,74
TAC3	0,129	11,2	43,70	2,87

Fonte: DO AUTOR, 2020.

De acordo com Puleo et al. (1989) um triacetato tem 43,5% de grupos acetila o que corresponde a um grau de substituição (GS) de 2,88. Na Tabela 11, nota-se que obtivemos para o TAC2 e TAC3 um total de 42,53% e 43,70% de grupos acetila, assim empregando-se da Equação 7 calculou-se o grau de substituição. O acetato de celulose obtido com o padrão de celulose microcristalina obteve um grau de substituição igual a 2,96; já para o acetato produzido a partir de CPC-A, obteve-se um GS de 2,74 e para o acetato produzido a partir da CPC-B obteve-se um acetato de GS igual a 2,87. Assim, tanto o AC obtido com a acetilação da CPC-A e o AC obtido com a acetilação da CPC-B podem ser caracterizados como triacetato de celulose.

Os dados obtidos corroboram com a literatura. No estudo de Cruz (2010) para o acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga obteve-se um grau de substituição (GS) de 2,87, já o estudo de Candido e Gonçalves (2016), estudando acetato de celulose produzida a partir da celulose extraída da palha de cana-de-açúcar, obtiveram um GS de 2,72.

Tabela 12. Volumes de NaOH utilizados na titulação do diacetato de celulose e porcentagem de grupos acetila (GA).

	Massa (g)	Volume de NaOH (mL)	% Grupos acetila (GA)	GS
DAC1	0,105	8,5	38,78	2,35
DAC2	0,103	8,8	39,66	2,43
DAC3	0,109	9	39,45	2,42

Fonte: DO AUTOR, 2020.

Empregando-se a Equação 7, para o diacetato de celulose obtido com o padrão de celulose microcristalina obteve um grau de substituição igual a 2,35; já para o diacetato produzido a partir de CPC-A, obteve-se um GS de 2,43 e para o acetato produzido a partir da CPC-B obteve-se um acetato de GS igual a 2,42. Assim, tanto o AC obtido com a acetilação da CPC-A e o AC obtido com a acetilação da CPC-B podem ser caracterizados como diacetato de celulose. Conforme Puleo et al. (1989), o diacetato de celulose deve possuir GS próximo e inferior a 2,5.

O estágio de ativação da celulose tem um papel importante. É quase impossível obter AC solúvel ($GS \geq 2.0$) sem o estágio de ativação. Nesse processo, o reagente se difunde na camada interna da fibra de celulose, rompe as ligações de hidrogênio intra e intermolecular e degrada a região cristalina da fibra, aumentando a acessibilidade aos grupos OH, o que resulta no aumento do valor de GS (CANDIDO; GONÇALVES, 2016).

Com esses resultados presume-se que a remoção da maior parte da lignina foi crucial para alcançar esse resultado, pois a lignina compete com a celulose pelos reagentes de acetilação. O processo de extração de celulose também contribuiu para a acetilação quase completa da celulose da palha da cana. Durante o processo, os reagentes, principalmente o NaOH, promoveram o inchaço das fibras, aumentando a acessibilidade do anidrido acético aos grupos OH da celulose e melhorando a ativação da polpa de celulose para a reação de acetilação.

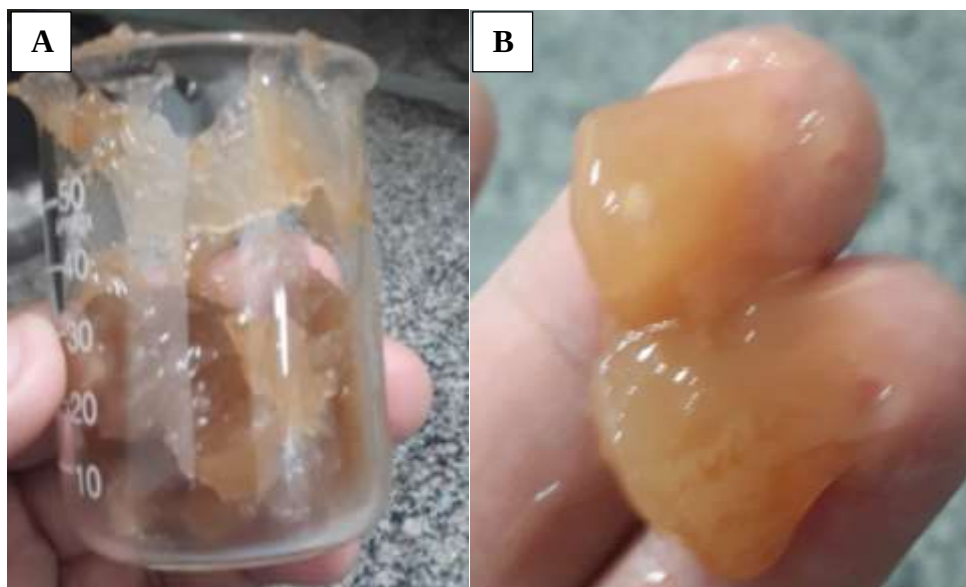
5.4 Síntese do hidrogel de acetato de celulose

A síntese do dianidrido de EDTA (EDTAD) foi viável pelo método adotado, resultando em um EDTAD com alto grau de pureza. Analisando-se o EDTAD, através de titulação com NaOH 0,5 M padronizado, obteve-se que a pureza foi de 96,8%. Assim como a síntese do EDTAD, o método de síntese do hidrogel mostrou-se viável em meio homogêneo. Visto que de acordo com Senna (2015), quando o processo é heterogêneo, o dianidrido reage apenas com os grupos OH livres superficiais do polímero de celulose, levando a uma reação em menor extensão.

