

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS A PARTIR DA BIOMASSA DE
CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO COMO AGENTE
DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA
ATRAZINA

Autora: Mariana Jeniffer Macedo Teles
Orientador: Dr. João Carlos Perbone de Souza
Coorientadora: Dra. Marilene Silva Oliveira

RIO VERDE - GOIÁS
JUNHO - 2022

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS A PARTIR DA BIOMASSA DE
CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO COMO AGENTE
DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA
ATRAZINA

Autora: Mariana Jeniffer Macedo Teles
Orientador: Dr. João Carlos Perbone de Souza
Coorientadora: Dra. Marilene Silva Oliveira

Dissertação apresentada como parte das exigências para
obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA,
no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
Goiano – Campus Rio Verde - Área de concentração
Agroquímica.

RIO VERDE - GOIÁS
JUNHO – 2022

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

TT269o TELES, MARIANA
OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS A PARTIR DA BIOMASSA DE CANA-
DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO COMO AGENTE DE LIBERAÇÃO
CONTROLADA DO HERBICIDA ATRAZINA / MARIANA TELES;
orientadora João Carlos Perbone Souza; co-
orientadora Marilene Silva Oliveira. -- Rio Verde,
2022.
41 p.

Tese (Doutorado em Agroquímica) -- Instituto
Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2022.

1. Biomassa de cana-de-açúcar. 2. acetato de
celulose. 3. hidrogel. 4. liberação controlada. . I.
Perbone Souza, João Carlos, orient. II. Silva
Oliveira, Marilene, co-orient. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Documentos 65/2022 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/CMPRV/IFGOIANO

OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS A PARTIR DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO COMO AGENTE DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA ATRAZINA

Autora: Mariana Jeniffer Macedo Teles
Orientador: João Carlos Perbone de Souza

TITULAÇÃO: Mestre em Agroquímica - Área de Concentração Agroquímica

APROVADA em 14 de junho de 2022.

Prof. Dr. Danns Pereira Barbosa
Avaliador externo - PUC Goiás

Prof. Dr. Aurélio Rubio Neto
Avaliador interno - IF Goiano /
Campus Rio Verde

Prof. Dr. João Carlos Perbone de Souza
Presidente da Banca - IF Goiano / Campus Rio Verde

Documento assinado eletronicamente por:

- Danns Pereira Barbosa, Danns Pereira Barbosa - Professor Avaliador de Banca - Instituto Federal Goiano (1), em 14/06/2022 17:24:57.
- Aurelio Rubio Neto, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 14/06/2022 17:24:57.
- Joao Carlos Perbone de Souza, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 14/06/2022 17:23:57.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 01/06/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 394504
Código de Autenticação: d2e1ba34be



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Rio Verde
Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970
(64) 3620-5600

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, e a minha mãe e ao meu esposo por me apoiar durante esse percurso que não foi nada fácil, meus sinceros agradecimentos.

Também preciso agradecer a minha amiga Thais que morou comigo durante boa parte do mestrado e aguentou muito choro meu, suas palavras de apoio e companhia foram muito importantes.

Não posso deixar de agradecer ao meu orientador João Carlos Perbone de Souza e a minha coorientadora Marilene Silva Oliveira, que me aceitaram, mesmo com as minhas inúmeras limitações, sou extremamente grata pelas oportunidades que vocês me possibilitaram durante o mestrado e que infelizmente nem sempre eu soube aproveitar da melhor forma. Muito Obrigado!

Ao meu colega de pesquisa Gabriel que sempre foi muito prestativo e sempre me ajudou em todas as etapas do trabalho.

A professora Suzana que sempre se mostrou a disposição a me ajudar em todos os problemas que eu tive durante o percurso desse mestrado.

E por último quero deixar meus agradecimentos aos meus professores da PUC Goiás que me incentivaram a dar continuidade na minha vida acadêmica e também a todos os professores que tive o prazer de conhecer o IF Goiano. Muito obrigado!

BIOGRAFIA DO AUTOR

Sou a Mariana Jeniffer Macedo Teles, natural de Goiânia - Goiás, nascida em 08 de agosto de 1995, filha de Robson Pereira Teles e Kelly Jose Macedo e esposa de Pablo Melo da Silveira, funcionária pública. Licenciada em Química pela Pontifícia Universidade Católica de Goiás no ano de 2017; em 2020/1 ingressei no mestrado em Agroquímica no Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. CANA-DE-AÇÚCAR E POLPA CELULÓSICA.....	5
2.2. CELULOSE.....	6
2.3. ACETATO DE CELULOSE	8
2.4. REDES POLIMÉRICAS	9
2.5. GÉIS SUPERABSORVENTES	9
2.6. LIBERAÇÃO CONTROLADA	11
2.6.1. <i>Liberação controlada de defensivos agrícolas.....</i>	<i>12</i>
3. OBJETIVOS.....	14
3.1. OBJETIVO GERAL	14
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	14
4.1. REAGENTES E EQUIPAMENTOS	14
4.2. PURIFICAÇÃO DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	15
4.2.1. <i>Remoção de compostos orgânicos indesejados.....</i>	<i>15</i>
4.2.2. <i>Extração de hemiceluloses solúveis em água.....</i>	<i>16</i>
4.2.3. <i>Extração de ligninas.....</i>	<i>17</i>
4.2.4. <i>Obtenção da polpa celulósica</i>	<i>17</i>
4.3. SÍNTESE DO ACETATO DE CELULOSE	17
4.4. SÍNTESE DO HIDROGEL	18
4.5. INCORPORAÇÕES DA ATRAZINA NA MATRIZ DOS HIDROGÉIS	19
4.6. LIBERAÇÃO CONTROLADA DA ATRAZINA	19
4.7. CARACTERIZAÇÕES.....	20
4.7.1. <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	<i>20</i>
4.7.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	<i>20</i>
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1. PURIFICAÇÃO DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	21
5.1.1. <i>FTIR da biomassa purificada.....</i>	<i>22</i>
5.1.2. <i>MEV da biomassa purificada</i>	<i>23</i>
5.2. ACETATO DE CELULOSE SINTETIZADO.....	24
5.2.1. <i>FTIR.....</i>	<i>24</i>
5.2.2. <i>MEV.....</i>	<i>25</i>
5.3. HIDROGÉIS SINTETIZADOS.....	26
5.3.1. <i>FTIR.....</i>	<i>28</i>
5.3.2. <i>MEV.....</i>	<i>30</i>
5.3.3. <i>Teste de inversão</i>	<i>31</i>
5.4. HIDROGEL A PARTIR DE ACETATO DE CELULOSE COMERCIAL.....	32
5.4.1. <i>Incorporação/intumescimento da atrazina.....</i>	<i>32</i>
5.4.2. <i>Estudos da liberação da atrazina em água</i>	<i>33</i>

6. CONCLUSÃO	35
7. REFERÊNCIAS	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados.	15
Tabela 2 - Equipamento utilizados.	15
Tabela 3 – Proporções dos reagentes para a síntese dos géis.	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da fibra da celulose.....	7
Figura 2 - Esquema de um dímero de glicose representando a molécula de celulose.....	7
Figura 3 - Estrutura do acetato de celulose.	8
Figura 4 - Esquemas representativos das estruturas dos hidrogéis químico e físico.....	10
Figura 5 - Ilustração do comportamento de sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas.....	11
Figura 6 - Estrutura molécula e nome da Atrazina segundo a IUPAC.....	13
Figura 7 - Extrator de Soxhlet convencional.....	16
Figura 8 - Fluxograma da etapa de síntese do acetato de celulose a partir da biomassa de cana-de-açúcar.	18
Figura 9 – Regra de três simples utilizada para calcular a massa de herbicida no hidrogel.....	19
Figura 10 - Fluxograma da etapa de síntese dos hidrogéis e demais caracterizações. ...	20
Figura 11 – Equação química do tratamento alcalino na fibra de celulose.....	21
Figura 12 - Biomassa da cana-de-açúcar purificada.....	22
Figura 13 - Espectro de FTIR da celulose obtida utilizando a biomassa de cana-de-açúcar.....	23
Figura 14 – Imagens de MEV da celulose extraída da biomassa de cana-de-açúcar. ...	24
Figura 15 - Espectro de FTIR do acetato de celulose sintetizado (—) e acetato de celulose comercial (—).	25
Figura 16 – Imagens de MEV do acetato de celulose sintetizado a partir da biomassa de cana-de-açúcar.	26
Figura 17 - Equação química da formação do gel.....	26
Figura 18 - Gel de acetato comercial, após o período de cura.	27
Figura 19 - FTIR dos diferentes géis produzidos com acetato de celulose comercial. Gel 1 (—), gel 2 (—) e gel 3 (—).	28
Figura 20 - Espectro de FTIR do gel formado a partir do acetato de celulose sintetizado (—) e acetato de celulose comercial (—).	29
Figura 21 – Imagens de MEV dos hidrogéis produzidos. (A) e (B) hidrogéis produzidos a partir do acetato de celulose comercial. (C) e (D) hidrogéis produzidos a partir do acetato de celulose sintetizado.....	30

Figura 22 – Gel sintetizado com acetato de celulose comercial (A) e gel sintetizado com acetato de celulose obtido a partir da biomassa de cana-de-açúcar (B). Teste de inversão com gel sintetizado com acetato comercial (C) e com o gel sintetizado com acetato obtido a partir da biomassa de cana-de-açúcar (D).	31
Figura 24 – Curva analítica da atrazina padrão. Equação: $Abs = 0,4977 + 147,75x \text{ g mL}^{-1}$	33
Figura 25 – Espectro UV-Vis de alíquotas de água no processo de liberação controlada da atrazina.	34

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

°C – graus Celsius

μL - microlitro

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

g – grama

m/v – proporção massa volume

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mg – miligrama

mL – mililitros

pH – potencial hidrogeniônico

PMDA - Dianidrido do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

v/v – proporção volume volume

RESUMO

TELES, MARIANA JENIFFER MACEDO. Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde – GO, maio de 2022. **Obtenção de hidrogéis a partir da biomassa de cana-de-açúcar para aplicação como agente de liberação controlada do herbicida atrazina.** Orientador: Dr. João Carlos Perbone de Souza. Coorientadora: Dra. Marilene Silva Oliveira.