A escolha do diacetato para a síntese do hidrogel de acetato de celulose foi fundamentada na presença de aproximadamente uma grupo hidroxila livre por unidade de celobiose (unidade repetitiva da celulose), isto é, levando-se em consideração que no diacetato de celulose com GS 2,5, dos 6 grupos OH livres da unidade repetitiva da celulose, em média 5 foram substituídos por grupos acetato. Ademais, adotou-se a estequiometria teórica de 1 mol de EDTAD para 2 mols de hidroxilas livres do acetato de celulose.

A formação das ligações cruzadas entre o DAC e o EDTAD foi verificada em razão do aumento na viscosidade do meio reacional após a adição do catalisador. Visto que tanto o DAC como o EDTAD são solúveis em dimetilformamida, outra evidência da ocorrência da reação de reticulação é o fato de que o hidrogel gerado é insolúvel em tal solvente. Posterior a formação do gel, ocorreu a cura do hidrogel, levando-se à formação de um polímero termofixo. A Figura 24 mostra o resultado da solução de AC, DMF e EDTAD após a adição do catalisador trietilamina.

Figura 24. Hidrogel de acetato de celulose.



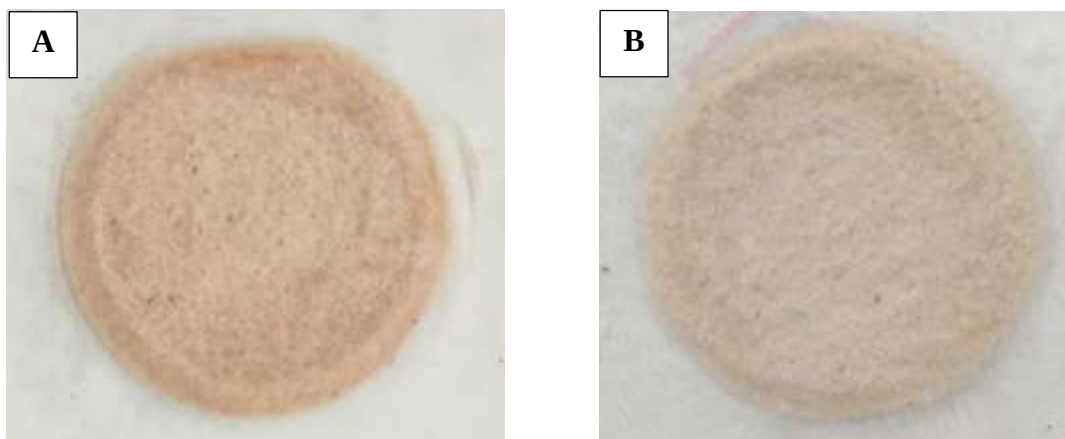
A: Hidrogel de acetato de celulose (CPC-A); B: Hidrogel de acetato de celulose (CPC-B). **Fonte:** DO AUTOR, 2020.

Além do trabalho de Senna (2015), o trabalho de Kono e Fujita (2012) também assemelhou-se com este estudo em questão, visto que os autores sintetizaram hidrogel de celulose por meio de reações de esterificação e entrecruzamento entre as hidroxilas livres da celulose e o 1,2,3,4-dianidrido de butanotetracarboxílico (BTCA).

5.4.1 Determinação da densidade do hidrogel

Para manter um padrão no tamanho das partículas de hidrogéis, estes foram peneirados com malha mesh 35. A Figura 25 apresenta os hidrogéis após a cura, secagem e moagem.

Figura 25. Hidrogéis de acetato de celulose em pó (35 mesh).



A: Hidrogel de acetato de celulose (CPC-A); B: Hidrogel de acetato de celulose (CPC-B). **Fonte:** DO AUTOR, 2020.

A determinação da densidade dos hidrogéis foi realizada através da técnica de picnometria utilizando-se a água como solvente à 25°C. A densidade média do hidrogel sintetizado a partir do DAC proveniente da CPC-A foi de 1,314 g/cm³ e a densidade média do hidrogel sintetizado a partir do DAC proveniente da CPC-B foi de 1,320 g/cm³. Estes valores assemelham-se aos encontrados na literatura onde Rodrigues (2019) apresentou um hidrogel com densidade de 1,344 g/cm³ e Senna (2015) apresentou densidade de 1,332 g/cm³. Vale destacar que estes autores empregaram o acetato de celulose comercial em seus estudos.

5.4.2 Determinação da capacidade de absorção de água

Na Figura 26, abaixo, apresenta-se uma amostra de hidrogel intumescida em água em temperatura ambiente. O mecanismo de intumescimento do hidrogel ocorre, inicialmente, pelo contato das moléculas de água na matriz do hidrogel, que hidratam os grupos hidrofílicos polares. Esta é denominada ligação primária da água e resulta no começo da expansão do polímero. Em decorrência disso, os grupos apolares ficam mais expostos e passam a interagir também com as moléculas de água, no que se denomina ligação secundária da água. No decurso, a água livre entra na estrutura do hidrogel através de osmose, preenchendo o espaço entre as cadeias poliméricas e os poros vazios do gel. O intumescimento do hidrogel possui uma íntima ligação com o grau de reticulação, assim como, com o tipo e quantidades de grupos presentes, como aminas e hidroxilas, em vista de que estes vão definir o grau de hidrofilicidade do polímero.

Figura 26. Amostra de hidrogel de acetato de celulose intumescido.

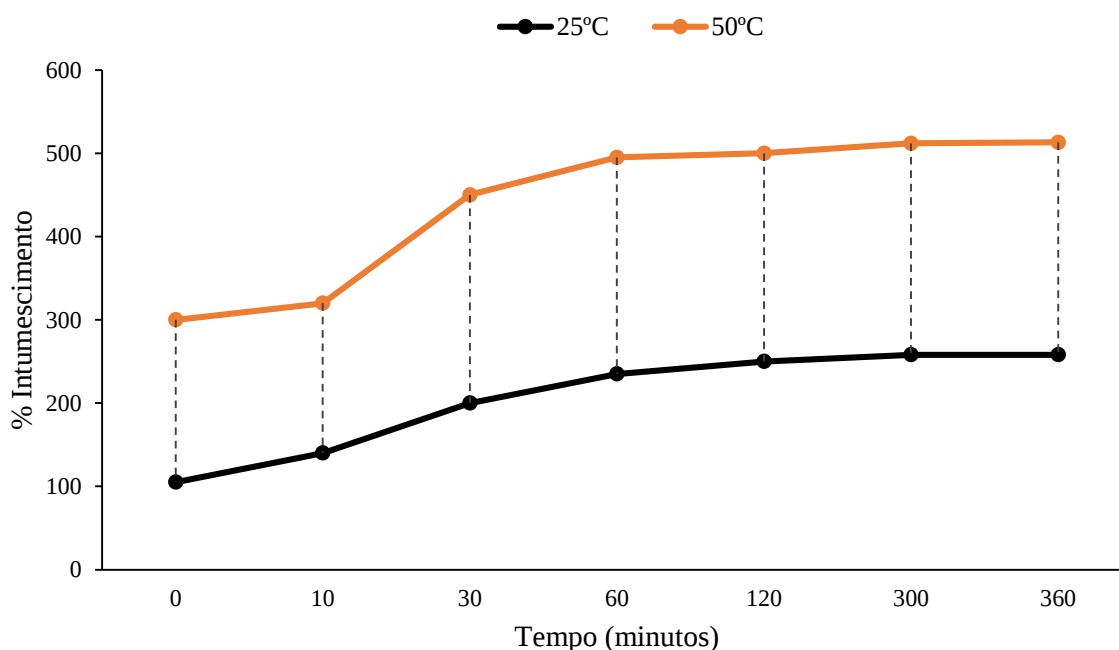


Amostra de hidrogel de acetato de celulose reticulado com EDTAD (CPC-A) intumescido, visto em microscopia óptica (aumento de 5x). **Fonte:** DO AUTOR, 2020.

As Figuras 27 e 28 mostram os resultados de absorção de água pelos hidrogéis derivados do acetato de celulose de CPC-A. Enquanto que as Figuras 27 e 28 mostram os resultados de absorção de água pelos hidrogéis derivados do acetato de celulose de CPC-B. Observa-se que os resultados foram muito semelhantes para os dois hidrogéis sintetizados.

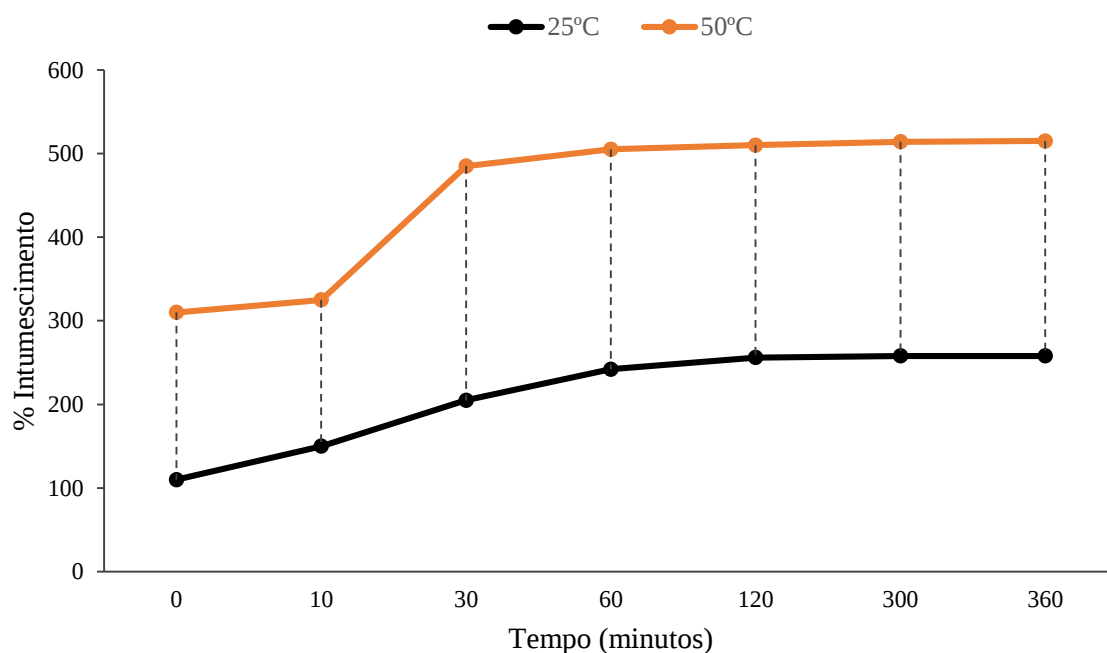
A utilização das temperaturas de 25 e 50°C foram para verificar se a temperatura influencia na absorção de água. Observando-se os resultados nota-se que a absorção de água é dependente da temperatura, além disso, por apresentarem uma capacidade de intumescimento que excede 100%, ambos os hidrogéis sintetizados podem ser classificados como superabsorventes. Como os hidrógeis possuem um aumento de grupos carboxilatos, estes se tornam mais hidrofílicos que o acetato de celulose, visto que este aumento proporciona que o caráter iônico aumente ao longo da rede polimérica e consequentemente a absorção de água. Ainda com o aumento da temperatura, eleva-se o coeficiente de difusão de água no interior do hidrogel que acarreta no aumento de absorção água (SENNA, 2015).