A biomassa de cana-de-açúcar é um dos resíduos mais gerados no Brasil; no entanto, a geração de uma grande quantidade de resíduo tornou-se uma preocupação há décadas. Devido à alta proporção de celulose, hemicelulose e lignina em sua composição, a biomassa de cana-de-açúcar vem sendo submetida a diversos processos de extração e purificação para o uso desses componentes na produção de novos materiais. A celulose, por exemplo, tem sido muito explorada e aplicada para o desenvolvimento de inúmeros produtos, dentre eles, o hidrogel. Os hidrogéis são redes poliméricas superabsorventes, com capacidade de reter uma grande quantidade de água. A sua aplicação está dispersa em áreas como a medicina e nas ciências agrárias. Nesta última, a utilização de hidrogel tem sido maior como agentes de liberação controlada de nutrientes, defensivos agrícolas, entre outros. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi extrair a celulose da biomassa da cana-de-açúcar para sintetizar acetato de celulose e então produzir um hidrogel superabsorvente. A celulose, acetato de celulose e hidrogéis foram submetidos à caracterização por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, onde foi possível caracterizar os grupos funcionais dos produtos obtidos. A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para avaliar a mudança na superfície dos materiais. Entretanto, observamos pelo teste de inversão e visualmente que o hidrogel produzido pelo acetato de celulose da biomassa não foi efetivamente formado. Contudo, testes de intumescimento e liberação controlada de atrazina foram realizados com hidrogel produzido a partir do acetato de celulose comercial. Observamos que a partir de 10 horas a liberação entrou em estado de equilíbrio. Os resultados foram dentro do que se é esperado para esse hidrogel, ou seja, observamos uma liberação contínua e sem degradação do composto indicando a possibilidade de seu uso em campo para liberação controlada de defensivos agrícolas.

Palavras-chave: Biomassa de cana-de-açúcar, acetato de celulose, hidrogel, liberação controlada.

ABSTRACT

TELES, MARIANA JENIFFER MACEDO. Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde – GO, maio de 2022. **Hydrogel production by sugarcane biomass for application as controlled release agent of atrazine.** Supervisor: Dr. João Carlos Perbone de Souza. Co-supervisor: Dra. Marilene Silva Oliveira.

Sugarcane biomass is one of the most residue generated in Brazil; however, the generation of a large amount of waste has been a concern for decades. Due to the high proportion of cellulose, hemicellulose, and lignin in its composition, sugarcane biomass has been used for several extractions and purification processes for the production of new materials. Cellulose, for example, has been widely explored and applied to the development of numerous products, including hydrogel. Hydrogels are superabsorbent polymeric networks capable of retaining a large amount of water. Its application is disseminated in areas, such as medicine and agriculture. In farm management, the use of hydrogels has been greater for the controlled release of nutrients and pesticides. Hereupon, this study aimed to extract cellulose from sugarcane biomass to synthesize cellulose acetate for the production of a superabsorbent hydrogel. The cellulose, cellulose acetate, and hydrogels were subjected to some characterization techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy, where it was possible to characterize the functional groups of the products obtained. Scanning Electron Microscopy was used to evaluate the change in the surface of the materials. However, we observed by the inversion test and visually that the hydrogel produced by the cellulose acetate from the biomass was not effectively formed. However, swelling and controlled release tests of atrazine were performed with hydrogel produced from commercial cellulose acetate. We observed that after 10 hours the release entered a state of equilibrium. The results were satisfactory for this hydrogel, indicating the possibility of its use in the field for the controlled release of pesticides.

Keywords: Sugarcane biomass, cellulose acetate, hydrogel, controlled release.

1. INTRODUÇÃO

No atual cenário mundial, com o aumento da população e demanda de alimentos, surgem preocupações para com o impacto ambiental causado por indústrias de diferentes setores, dentre os quais, o setor de agroindústria se destaca por sua demasiada geração de resíduos. Muitas alternativas são estudadas para a utilização desses resíduos, podendo minimizar os problemas ambientais e diminuindo seu acúmulo no meio ambiente. Todos os anos são milhares de toneladas de biomassa todos os anos, revelando uma grande fonte de matéria-prima para extração de celulose. Cerca de 40 % do biomassa é composto por celulose, 30, 20 e 10 % são hemicelulose, lignina e extrativos, respectivamente (HON, DAVID, 2017).

A indústria tecnológica vem desenvolvendo diversos produtos à base de celulose, onde se destacam os hidrogéis ou géis superabsorventes. Os hidrogéis são redes poliméricas que podem armazenar uma grande quantidade de água, aumentando seu volume e chegando até 750 vezes sua massa inicial (KONO; FUJITA; OEDA, 2013). Entretanto, a celulose é hidrofílica e insolúvel em água, devido ao arranjo de suas cadeias serem densos, formado por ligações de hidrogênio que geram fortes interações inter e intramoleculares (ONODA-YAMAMURO et al., 2007), dificultando assim, sua solubilização em solventes comuns.

Desta forma, existem alternativas para o uso da celulose na produção de hidrogéis, como: utilização de líquidos iônicos como solventes para a dissolução da celulose; síntese de acetato de celulose (metodologia adotada nesse projeto); e/ou tornar a celulose solúvel com a substituição homogênea de parte dos grupamentos hidroxila por grupamentos metila resultando em metilcelulose, um produto com maior solubilidade em água (PARK; PARK; RUCKENSTEIN, 2001); (DESBRIÈRES; HIRRIEN; ROSS-MURPHY, 2000); (SARKAR; WALKER, 1995); (ARISZ; KAUW; BOON, 1995). A partir do produto formado, via reações anteriores, o processo de produção segue para a reticulação, a qual condensa as redes poliméricas através da adição de um agente reticulante, como: bórax (HUANG et al., 2019), dianidrido do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (PMDA); dianidrido de etilenodiaminotetracético (SENNA; NOVACK; BOTARO, 2014), N,N'-metilenobisacrilamida (N,N'-MBA) (XIAO et al., 2017), epícloridrina (PENG et al., 2016). Para o controle das propriedades finais e temperatura de reticulação do hidrogel, podem ser adicionadas soluções aquosas ou solventes, seguindo para lavagem do produto

final removendo, assim, resquícios de reticulante e impurezas como monômeros (VIEIRA, 2015).

Os hidrogéis são produzidos para diversas aplicações tecnológicas, mostrando grandes avanços na biomedicina com géis para pele (FU et al., 2020), liberação de medicamentos (GEORGE; MAHESWARI; BEGUM, 2020), (SINGH; CHAUHAN, 2009), bioengenharia de tecidos (VINATIER et al., 2009), antibactericida (MURTHY et al., 2008). Destaca-se seu uso também na agricultura, atuando na liberação controlada de defensivos agrícolas (PANG et al., 2019), (ALEMZADEH; VOSSOUGH, 2002), (ROY; BAJPAI; BAJPAI, 2009), liberação de fertilizantes (XIAO et al., 2017) (PUSHPAMALAR et al., 2018), (YUSNAIDAR et al., 2017) e otimização de recursos hídricos (DEMITRI et al., 2013), (CANNAZZA et al., 2014), (ZHANG et al., 2017). A aplicação dos sistemas de liberação controlada na agricultura, principalmente para liberação controlada de defensivos agrícolas objetiva reduzir os danos que podem ser causados ao meio ambiente, juntamente com a redução de custos e aumento da eficiência.

O Brasil deve produzir um volume total de 284,4 milhões de toneladas de grãos na safra 2021/2022, um aumento de 12,5 % ou 32 milhões de toneladas em relação à safra passada (CONAB, 2022). Para o cultivo da agricultura e sua importância para o crescimento econômico do país, são necessários usos de diversos meios para o aumento da produtividade das safras e combate contra pragas e insetos indesejáveis. O uso de defensivos agrícolas é uma dessas alternativas; eles são divididos em inseticidas e herbicidas, otimizam o tempo de manejo da lavoura, diminuindo o custo de produção e aumentando a produtividade (GASQUES; FILHO; NAVARRO, 2010).

Em 2021, a área tratada com defensivos agrícolas cresceu 12,3 % no segundo trimestre em comparação com o mesmo período de 2020. Um dos motivos do aumento está o crescimento do desafio com manejo contra fungos, insetos e plantas daninhas em diversas culturas (SINDIVEG, 2021). No entanto, a utilização de defensivos agrícolas tem trazido diversas complicações para o meio ambiente e à saúde da população, sendo as famílias localizadas na área rural umas das partes mais atingidas; além disso, alguns dos fatores que agravam essa situação é o uso inadequado de produtos químicos, devido à falta de treinamento e equipamentos de proteção coletiva e individual (CARNEIRO, 2015).