Figura 27. Curvas de absorção de água a 25°C e 50°C para o hidrogel de acetato de celulose derivado de CPC-A.



Fonte: DO AUTOR, 2020.

Figura 28. Curvas de absorção de água a 25°C e 50°C para o hidrogel de acetato de celulose derivado de CPC-B.



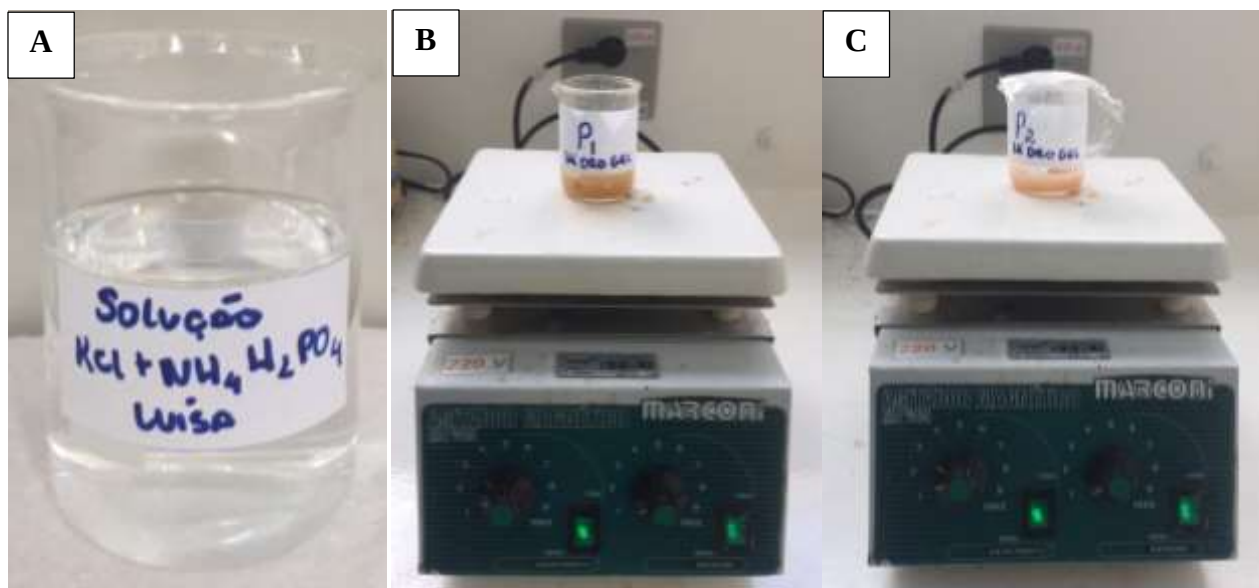
Fonte: DO AUTOR, 2020.

5.4.3 Enriquecimento com fertilizante NPK

Os hidrógeis foram enriquecidos com fertilizantes N, P e K através de soluções de KCl e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Figura 29). Na agricultura, atualmente, os hidrógeis mais empregados na retenção de água em solo são o poliacrilato de sódio (PAS) e o poliacrilato de potássio (PAP). Entretanto, esses hidrógeis são sensíveis aos efeitos de osmose e a sua aplicação não é recomendada junto com fertilizantes, visto que estes não os absorvem.

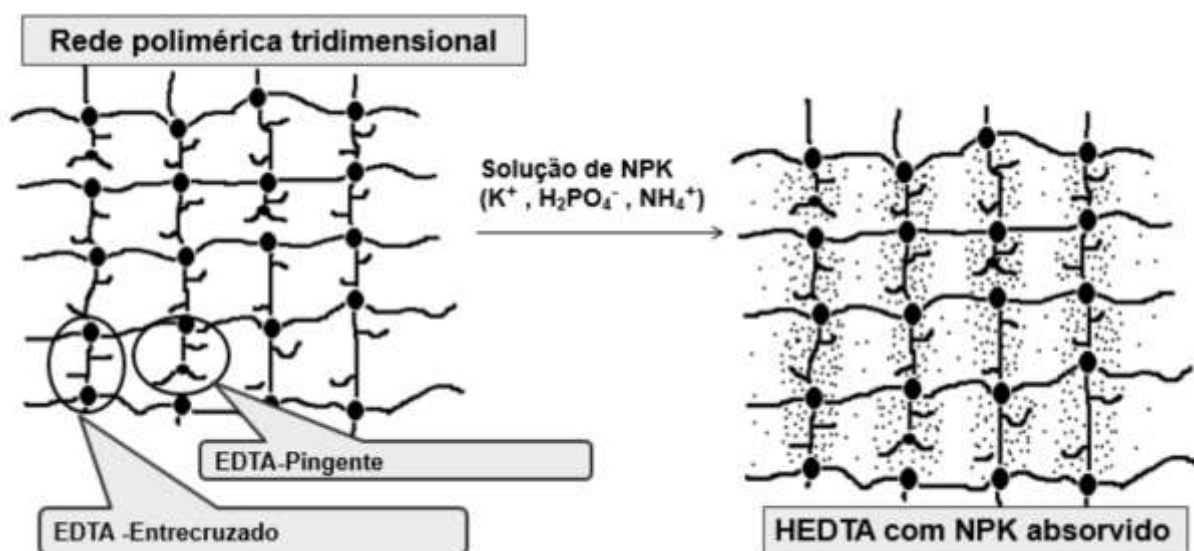
Os hidrogéis de acetato de celulose com dianidrido de EDTA ácido possuem boa capacidade de absorção de íons NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+ visto que possui a propriedade de interagir com cátions e ânions. A Figura 30 apresenta uma hipótese de Senna (2015) para como ocorre a interação e absorção dos íons NPK (NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+) pelos hidrogéis. Dessa maneira, os hidrogéis sintetizados mostraram-se como alternativa viável de associação com fertilizantes.