O principal problema não é a utilização de agroquímicos, o ponto preocupante é a quantidade e a forma como esses agentes químicos estão sendo aplicados na agricultura. Como uma alternativa de minimizar a superdosagem de pesticidas e fertilizantes e como

consequência diminuir os danos ambientais, estudos com hidrogéis superabsorventes desempenhando a função de carreadores de agroquímicos estão ganhando cada vez mais espaço no meio científico (JIANG et al., 2015).

Os hidrogéis superabsorventes já são aplicados na agricultura, como condicionadores de solo. Alguns estudos têm mostrado que esses materiais podem melhorar as propriedades do solo para o cultivo, visto que eles armazenam uma grande quantidade de água, diminuindo a frequência de irrigação das plantas e melhorando a retenção de água do solo (KALINOSKI; SHI, 2019). A síntese de hidrogéis pode ser realizada de diversas maneiras, e um dos materiais que podem ser utilizados como matéria prima é a celulose, sendo viável devido a diversos fatores como: baixo custo, abundância nos vegetais, ser biodegradável e renovável (SENNA; NOVAK; BOTARO, [s.d.]). A utilização da biomassa de cana para a obtenção da celulose é muito interessante visto que o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo (CHAVES et al., 2003).

A utilização de hidrogéis para a liberação controlada de insumos agrícolas pode ser uma maneira eficiente de diminuir a poluição ambiental, causada pelo uso inadequado de agroquímicos, evitando a perda por lixiviação e mantendo a concentração da espécie ativa no solo e uma outra vantagem é utilizar uma quantidade muito menor do agente ativo (ROY; BAJPAI; BAJPAI, 2009). Neste sentido, este estudo teve como objetivo a síntese de hidrogel a partir de acetato de celulose extraído da biomassa de cana-de-açúcar para aplicação na liberação controlada de atrazina. Os hidrogéis obtidos foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, e demais testes de bancada. O sistema de liberação controlada estudado foi por meio aquoso.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cana-de-açúcar e polpa celulósica

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. A produção na safra 2019/20, segundo dados da CONAB, teve um crescimento comparada a temporada passada, chegando a 642,7 milhões de toneladas colhidas, demonstrando um aumento de 3,6 % em relação a 2018/19 (CONAB, 2020). Após seu processamento em indústrias sucroalcooleiras, cerca de 30 % da massa inicial é convertida em biomassa, representando mais de 190 milhões de toneladas.

A biomassa de cana-de-açúcar possui um grande potencial energético, outro mercado que possui grande influência dessa matéria-prima é o de combustíveis de segunda geração, como o etanol. De modo simplificado, a tecnologia produtora do etanol de segunda geração se refere à produção do biocombustível a partir da hidrólise da celulose e hemicelulose (hexoses e pentoses) de biomassas como biomassa e palha de cana-de-açúcar; assim, as moléculas simples como glicoses e xiloses resultantes são passíveis à fermentação e à produção de etanol (DE AGUIAR, 2017). Além disso, a biomassa de cana-de-açúcar representa uma grande fonte de resíduo reaproveitável, principalmente pela proporção de celulose presente (ZHOU et al., 2019).

A biomassa de cana-de-açúcar contém cerca de 40 % celulose, 30, 20 e 10 % são hemicelulose, lignina e extrativos, respectivamente (HON, DAVID, 2017). A celulose está unida aos outros componentes, tais como lignina e polioses, e sua cadeia é formada de uma terminação de D-glucose com uma terminação não redutora C4-OH, e outra terminação com grupo C1-OH em equilíbrio com a terminação redutora de aldeído (VINÍCIUS; GURGEL, [s.d.]). A eficiência do processo de separação de celulose, hemicelulose e lignina está diretamente relacionada com o potencial reaproveitamento desse resíduo, tanto para fonte de energia como de polímeros e monômeros (CANETTI, 2004). Alguns processos de polpação conseguem extrair quantidades consideráveis de polpa celulósica, como o processo etanol/água que consegue uma deslignificação em altas temperaturas, e os produtos formados se solubilizam da solução colocada do início (MACHADO, 2000).

2.2. Celulose

A celulose é uma substância fibrosa, resistente e insolúvel em água, sendo encontrada na parede celular de plantas, essencialmente em caules, troncos e todas as porções amadeiradas do corpo da planta, e constitui grande parte da extensão da madeira. Ela é classificada como um homo polissacarídeo linear e não ramificado, constituído por 10.000 a 15.000 unidades de D-glicose. Na figura 1 é apresentado um esquema da fibra de celulose, sendo composta por fibras de celulose, microfibrila, microfibrila e cadeias de celulose. Uma de suas características de grande importância é a natureza rígida e fibrosa da celulose que a torna útil para produtos comerciais como papelão e material para isolamento, sendo também um dos principais componentes dos tecidos de algodão e linho (NELSON; COX, 2014).

As polpas celulósicas, utilizadas como fonte de produtos, devem conter alto teor de α -celulose, e na formação de acetato de celulose, por exemplo, são os grupos hidroxilas de unidades β -D-glicopirranose que participam das reações (MACHADO, 2000).

2.3. Acetato de celulose

Existem diversos derivados da celulose e o acetato de celulose (Figura 3) está entre os principais derivados produzidos em escala industrial, ela é utilizada na produção de fios para a indústria têxtil, filtros, filmes fotográficos transparentes e pigmentados e na composição de plásticos, como aqueles utilizados para compressão, extrusão, injeção e, em menor extensão, para revestimento de superfícies. O acetato de celulose é um polímero amorfo, não tóxico e inodoro. O acetato de celulose pode ser obtido por dois tipos diferentes de reações de acetilação: homogênea e heterogênea. Esse derivado é produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila (CERQUEIRA et al., 2010).

O acetato de celulose possui um conjunto de propriedades que fazem dele uma importante matéria-prima, dentre essas destacamos a transparência, as propriedades mecânicas, a resistência ao calor, a baixa absorção de água e a facilidade na biodegradação (PANIZ et al., 2018).

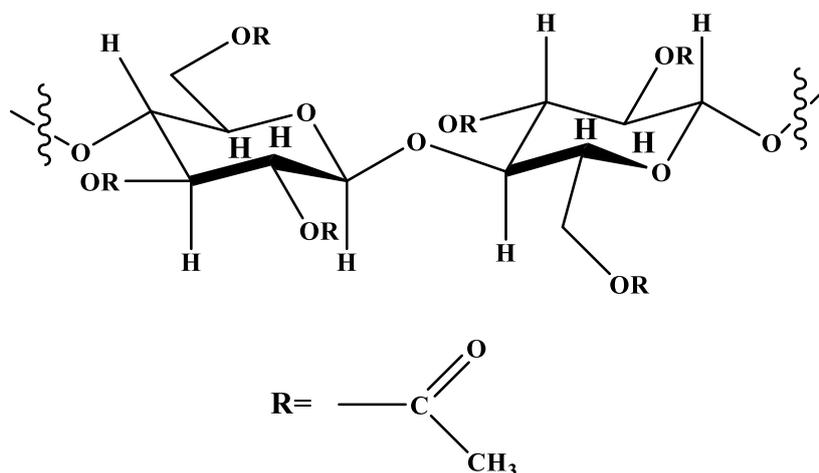


Figura 3 - Estrutura do acetato de celulose.

Fonte: Autoria própria.

2.4. Redes poliméricas

Redes poliméricas são densos conjuntos de cadeias de moléculas de um polímero, são formadas por ligações físicas ou químicas entre macromoléculas, onde o ponto de ligação é chamado de “junta”. As propriedades das redes poliméricas estão diretamente ligadas com a estrutura do polímero formado e os comprimentos de redes entre os pontos de junção (VÍCTOR DE ALVARENGA, 2008).

Na polimerização, os grupos reativos de uma macromolécula aumentam com o número de ramificações, formando redes complexas. Existem dois tipos de processos que formam as redes poliméricas, o *crosslinking*, que é representado pela reticulação e o *endlinking*, que é a polimerização de grupos funcionais (VÍCTOR DE ALVARENGA, 2008). Com elevados valores de funcionalidade, presentes no agente reticulante, o material inicia o processo de gelificação, esse ponto é definido como ponto gel (DANTAS, 2011).

2.5. Géis superabsorventes

Géis superabsorventes, também chamados de hidrogéis, são polímeros constituídos por uma ou mais redes poliméricas, capazes de absorver grande quantidade de água. Entre suas características sobrepõe-se a alta hidrofiliabilidade e insolubilidade em solventes comuns, sendo a primeira controlada pela presença de grupos funcionais presentes, como -OH, -COOH, -CONH₂, -NH₂, -SO₃H (AOUADA; MATTOSO, 2009).

Hidrogéis provenientes de celulose podem ser fabricados de diferentes formas, e de acordo com sua fonte, são divididos entre os formados a partir de uma fonte natural e os formados a partir de polímeros sintéticos, também sendo classificados como géis físicos ou químicos, a depender do método de reticulação (Figura 4) (CHANG; ZHANG, 2011). Sua produção constitui-se basicamente por três reagentes: monômero, como a celulose solubilizado em solvente orgânico; agente de reticulação, responsável pela formação de ligações densas e entrecruzadas entre cada polímero (*crosslinking*); e ainda pode ser utilizado um catalisador.