Figura 29. Hidrogéis enriquecidos com solução NPK (2,5% de K^+ , 2,5% de NH_4^+ e 13,48% de $H_2PO_4^-$).



Os hidrogéis foram previamente neutralizados com $NaHCO_3$ e peneirados com malha 35 mesh. Estes foram imersos na solução de NPK e em seguida colocados em chapa de aquecimento (Marconi, MA 085) com temperatura de $50^\circ C$ onde permaneceram até atingir o equilíbrio de intumescimento. A: Solução NPK; B: Hidrogel de acetato de celulose intumescido com solução NPK (CPC-A); C: Hidrogel de acetato de celulose intumescido com solução NPK (CPC-B). **Fonte:** DO AUTOR, 2020.

Figura 30. Esquema de como o hidrogel de acetato de celulose reticulado com EDTAD absorve íons NPK.



Fonte: SENNA, 2015.

6 CONCLUSÃO

A palha da cana-de-açúcar pode ser empregada como fonte de celulose e derivados acetilados, como o acetato de celulose. Os processos de extração de celulose da palha de cana-de-açúcar realizados neste estudo mostraram ser eficientes, visto que permitiram remover grande parcela da lignina e hemicelulose do material e forneceram um resíduo formado majoritariamente por celulose. Ademais, tornaram as fibras de celulose mais acessíveis para sua posterior acetilação. Todavia, estes dados poderão ser utilizados em estudos posteriores que se proponham a otimizar o processo de extração/purificação da celulose, com objetivo de melhor rendimento e maior interesse na utilização da palha como fonte de matéria prima.

A acetilação homogênea mostrou-se um método viável para a produção de triacetato de celulose, bem como diacetato de celulose com graus de substituição que assemelham-se aos acetatos comerciais (para o diacetato produzido a partir de CPC-A, obteve-se um GS de 2,43 e para o acetato produzido a partir da CPC-B obteve-se um acetato de GS igual a 2,42). Com os acetatos dissustituídos foi possível sintetizar os géis com o dianidrido do EDTA ácido, ambos atóxicos, de fácil obtenção e biodegradáveis.

A síntese do hidrogel de acetato de celulose com EDTAD mostrou-se viável, em meio homogêneo. Esta consistiu de um processo simples, sendo possível analisar a densidade e capacidade de absorção de água dos hidrogéis produzidos. Também verificou-se que cada gel sofreu maior inchamento na temperatura de 50°C que em 25°C, concluindo-se que com o aumento da temperatura aumenta-se o grau de inchamento. As relações da temperatura encontradas neste trabalho estão de acordo com a literatura. Ademais, ambos os hidrogéis sintetizados podem ser classificados como superabsorventes, assim como, mostraram-se como alternativa viável de associação com fertilizantes por serem capazes de absorver íons NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+ (NPK), visto que podem interagir com cátions e ânions. Vale destacara que o aspecto visual dos hidrogéis enriquecidos com NPK não apresentaram alterações visuais no seu aspecto final, sendo necessário realizar estudos mais aprofundados para mensurar a absorção dos íons e como esta afeta o potencial de intumescimento dos hidrogéis.

7 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

Este trabalho apresentou a viabilidade da síntese do hidrogel derivado de acetato de celulose proveniente da celulose extraída da palha de cana-de-açúcar com EDTAD. Porém, requer um estudo mais detalhado para a total compreensão de suas propriedades e funcionalidades. São sugestões de estudos futuros e necessários para a melhor compreensão das funcionalidades do hidrogel produzido:

Determinar experimentalmente as densidades de ligações cruzadas de acordo com a teoria de Flory-Rehner para os hidrogéis produzidos, a fim de avaliar sua relação com a capacidade absorviva de cada gel;

Realizar novas sínteses de hidrogéis empregando razões estequiométricas ora com excesso de EDTAD, ora com excesso de hidroxilas livres para analisar sua relação com a densidade de ligações cruzadas;

Determinar experimentalmente o valor do parâmetro de solubilidade (δ) dos hidrogéis sintetizados a propósito de se definir qual o solvente ou conjunto de solventes que apresentam maior afinidade com os hidrogéis;

Determinar experimentalmente a biodegradabilidade dos hidrogéis produzidos;

Estabelecer um controle de qualidade e estabilidade para os hidrogéis;

Estudar a utilização do hidrogel como substrato de liberação controlada de fertilizantes NPK e retenção de água em solo e desenvolvimento de mudas de cana-de-açúcar pré brotadas (MPB) e outras culturas;

Estudar a aplicação dos hidrogéis em outros segmentos como por exemplo, liberação controlada de fármacos.