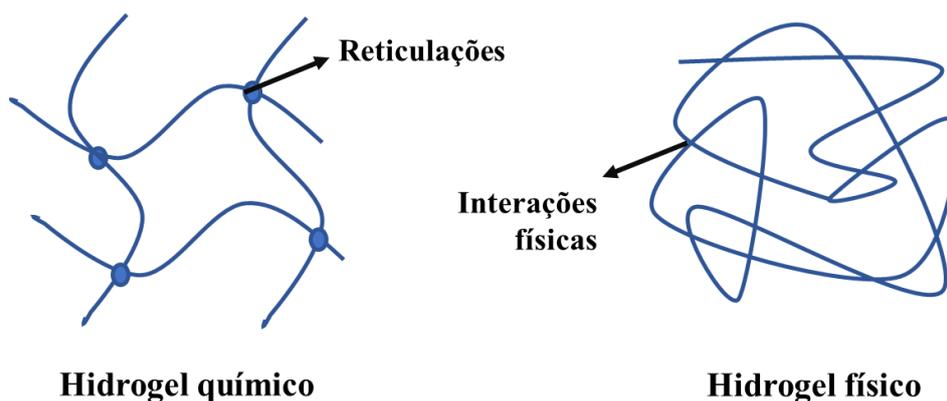


Figura 4 - Esquemas representativos das estruturas dos hidrogéis químico e físico.

Fonte: Adaptado de (MATTOSO, 2009).

Dentre as diversas caracterizações que são realizadas dos hidrogéis, a propriedade hidrofílica é uma das mais importantes. Sendo assim, sua capacidade de absorver água ou fluido está relacionada com os grupos hidrofílicos presentes em sua estrutura (CHANG; ZHANG, 2011). Em geral, os hidrogéis possuem em sua estrutura grupos hidrofílicos, que aprisionam a água em ligações de hidrogênio e pelo entrelaçamento entre cadeias adjacentes. O processo de inchaço é ainda coordenado pela densidade de reticulação, flexibilidade da cadeia do polímero, mudanças de pH, força iônica e temperatura.

Grande parte dos absorventes, e principalmente dos superabsorventes, disponíveis no mercado é preparada a partir de polímeros sintéticos, essencialmente poliacrílicos. Entretanto, estudos sobre a obtenção e caracterização de hidrogéis preparados a partir de polissacarídeos naturais vêm ganhando importância em vista das crescentes preocupações relacionadas com questões ambientais e também devido à abundância, disponibilidade e elevado grau de hidrofiliidade (MARTINEZ; FROLLINI; FILHO, 1997).

Dentre as propriedades, o hidrogel pode ser modificado conforme objetivo de utilização, como: hidrogel magnético para adsorção de corantes e proteínas (PARK et al., 2020); hidrogel modificado com poliacrilamida para aumento de resistência mecânica (LIN et al., 2019a); hidrogel magnético para liberação controlada de medicamento (LIN et al., 2019b); hidrogel com nanopartículas depositadas para degradação fotocatalítica de azul de metileno (WANG et al., 2019); hidrogéis fisicamente reticulados e estudo na presença de líquidos iônicos (KALINOSKI; SHI, 2019); e, hidrogéis para liberação controlada de defensivos agrícolas, os quais serão melhor discutidos a seguir.

2.6. Liberação controlada

A utilização de sistemas baseados em liberação controlada se iniciou com os fármacos, e foram estudados com a intenção de diminuir os custos e também amenizar os efeitos colaterais que doses excessivas provocam no organismo humano (AOUADA; MATTOSO, 2009). Posteriormente, os estudos que foram realizados para a liberação de fármacos também foram utilizados na liberação controlada de insumos agrícolas (fertilizantes, nutrientes, herbicidas, etc.). A figura 5 apresenta uma ilustração comparando o sistema de liberação/aplicação tradicional comparada com a controlada. No sistema tradicional observa-se a ocorrência de subdosagem e superdosagem, as quais podem causar baixa eficiência e efeitos aversivos, respectivamente.

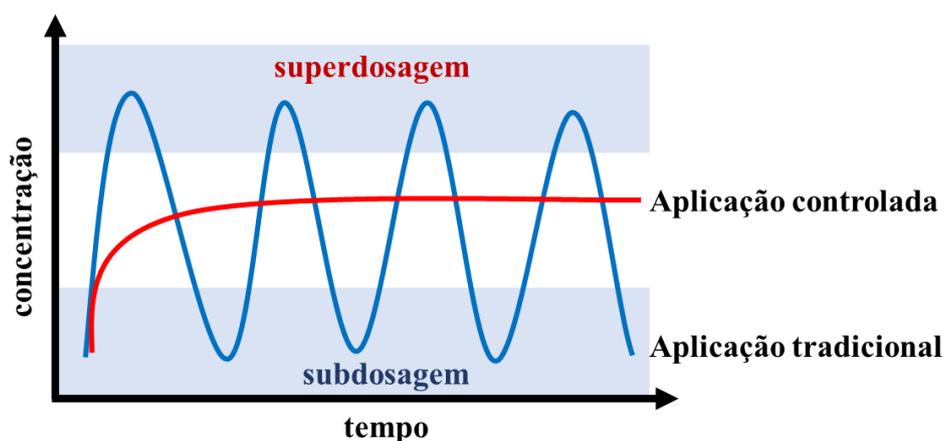


Figura 5 - Ilustração do comportamento de sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas.

Fonte: Adaptado de (DANTAS, 2011).

A liberação controlada ou gradativa de uma substância pode diminuir custos e aumentar a eficiência de diversos sistemas. Diversos estudos foram realizados analisando o comportamento dos hidrogéis como agentes de liberação controlada. Dantas (2011) sintetizou um hidrogel, usando os monômeros propionato acetato de celulose e acetato de celulose, e estudou o comportamento da liberação de um herbicida, previamente incorporado na matriz do gel, durante 14 dias (DANTAS, 2011). Singh et al. (2008) estudaram o perfil de liberação controlada de um fungicida, usando-se um hidrogel à base de acetonitrila e ácido metacrílico, no qual obteve-se uma liberação total do fungicida em 100 horas. El Mohdy et al. (2011) avaliaram o comportamento de liberação controlada

de um herbicida, incorporado na matriz de um hidrogel à base de amido e etileno glicol metacrilato, onde estudou o perfil de liberação do herbicida durante 6 horas.

Dessa forma cada vez ocorre um maior crescimento da utilização dos hidrogéis como carregadores de insumos agrícolas, buscando também evitar o desperdício desse material, que acaba ocasionando problemas ambientais (YAN et al, 2013). É importante que seja feita uma aplicação o mais consciente possível, para reduzir os danos ambientais; porém, sem prejudicar sua eficiência e função.

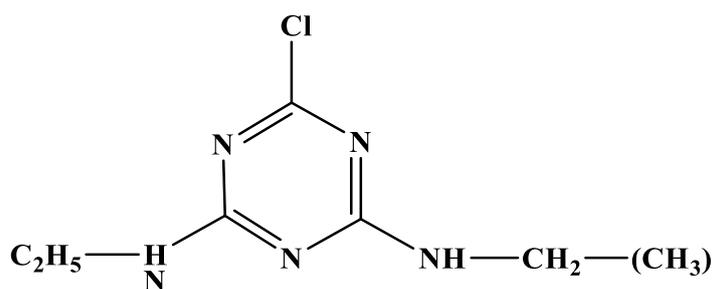
2.6.1. Liberação controlada de defensivos agrícolas

A indústria química, em particular a de defensivos agrícolas, tem sido responsável pela geração de centenas de princípios ativos e outros tantos milhares de metabólitos que acabam se dispersando no ambiente. Segundo Ozawa (1987), menos de 0,1 % dos defensivos agrícolas aplicados atingem o alvo, de tal modo que grandes quantidades desses produtos acabam contaminando o solo, as águas, o ar e os seres vivos (OZAWA; YOUNG, 1987)

Uma das preocupações pelo uso desses tipos de substâncias são os recursos hídricos naturais, nos últimos anos, vêm sendo depositários de uma variedade de subprodutos, provenientes de atividades antrópicas (ROCHA & HIRCHE, 1994; ZUCCARI, 1991). Dentre esses subprodutos (metais, resíduos orgânicos, entre outros), os fármacos representam uma preocupação recente, pois afetam a qualidade dos recursos hídricos, e a eficácia do tratamento de água para removê-los do meio aquoso (PASTA, 2019). Desta maneira, torna-se importante a mitigação destes problemas, com a utilização de sistemas que diminuem os impactos que podem ser causados pela contaminação do meio ambiente por defensivos agrícolas.

Em estudos de liberação controlada de defensivos agrícolas, por exemplo, diversos autores relatam inúmeras vantagens com o uso desta alternativa, como diminuição da lixiviação, degradação e volatilização do princípio ativo (SUPARE; MAHANWAR, 2022). Uma das opções para de materiais que podem ser utilizados como carregadores de defensivos agrícolas são os hidrogéis, os quais possuem a capacidade de liberar água e nutrientes de forma gradativa (SHAVIT et al., 1997). Apresenta vantagens econômicas pelo baixo custo, além da biodegradabilidade, força específica aceitável, sem risco à saúde, baixa densidade, entre outros (BAI et al., 2015).

A atrazina ([2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-1, 3,5-triazina]) (Figura 6) é um defensivo agrícola empregado principalmente nas culturas de cana-de-açúcar e de milho, a qual se enquadra na família S-triazinas, e é classificada normalmente em três grupos distintos, clorotriazinas, metoxitriazinas e metiltiotriazinas. Normalmente, são sólidos brancos cristalinos, fracamente básicos, com baixa solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos; comumente estáveis na fase sólida, apresentando baixa pressão de vapor solução em condições mesotérmicas (RIBEIRO et al., 2010).



2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina

Figura 6 - Estrutura molécula e nome da Atrazina segundo a IUPAC.

Fonte: Autoria própria.

A atrazina é classificada como um composto polar e fracamente básico, estável, em função de seu anel heterocíclico, a sua solubilidade em água praticamente independe do pH. Este composto é considerado persistente devido a sua solubilidade moderada e ao seu coeficiente de participação de sorção do solo ser baixo, o que faz com que este composto não seja facilmente adsorvido pelo solo. Sendo assim, essas características definem seu alto potencial de escoamento, hidrólise lenta e adsorção moderada pela matéria orgânica e argila (MATIAS et al., 2021).

Em seres vivos, a atrazina possui atuação no sistema endócrino, tendo uma toxicidade crônica relativamente alta nos seres humanos e animais. Muitos estudos sugerem que a atrazina apresenta um potencial efeito carcinogênico, além de ser apontada como causadora de efeitos no sistema nervoso central, no sistema reprodutivo, no sistema imunológico e na função cardiovascular (SINGH; SINGH, 2016); (TAVARES et al., 2012).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Sintetizar hidrogel utilizando acetato de celulose obtido a partir da celulose isolada da biomassa da cana-de-açúcar e avaliar o desempenho do hidrogel como agente de liberação controlada de herbicida.

3.2. Objetivos específicos

- Extrair celulose a partir da biomassa de cana;
- Sintetizar o acetato de celulose;
- Sintetizar o hidrogel utilizando o acetato de celulose;
- Comparar e analisar os resultados obtidos em escala laboratorial;
- Estudar o processo de liberação da atrazina incorporada nos hidrogéis, em água, por meio da espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis);
- Caracterizar os hidrogéis antes e após a incorporação da atrazina, assim como, os materiais pós liberação, por intermédio das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e equipamentos

Os reagentes e equipamentos utilizados estão listados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Os experimentos foram desenvolvidos na central analítica no Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.

Tabela 1 - Reagentes utilizados.

Reagente	Fabricante
Ácido acético 100%	Sigma-Aldrich®
Acetona	Sigma-Aldrich®
Ácido Sulfúrico 98 % (H ₂ SO ₄)	Sigma-Aldrich®
Ácido Nítrico 65 % (HNO ₃)	Sigma-Aldrich®
Água deionizada	-
Etanol > 99,5 %	Sigma-Aldrich®
Hexanol	Sigma-Aldrich®
Anidrido Piromelítico (PMDA)	Sigma-Aldrich®
Atrazina	Sipcam Nichino Brasil S.A
Hidróxido de potássio (KOH)	Sigma-Aldrich®

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 - Equipamento utilizados.

Equipamento	Fabricante
Agitador K40-3020	Kasvi®
Moinho de facas	-
FTIR-ATR-NIRA Frontier	PerkinElmer
UV-Vis Lambda 750	PerkinElmer
Manta de aquecimento	Hillesheim
Estufa de aquecimento	-
MEV	-

Fonte: Autoria própria.

4.2. Purificação da biomassa de cana-de-açúcar

4.2.1. Remoção de compostos orgânicos indesejados

Para a extração da celulose se utilizou um equipamento que é constituído por manta aquecedora, balão, tubo extrator e tubo condensador. Onde é necessária uma quantidade de 20 g de biomassa seco e moído, proveniente da biomassa da cana-de-açúcar, que é inserido no extrator de Soxhlet (Figura 7), e dentro do balão, coloca-se a

mistura de solventes, hexano e etanol na proporção de 2:1. A manta aquece a solução e produz vapor, que é conduzido ao topo do extrator por meio do tubo condutor de vapor. O vapor é condensado no tubo condensador, localizado no topo do tubo extrator (SUN et al., 2004).

Foi realizado o fracionamento da biomassa, no intuito de purificar a celulose, que é o composto desejado. A purificação foi realizada pelo método químico, na qual a biomassa foi submetida a um processo de extração por Soxhlet, que consiste na remoção de compostos orgânicos indesejados como parafinas, óleos, entre outros. A extração foi realizada utilizando 20,00 g de biomassa (em triplicata), com tolueno e etanol 2:1. O rendimento médio foi de 91,1 %.

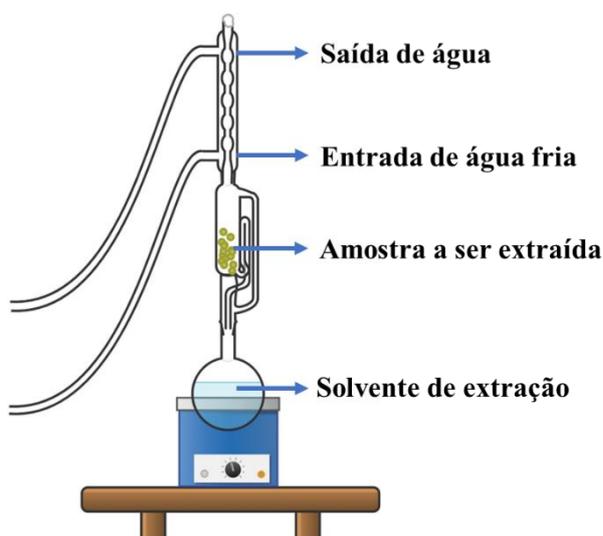


Figura 7 - Extrator de Soxhlet convencional.

Fonte: Autoria própria.

4.2.2. Extração de hemiceluloses solúveis em água

A extração das hemiceluloses solúveis em água consistiu em colocar 30,00 g da biomassa que foi purificada na etapa anterior em contato com 1000 mL de água destilada, e agitou-se por 4 horas a 75 °C; então a amostra foi filtrada e seca em estufa a 60 °C (SUN et al., 2004). Este processo foi realizado em triplicata.

Este processo foi realizado em triplicata, onde o rendimento médio foi de 95,0 % vezes para a mesma amostra. E esta etapa foi realizada em triplicata, e o rendimento médio foi de 46,6 %.

4.2.3. Extração de ligninas

A extração de ligninas foi realizada da seguinte maneira: 10,00 g da amostra foi misturada com hipoclorito de sódio comercial (HClO) a 1 %, o pH foi ajustado entre 4 e 5 com ácido acético glacial. A mistura foi agitada por 1 hora a 75 °C; o procedimento foi repetido 4 vezes para a mesma amostra (SUN et al., 2004).

4.2.4. Obtenção da polpa celulósica

A extração de hemiceluloses consistiu em se colocar 5,00 g do produto de extração da lignina em contato com 150 mL uma solução de hidróxido de potássio (KOH) a 6 %. A mistura foi agitada por um período de 24 horas a temperatura ambiente. Por fim, a amostrada foi filtrada e levada com água destilada até atingir um valor de pH próximo de 7, e então a polpa celulósica foi seca em estufa a 60 °C (SUN et al., 2004).

4.3. Síntese do acetato de celulose

Para a síntese do acetato de celulose, preparou-se uma mistura utilizando 0,5 g de polpa celulósica que foi obtida na etapa anterior e 12,5 mL de ácido acético e agitou-se durante 30 minutos. Então, uma solução composta por 0,04 mL H₂SO₄ e 4,5 mL de ácido acético foi adicionada ao sistema, o qual se agitou novamente por um período de 30 minutos (CERQUEIRA et al., 2010). A mistura em seguida foi filtrada e 16 mL de anidrido acético foi adicionado ao filtrado. A solução foi novamente colocada no recipiente contendo biomassa e agitada durante 30 minutos. Após esse período, a mistura permaneceu em repouso por 48 horas, em seguida foi filtrado e colocado para secagem na estufa. A figura 8 apresenta um fluxograma desde a etapa de extração da celulose da biomassa até a síntese do acetado de celulose, para melhor compreensão.