REFERÊNCIAS

- AGBOR, Valery B. et al. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 29, n. 6, p.675-685, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>.
- AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. **Journal Of Advanced Research**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.105-121, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
- ALVES, J. A. A.; ASCHERI, D. P. R.; BARROS, P. J. R.; MORAIS, C. C.; FARIA, R. **Aproveitamento de celulose obtida de resíduo de sorgo catissorgo para a produção de acetato de celulose**. In: CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG, 4., 2017, Pirenópolis, GO. Anais [...].(Pirenópolis, GO: CEPE, 2017). 2017.
- AMARAL, Heliane R.; CIPRIANO, Daniel F.; SANTOS, Mayara S.; SCHETTINO, Miguel A.; FERRETI, João V.T.; MEIRELLES, Carla S.; PEREIRA, Vanessa S.; CUNHA, Alfredo G.; EMMERICH, Francisco G.; FREITAS, Jair C.C. Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 210, p. 127-134, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.061>.
- BARAKAT, Abdellatif; VRIES, Hugo de; ROUAU, Xavier. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 134, p.362-373, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.169>.
- BARROS, Rodrigo da Rocha Olivieri de; PAREDES, Raquel de Sousa; ENDO, Takashi; BON, Elba Pinto da Silva; LEE, Seung-Hwan. Association of wet disk milling and ozonolysis as pretreatment for enzymatic saccharification of sugarcane bagasse and straw. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 136, p. 288-294, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.009>.
- BENDAOUD, Amine; CHALAMET, Yvan. Plasticizing effect of ionic liquid on cellulose acetate obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 108, p.75-82, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.023>.
- BERNARDES, Tales. **Fertilizante NPK: Tudo que é necessário saber antes de comprá-lo**. 2020. Tecnologia no Campo. Disponível em: <https://tecnologianocampo.com.br/fertilizante-npk/>. Acesso em: 26 mar. 2020.
- BRITES, Mariana de Melo; CERÓN, Annie A.; COSTA, Sirlene M.; OLIVEIRA, Rodrigo C.; FERRAZ, Humberto G.; CATALANI, Luiz Henrique; COSTA, Silgia A. Bromelain immobilization in cellulose triacetate nanofiber membranes from sugarcane bagasse by electrospinning technique. **Enzyme And Microbial Technology**, [S.L.], v. 132, p. 109384, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2019.109384>.
- BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, v. 2, 2006.

BUSSEMAKER, Madeleine et al. Ontology modelling for lignocellulosic biomass: Composition and conversion. **Computer Aided Chemical Engineering**, [s.l.], p.1565-1570, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-64235-6.50273-4>.

BUWALDA, Sytze J. et al. Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials. **Journal Of Controlled Release**, [s.l.], v. 190, p.254-273, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.03.052>.

CANDIDO, R. G. **Produção de membranas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico**. 2015. 226f. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia Química de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

CANDIDO, R. G.; GONÇALVES, A. R. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 152, p.679-686, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.071>.

CARVALHO, Danila M. de et al. Ethanol-soda pulping of sugarcane bagasse and straw. **Cellulose Chemistry And Technology**, [S.L.], v. 48, n. 3-4, p. 355-365, maio 2014.

CELEBIOGLU, Hilal Yilmaz et al. Effect of extraction conditions on hemicellulose yields and optimisation for industrial processes. **International Journal Of Food Science & Technology**, [s.l.], v. 47, n. 12, p.2597-2605, 14 ago. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.03139.x>.

CERQUEIRA, Daniel A. et al. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H-RMN. **Polímeros**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.85-91, 14 maio 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282010005000017>.

CHANG, Chunyu; ZHANG, Lina. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 84, n. 1, p.40-53, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.023>.

CHEN, Wei-hsin; TU, Yi-jian; SHEEN, Herng-kuang. Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. **Applied Energy**, [s.l.], v. 88, n. 8, p.2726-2734, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.02.027>.

CIB. **Cana-de-açúcar: Avanço beneficia o país**. Conselho de informações sobre Biotecnologia, 20 p., São Paulo, 2009.

COSTA, Sirlene M.; MAZZOLA, Priscila G.; SILVA, Juliana C.A.R.; PAHL, Richard; PESSOA, Adalberto; COSTA, Silgia A. Use of sugar cane straw as a source of cellulose for textile fiber production. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 42, p. 189-194, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.028>.

CRUZ, Alisson Costa da. **Síntese e caracterização de partículas de acetato de celulose, a partir do caroço de manga, para produção de matrizes de liberação controlada de drogas**. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

CUNHA, Luiza Gonzaga Sreeldin. **Cenários e desafios da indústria de fertilizantes**. 2017. 63 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

DANTAS, Patrícia Allue; BOTARO, Vagner Roberto. Synthesis and characterization of a new cellulose acetate-propionate gel: Crosslinking density determination. **Open Journal Of Polymer Chemistry**, [s.l.], v. 02, n. 04, p.144-151, 2012. Scientific Research Publishing, Inc. <http://dx.doi.org/10.4236/ojpchem.2012.24019>.

DE BEER, A.G.; HUDSON, C.; MEYER, E.; SIEGMUND, B. Green cane harvesting and trash management. In: **INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS CONGRESS**, 22, 1995, Cartagena, Colombia. Proceedings, Cali: Tecnicana, 1996. v. 2, p. 133-141.

EDGAR, Kevin J et al. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 26, n. 9, p.1605-1688, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700\(01\)00027-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0079-6700(01)00027-2).

FAN, Guozhi et al. Amberlyst 15 as a new and reusable catalyst for the conversion of cellulose into cellulose acetate. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 112, p.203-209, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.082>.

GAMBARATO, B. C., 2014. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

GEORGES, 2011. GEORGES, Fernando. **Caracterização da palha da cana-de-açúcar do rio grande do sul e de seus produtos de pirólise**. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GOMIDE J. L.; DEMUNER B. J. **Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado**. O Papel, v.47, 36-38, 1986.

GÜRBÜZ, Elif I. et al. Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in γ -valerolactone. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 52, n. 4, p.1270-1274, 4 dez. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201207334>.

HEGUABURU, Viviana et al. Dehydration of carbohydrates to 2-furaldehydes in ionic liquids by catalysis with ion exchange resins. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 27, p.88-91, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2012.07.002>.

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.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE) (Rio de Janeiro). **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - LSPA**. 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=downloads>. Acesso em: 06 fev. 2020.

ISIKGOR, Furkan H.; BECER, C. Remzi. Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, [s.l.], v. 6, n. 25, p.4497-4559, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5py00263j>.

KANSAON, Bruna Silva. **Comportamento termodinâmico de hidrogéis superabsorventes resultantes da copolimerização de acrilamida, metacrilato de sódio e N,N'-metilenobisacrilamida**. 2019. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São João Del-Rei, Ouro Preto, 2019.

KARADALJ, Erdener; ÜZÜM, Ömer Barış; SARAYDIN, Dursun. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 38, n. 11, p. 2133-2141, nov. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057\(02\)00117-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057(02)00117-9).

KARNITZ JÚNIOR, Osvaldo; GURGEL, Leandro Vinícius Alves; FREITAS, Rossimiriam Pereira de; GIL, Laurent Frédéric. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 77, n. 3, p. 643-650, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.016>.

KHUONG, Le Duy et al. Bioethanol production from alkaline-pretreated sugarcane bagasse by consolidated bioprocessing using *Phlebia* sp. MG-60. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 88, p.62-68, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.12.008>.

KONO, Hiroyuki; FUJITA, Sayaka. Biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cellulose by esterification crosslinking with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 87, n. 4, p.2582-2588, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.045>.

LAVOINE, Nathalie et al. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 90, n. 2, p.735-764, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>.

LI, Xi et al. Effects of super-absorbent polymers on a soil–wheat (*Triticum aestivum* L.) system in the field. **Applied Soil Ecology**, [s.l.], v. 73, p.58-63, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2013.08.005>.

LIU, Mingzhu; LIANG, Rui; ZHAN, Falu; LIU, Zhen; NIU, Aizhen. Synthesis of a slow-release and superabsorbent nitrogen fertilizer and its properties. **Polymers For Advanced Technologies**, [s.l.], v. 17, n. 6, p. 430-438, 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pat.720>.

LIU, Mingzhu; LIANG, Rui; ZHAN, Falu; LIU, Zhen; NIU, Aizhen. Preparation of superabsorbent slow release nitrogen fertilizer by inverse suspension polymerization. **Polymer International**, [s.l.], v. 56, n. 6, p. 729-737, 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2196>.

LIU, Z. H.; QIN L.; PANG F.; JIN, M. J.; LI, B. Z.; KANG Y.; DALEC, B. E. YUANA, Y. J. Effects of biomass particle size on steam explosion pretreatment performance for improving the enzyme digestibility of corn stover. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 176-184, 2013.

MA, Jianzhong; LI, Xiaolu; BAO, Yan. Advances in cellulose-based superabsorbent hydrogels. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 73, p.59745-59757, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra08522e>.

MAGALHÃES, Antonio Savio Gomes. **Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes à base de acrilamida e acrilato de sódio**. 2009. 206 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

MAHINROOSTA, Mostafa; FARSANGI, Zohreh Jomeh; ALLAHVERDI, Ali; SHAKOORI, Zahra. Hydrogels as intelligent materials: a brief review of synthesis, properties and applications. **Materials Today Chemistry**, [s.l.], v. 8, p. 42-55, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.02.004>.

MALHEIRO, João Paulo Tavares. **Síntese, caracterização e aplicação do acetato de celulose a partir da palma forrageira (Opuntia ficus-indica (L.) Miller) para liberação modificada de fármacos**. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

MATEO, Soledad et al. Oligosaccharides and monomeric carbohydrates production from olive tree pruning biomass. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 93, n. 2, p.416-423, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.12.024>.

MEIRELES, Carla da Silva. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blends de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

MENANDRO, Lauren Maine Santos. **Caracterização e aproveitamento agrônomo e industrial de ponteiros e folhas secas da cana-de-açúcar**. 2016. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônomo, Campinas, 2016.

MENDONÇA, Thaís Grandizoli et al. Hidrogel como alternativa no aumento da capacidade de armazenamento de água no solo. **Water Resources And Irrigation Management**, Cruz das Almas, v. 2, n. 2, p.87-92, ago. 2013.

MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 40, n. 7, p.3941-3994, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0cs00108b>.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y. Y., HOLTZAPPLE, M., LADISCH M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**. v. 96. p. 673–686, 2005.

MOTTA, Caroline. **Preparação e caracterização de hidrogéis superabsorventes a partir de quitosana e poliacrilonitrila**. 2009. 36 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MOUTTA, Rondinele de Oliveira; FERREIRA-LEITÃO, Viridiana Santana; BON, Elba Pinto da Silva. Enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse and straw mixtures pretreated with diluted

acid. **Biocatalysis And Biotransformation**, [s.l.], v. 32, n. 1, p. 93-100, jan. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.3109/10242422.2013.873795>.

OLCAY, Hakan et al. Production of renewable petroleum refinery diesel and jet fuel feedstocks from hemicellulose sugar streams. **Energy Environ. Sci.**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.205-216, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee23316a>.

OLIVEIRA, Luis R.M.; NASCIMENTO, Viviane M.; GONÇALVES, Adilson R.; ROCHA, George J.M. Combined process system for the production of bioethanol from sugarcane straw. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 58, p. 1-7, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.037>.