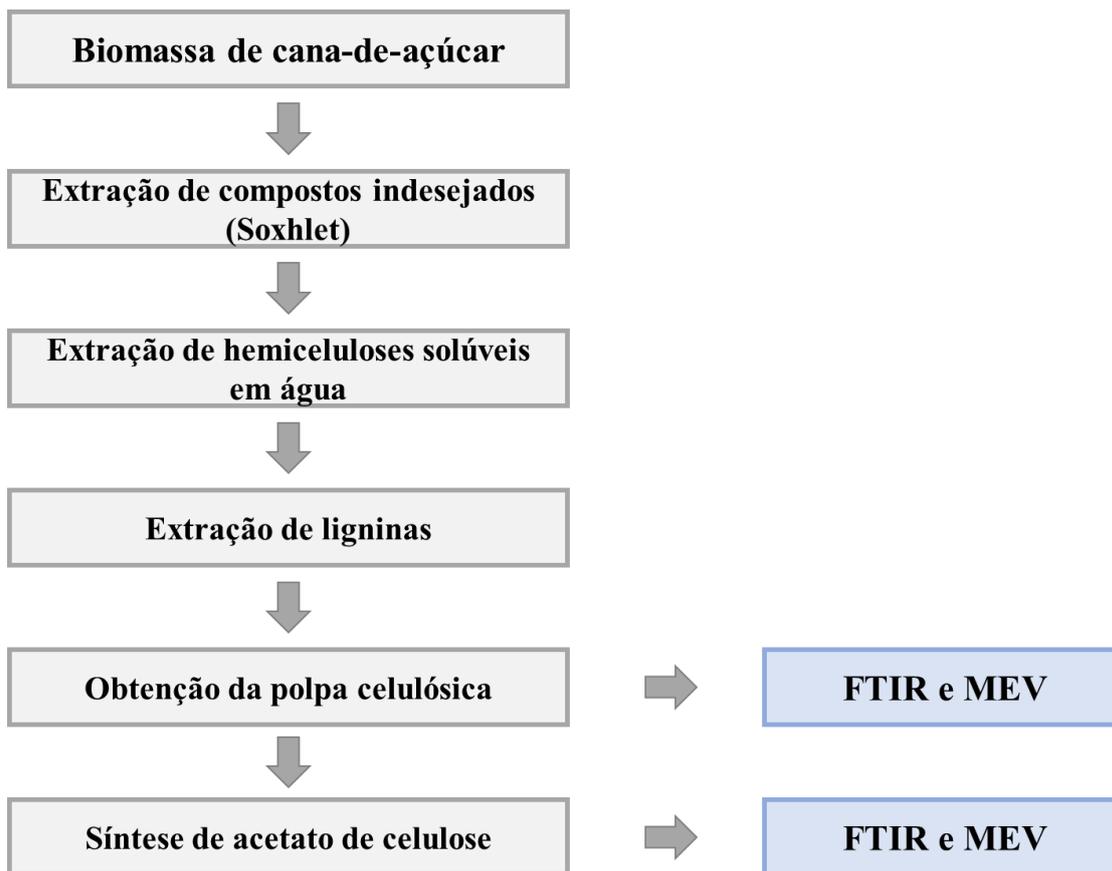


Figura 8 - Fluxograma da etapa de síntese do acetato de celulose a partir da biomassa de cana-de-açúcar.

Fonte: Autora.

4.4. Síntese do hidrogel

Para a síntese do hidrogel dissolveu-se 0,5 g do acetato de celulose em 25,0 mL acetona para obter-se uma solução a 10% (m/v) (SENNÁ, 2011). O anidrido piromelítico (PMDA) então foi adicionado ao meio reacional em diferentes razões estequiométricas. Assim que ocorreu a solubilização do PMDA, adicionou-se o catalisador trietilamina, em diferentes proporções. A formação do gel ocorre quando pode ser observada a mudança na viscosidade do meio reacional. A lavagem do gel do realizada se iniciando pela secagem na estufa a 40,0 °C para evaporação da acetona, depois o gel foi imerso em etanol 70 % (v/v) por 2 dias e em água destilada por 5 dias. Por fim, o gel foi seco em estufa, a 30 °C, e deixado em dessecador. Essa metodologia foi realizada com o acetato de celulose comercial e também o acetato de celulose sintetizado a partir do biomassa de cana-de-açúcar, ambos em triplicata.

4.5. Incorporações da atrazina na matriz dos hidrogéis

Na etapa de incorporação da atrazina pesou-se 0,1 g do hidrogel seco e adicionou-se a uma solução de concentração conhecida do herbicida a ser incorporado, no qual o hidrogel permaneceu por 24 horas imerso (MARLIZIA ADJA LOPES DE OLI, 2017). Após esse período, o hidrogel intumescido e incorporado com o agente ativo foi filtrado e pesada sua massa final. Por fim, foram medidos o volume e a concentração final da solução do herbicida usado no processo de incorporação. A próxima etapa o hidrogel intumescido e incorporado com o agroquímico ficou em repouso por 2 horas e 30 minutos. Posteriormente, o material foi levado a estufa com temperatura aproximada de 65 °C, onde ficou durante o período de 48 horas, até que a secagem fosse completa. Ao final do processo, foi pesada a massa final do material. Esse processo foi realizado em triplicata.

4.6. Liberação controlada da atrazina

No estudo de liberação do herbicida utilizou-se 1 mg do hidrogel seco (antes da adição do pesticida), para determinar a quantidade de material a ser usada no estudo de liberação, mantendo assim, a proporção de herbicida incorporado na matriz do hidrogel. Utilizou-se uma regra de três simples para calcular a massa de atrazina no hidrogel (Figura 9).

$$\begin{array}{l} 0,1 \text{ g de hidrogel seco} \quad \longrightarrow \quad \text{massa final obtida} \\ 0,001 \text{ g de hidrogel seco} \quad \longrightarrow \quad X \text{ massa final obtida} \end{array}$$

Figura 9 – Regra de três simples utilizada para calcular a massa de herbicida no hidrogel.

Fonte: Autoria própria.

O hidrogel incorporado com o pesticida atrazina foi inserido em 250 mL de água destilada, para que fosse acompanhados os comportamentos de liberação do agente químico, durante as primeiras três horas, e posteriormente a cada 24 horas, até a obtenção de um possível equilíbrio em ambos os sistemas. Todos os testes foram realizados em triplicata. Para o estudo do perfil de liberação dos herbicidas, com o auxílio de uma micropipeta, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 1 mL do sistema de liberação, na qual foi medida a absorbância no espectrofotômetro UV-Vis e logo após, a amostra foi devolvida ao sistema, de forma a não alterar o volume inicial. Utilizando uma curva de

calibração do herbicida, o valor de absorvância foi convertido em concentração. Na figura 10 foi apresentado um fluxograma desde a síntese dos hidrogéis até os estudos de liberação da atrazina em água.

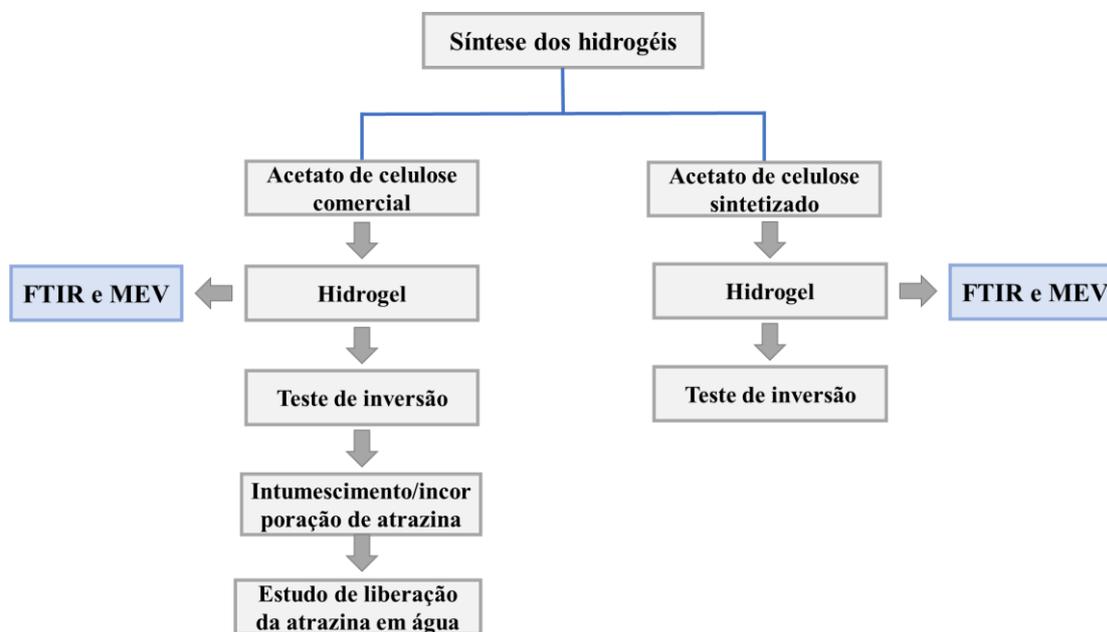


Figura 10 - Fluxograma da etapa de síntese dos hidrogéis e demais caracterizações.

Fonte: Autoria própria.

4.7. Caracterizações

4.7.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Na análise de FTIR foram estudados os espectros dos hidrogéis antes da incorporação, e com os géis incorporados com a atrazina. Examinou-se também os hidrogéis pós-liberação o número de onda variou de 650 a 4000 cm^{-1} .

4.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para ser a análise de MEV, foram utilizadas diferentes amostras: celulose os hidrogéis secos e os hidrogéis incorporados. Os materiais não passaram por nenhum preparo prévio antes da realização da caracterização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Purificação da biomassa de cana-de-açúcar

O processo de purificação da biomassa de cana-de-açúcar, envolveu o uso de uma solução de hexano e etanol utilizando uma proporção 2:1, seguido de um processo de extração com água para retirar as hemiceluloses e um tratamento alcalino com hidróxido de sódio (Figura 11). E para obtenção da polpa celulósica se utilizou uma solução de hidróxido de potássio (KOH), o tratamento alcalino dado à celulose é chamado de mercerizarão, alguns grupos hidroxila da celulose são desprotonados e os oxigênios ficam carregados negativamente, atraindo eletrostaticamente os íons potássio (K^+) provenientes do KOH. E como resultado do processo realizado, as ligações de hidrogênio entre as fibras celulósicas são enfraquecidas reduzindo a sua cristalinidade da celulose, tornando a fibra celulósica mais acessível para as próximas reações de acetilação, aumentando a reatividade do material (AMBJÖRNSSON, 2013). O tratamento alcalino empregado teve como objetivo tornar as fibras celulósicas da biomassa mais acessível que seriam realizadas.

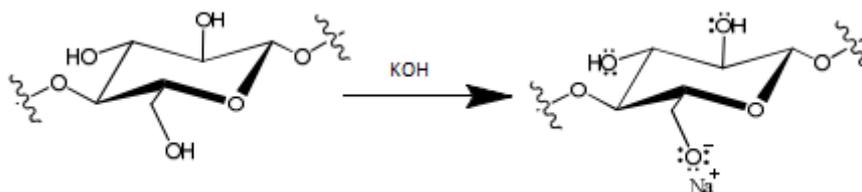


Figura 11 – Equação química do tratamento alcalino na fibra de celulose.

Fonte: Adaptado de (SOUSA, 2016).

A metodologia que foi utilizada para a obtenção de celulose apresentou resultados positivos com um rendimento médio de 90 % na etapa de purificação utilizando a extração por Soxhlet, a extração de hemiceluloses solúveis em água apresentou um rendimento de 92 % e na extração de ligninas o rendimento foi menor, 37 % de rendimento. Na última etapa, onde foi obtida a polpa de celulose o rendimento foi de 48 % (Figura 12).



Figura 12 - Biomassa da cana-de-açúcar purificada.

Fonte: Autoria própria.

5.1.1. FTIR da biomassa purificada

A caracterização da biomassa purificada (celulose) foi realizada utilizando FTIR (Figura 13), onde foi observado na região de $3600 - 3620 \text{ cm}^{-1}$ a presença de grupos hidroxila (-OH). A região em torno de 3300 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração intermolecular do H na ligação OH-O, os valores com as bandas referentes à deformação angular de C-H podem ser observados entre $1500-1300 \text{ cm}^{-1}$ e as com o estiramento de C-O encontram-se em 1030 cm^{-1} . O espectro de FTIR da celulose extraída de biomassa de cana-de-açúcar purificada mostraram bandas dos grupos funcionais características da celulose.

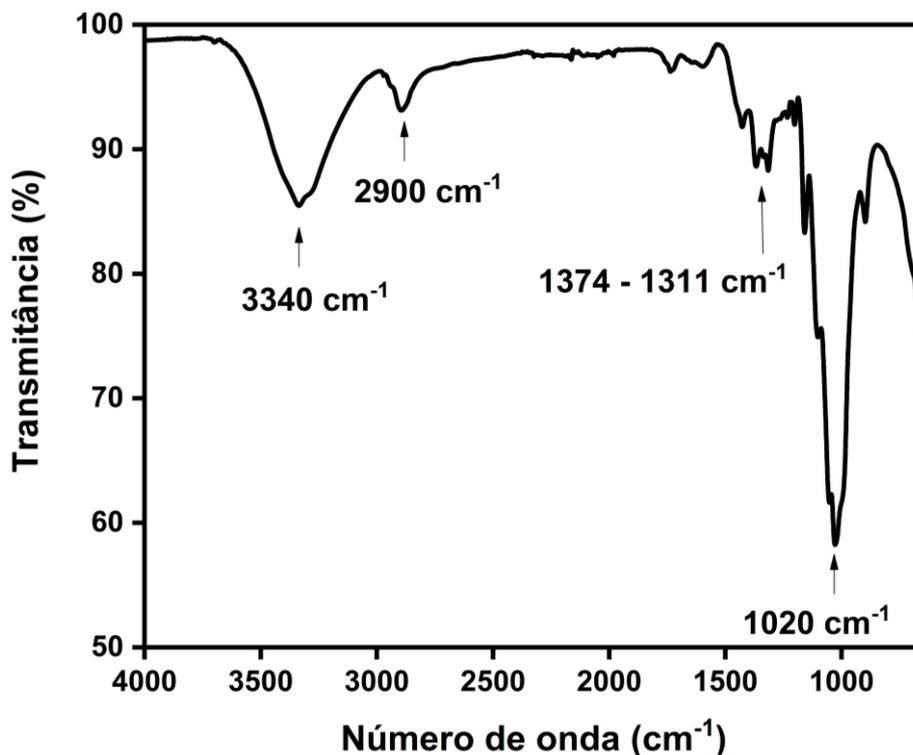


Figura 13 - Espectro de FTIR da celulose obtida utilizando a biomassa de cana-de-açúcar.
Fonte: Autoria própria.

5.1.2. MEV da biomassa purificada

A celulose extraída da biomassa de cana-de-açúcar também foi caracterizada por MEV (Figura 14). A forma rugosa da superfície é típica de materiais celulósicos deslignificados, ou seja, após o processo de purificação, onde a lignina é removida. Observa-se também algumas interrupções na estrutura, que é relacionado à remoção da lignina (ZHANG; ZHU; ZHANG, 2018). Junto aos orifícios rugosos observamos algumas regiões planas, aparentemente revolvidas; esta aparência também foi identificada por Trilokesh & Uppuluri (2019) após o processo de extração de lignina por processo alcalino. Além disso, essas características na superfície favorecem a preparação de vários compósitos e de hidrólise (TRILOKESH; UPPULURI, 2019). Moura et al. (2018) observaram que após o tratamento ácido e alcalino da biomassa de cana-de-açúcar apareceram diversos canais e aberturas na parede celular, e associaram essas características à alta área superficial; enquanto as rachaduras contribuíram para a desorganização física das fibras (MOURA et al., 2018).

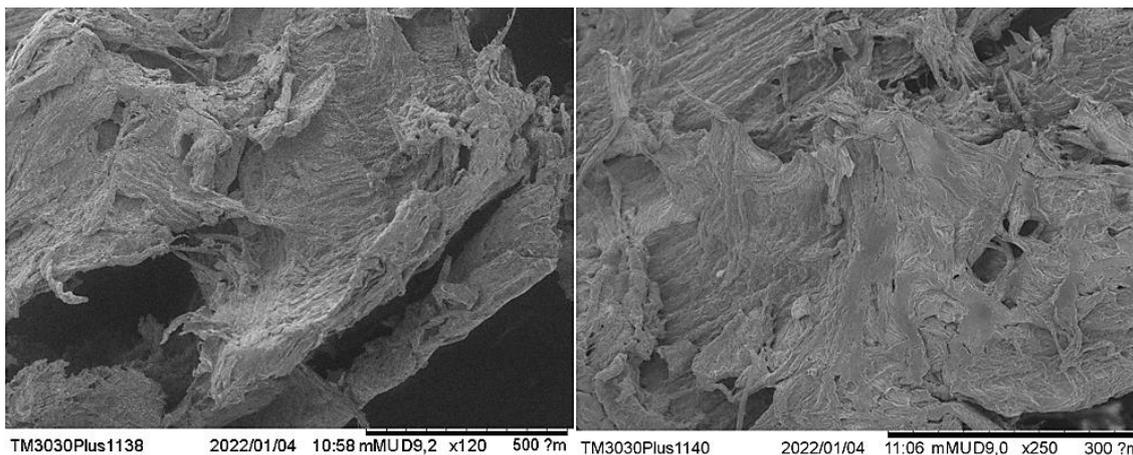


Figura 14 – Imagens de MEV da celulose extraída da biomassa de cana-de-açúcar.

Fonte: Autoria própria.

5.2. Acetato de celulose sintetizado

O acetato de celulose foi obtido pela reação de acetilação da celulose pelo método homogêneo por apresentar um bom controle do processo de acetilação, e é um processo que apresenta simplicidade. E para a caracterização desse material foi realizado FTIR (Figura 15) e MEV (Figura 16).

5.2.1. FTIR

O acetato de celulose sintetizado com comparado com o acetato de celulose comercial pela técnica de FTIR (Figura 15). Os dados de FTIR do acetato de celulose sintetizado com o uso da biomassa da cana-de-açúcar apresentaram as bandas características do acetato de celulose que estão em 3400 cm^{-1} para o estiramento de grupos OH, em 2950 cm^{-1} para o estiramento assimétrico de grupos CH_3 , em 2860 cm^{-1} para o estiramento simétrico de grupos CH_3 , em 1750 cm^{-1} para estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), em 1235 cm^{-1} para o estiramento dos grupos acetato ($\text{C}-\text{C}-\text{O}$) e em 1050 cm^{-1} estiramento do ($\text{C}-\text{O}$). Os resultados foram compatíveis com o esperado, porém é possível detectar a presença de alguns contaminantes como por exemplo a lignina, pela detecção de banda com estiramento em torno de 1608 cm^{-1} , que está relacionada à deformação $\text{C}=\text{C}$ da lignina (ROSA et al., 2010).

Os espectros de infravermelho do acetato de celulose sintetizado com o uso da biomassa da cana-de-açúcar apresentada nesse trabalho obtiveram valores muito semelhantes com é relatado na literatura por (SUR et al., 2001).