PENG, Feng; GUAN, Ying; ZHANG, Bing; BIAN, Jing; REN, Jun-Li; YAO, Chun-Li; SUN, Run-Cang. Synthesis and properties of hemicelluloses-based semi-IPN hydrogels. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 65, p. 564-572, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.02.003>.

PENG, Pai; SHE, Diao. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 112, p.701-720, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.068>.

PRATTO, Bruna. **Hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar: Estudo cinético e modelagem matemática semi-mecanística**. 2015. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

PULEO, A.C.; PAUL, D.R.; KELLEY, S.S. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 47, n. 3, p.301-332, dez. 1989. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)83083-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(00)83083-5).

RALPH, John. Hydroxycinnamates in lignification. **Phytochemistry Reviews**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.65-83, 11 ago. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11101-009-9141-9>.

RIBEIRO, Elaine Angélica Mundim. **Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

RODRIGUES FILHO, Guimes; CRUZ, Sebastião Francelino da; PASQUINI, Daniel; CERQUEIRA, Daniel Alves; PRADO, Vanessa de Souza; ASSUNÇÃO, Rosana Maria Nascimento de. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 177, n. 1-2, p. 225-231, ago. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)00469-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(00)00469-5).

RODRIGUES FILHO, Guimes et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 73, n. 1, p.74-82, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.010>.

RODRIGUES, Jéssica. **Síntese e caracterização de hidrogel para processo de fracionamento da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar**. 2019. 123f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais) – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba, 2019.

SANTOS, Fernando A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 5, p.1004-1010, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000500025>.

SANTOS, Fernando A. et al. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 1, p.56-62, 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422014000100011>.

SANTOS, Adriana Maria dos. **Caracterização química da biomassa: Potencial da palha da cana-de-açúcar para produção de etanol de segunda geração**. 2018. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia da Biomassa, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2018.

SANTOS, Mayara da S. et al. Aproveitamento de precursores lignocelulósicos para produção de acetato de celulose. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 43, n. 3, p. 279-285, mar. 2020 .

SENNA, A. M.; MENEZES, A. J. D.; BOTARO, V. R. Estudo da densidade de ligações cruzadas em géis superabsorventes obtidos do acetato de celulose. **Polímeros**, v. 23, p. 59-64, 2013.

SENNA, André M.; NOVACK, Kátia Monteiro; BOTARO, Vagner R. Synthesis and characterization of hydrogels from cellulose acetate by esterification crosslinking with EDTA dianhydride. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 114, p. 260-268, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.017>.

SENNA, André Martins. **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**. 2015. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Redemat, Ouro Preto, 2015.

SILVA, Rafael; HARAGUCHI, Shirani K.; MUNIZ, Edvani C.; RUBIRA, Adley F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000300010>.

SILVA, Valdic Luiz da. **Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose**. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SLUITER, J. et al. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples (NREL/TP-510-42621). **National Renewable Energy Laboratory**, (NREL). Laboratory Analytical Procedure (LAP). Golden, CO: NREL: LAP, 2008. 9 p. (Technical Report NREL/TP-510-42621 Revised March 2008. Issue Date: 03/31/2008). Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42621.pdf>.

SLUITER, J. et al. Determination of extractives in biomass (NREL/TP-510-42619). **National Renewable Energy Laboratory**, (NREL). Laboratory Analytical Procedure (LAP). Golden, CO: NREL: LAP, 2008. 12 p. (Technical Report NREL/TP-510-42619 January 2008). Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf>.

SLUITER, J. et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass (NREL/TP-510-42618). **National Renewable Energy Laboratory**, (NREL). Laboratory Analytical Procedure (LAP). Golden, CO: NREL: LAP, 2012. 18 p. (Technical Report NREL/TP-510-42618 2008 Revised August 2012. Version 08-03-2012). Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>.

SUN, Xunwen et al. Acetone-soluble cellulose acetate extracted from waste blended fabrics via ionic liquid catalyzed acetylation. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 98, n. 1, p.405-411, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.089>.

SZCZERBOWSKI, Danielle; PITARELO, Ana Paula; ZANDONÁ FILHO, Arion; RAMOS, Luiz Pereira. Sugarcane biomass for biorefineries: comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 114, p. 95-101, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.052>.

VIEIRA, Ana Caroline Martins. **Hidrogéis superabsorventes de biomassa do Cerrado: síntese e caracterização**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias Químicas e Biológicas, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

WANG, Y. R. et al. Distribution of lignin in Chinese Fir branches determined by ultraviolet microspectrometer. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v.32, p.1685-1688, 2012.

WANG, Shurong et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 62, p.33-86, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.

WU, Lan; LIU, Mingzhu. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 72, n. 2, p. 240-247, maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.020>.

YANG, Bin; WYMAN, Charles E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.26-40, jan. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.49>.

ZENG, M.; MOSIER, N. S.; HUANG, C. P.; SHERMAN, D. M.; LADISCH, M. R. Microscopic examination of changes of plant cell structure in corn stover due to hot water pretreatment and enzymatic hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 97. p. 265- 278, 2007.

ZHANG, Yu Shrike; KHADEMHOSEINI, Ali. Advances in engineering hydrogels. **Science**, [s.l.], v. 356, n. 6337, p.3627-3639, 4 maio 2017. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.aaf3627>.

ZHENG, Yian; LI, Ping; ZHANG, Junping; WANG, Aiqin. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium

acrylate)/vermiculite superabsorbent composites. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 43, n. 5, p. 1691-1698, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.023>.

ZHONG, Kang et al. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 92, n. 2, p.1367-1376, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.030>.