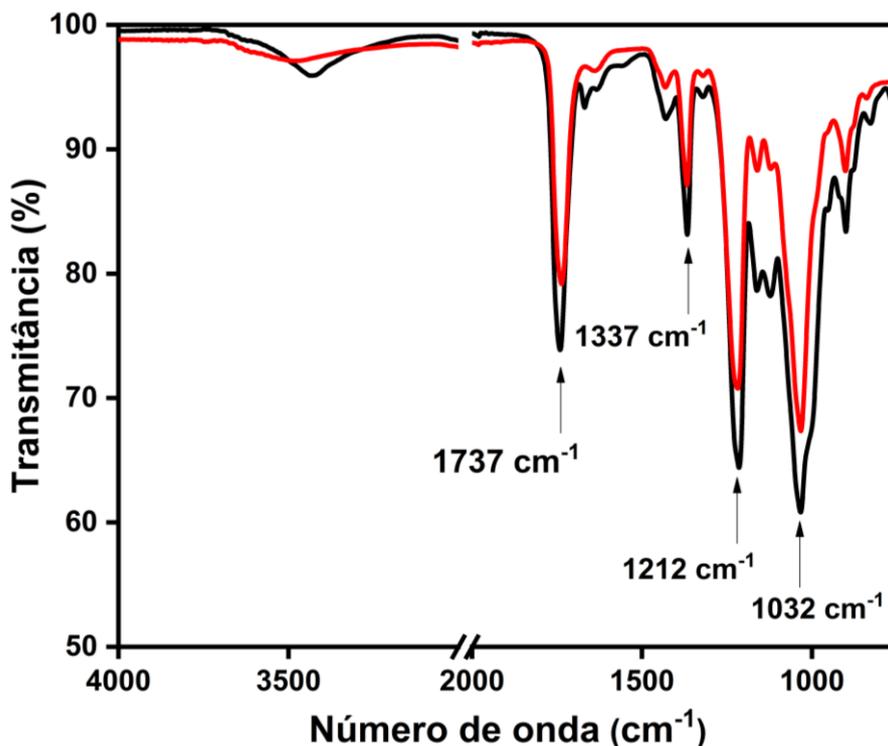


Figura 15 - Espectro de FTIR do acetato de celulose sintetizado (—) e acetato de celulose comercial (—)

Fonte: Autoria própria.

5.2.2. MEV

O acetato de celulose sintetizado a partir da biomassa de cana-de-açúcar foi caracterizado por MEV para analisar como a acetilação afetou sua superfície. Na figura 16 é possível observar que a estrutura do acetato de celulose aparenta ser rígida, com algumas quebras e rachaduras em algumas regiões. Essas regiões podem indicar que a macroestrutura está em forma de filmes, devido à observação de uma estrutura mais lisa comparada com a celulose, plana e homogênea em algumas regiões (ARAÚJO et al., 2020). Moura et al. (2018) também observaram que após a acetilação da celulose de biomassa de cana-de-açúcar as imagens demonstram que o acetato aparenta uma estrutura esponjosa (MOURA et al., 2018).

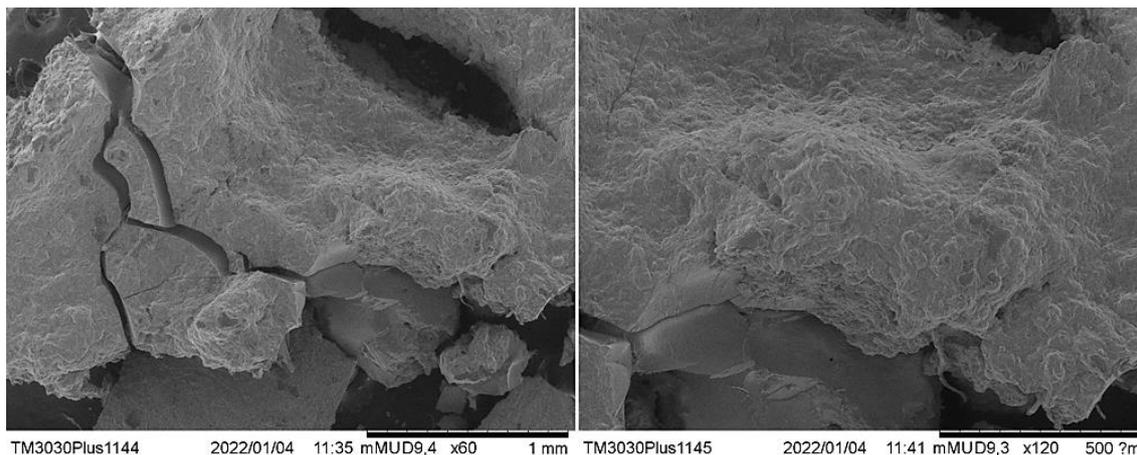


Figura 16 – Imagens de MEV do acetato de celulose sintetizado a partir da biomassa de cana-de-açúcar.

Fonte: Autoria própria.

5.3. Hidrogéis sintetizados

Para a síntese do hidrogel foram utilizados dois acetatos de celulose diferentes, o obtido a partir da biomassa de cana-de-açúcar e o acetato de celulose comercial. A utilização dos diferentes tipos de acetato, teve como objetivo fazer a comparação dos hidrogéis. A metodologia utilizada em ambos foi a mesma, os cálculos estequiométricos foram realizados de acordo com Senna, 2010. A figura 15 apresenta a equação química envolvida na síntese dos hidrogéis.

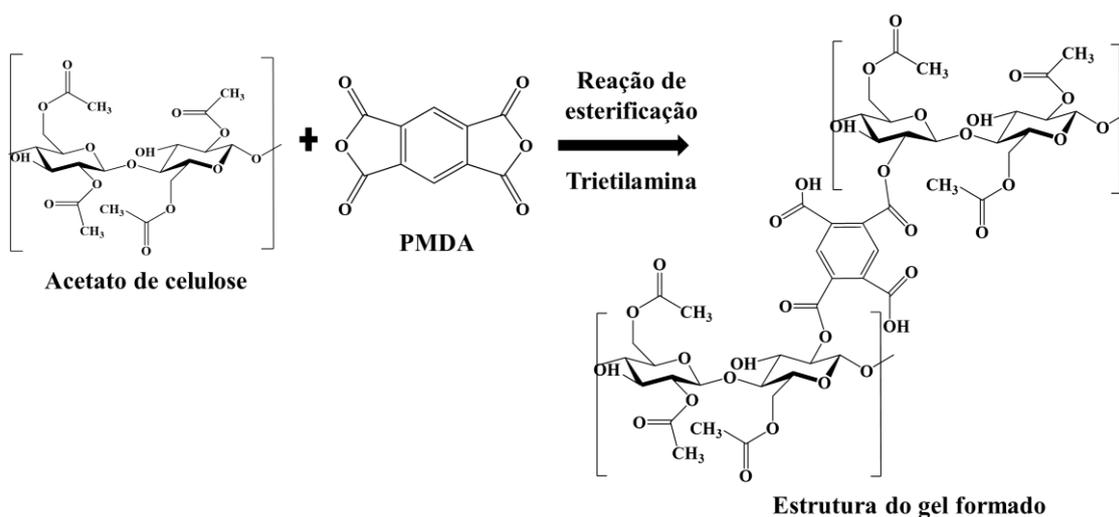


Figura 17 - Equação química da formação do gel.

Fonte: Adaptado de (SENNA; NOVAK; BOTARO,).

Os géis de acetato comercial inicialmente foram sintetizados em três diferentes proporções para a verificação da solubilidade do acetato de celulose e do PMDA e para verificar a mudança de viscosidade (Tabela 3).

Tabela 3 – Proporções dos reagentes para a síntese dos géis.

Gel	Acetato de celulose (g)	Acetona (mL)	PMDA (g)	Trietilamina (μL)
1	1	25	0,5	2
2	1	25	1	2
3	1	25	0,63	2

Fonte: Autoria própria.

A formação do gel foi verificada pelo aumento na viscosidade do meio reacional após a adição do catalisador. Depois da formação do gel ocorreu a evaporação da acetona, levando-se à formação de um polímero termofixo. O gel como proporção 1:1 de acetato e PMDA foi o que apresentou melhor solubilidade e viscosidade.

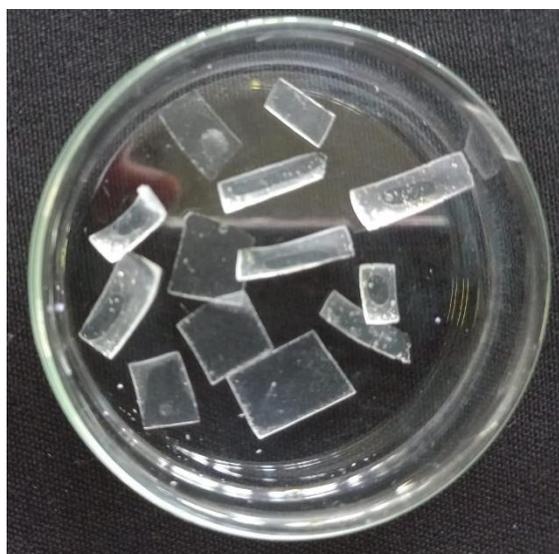


Figura 18 - Gel de acetato comercial, após o período de cura.

Fonte: Autoria própria.

O gel do acetato comercial depois de um período de cura de 24h, apresentou um aspecto mais rígido, o gel sintetizado com o acetato obtido com a biomassa da cana-de-açúcar, permaneceu com um aspecto líquido, não houve mudanças mesmo depois de um período de cura. O gel sintetizado a partir do acetato de celulose que foi obtido a partir da

biomassa da cana-de-açúcar foi sintetizado somente com a proporção 1:1 de PMDA, pois foi o que apresentou melhor resultado em comparação com os outros testes feitos com o acetato de celulose comercial.

5.3.1. FTIR

Os géis que foram sintetizados com uma maior proporção de PMDA apresentaram melhor resultado, para a análise dessas diferenças foi se realizada o FTIR dos três géis (Figura 16). Uma das principais diferenças encontradas incluem as vibrações angulares fora do plano das ligações C-H do anel a 753 cm^{-1} e a vibração de deformação axial de C-O em ésteres de ácidos aromáticos a 1246 cm^{-1} . A 1730 cm^{-1} foi observado que ocorreu uma mudança na banda referente à carbonila devido a introdução de outros ésteres na estrutura do material.

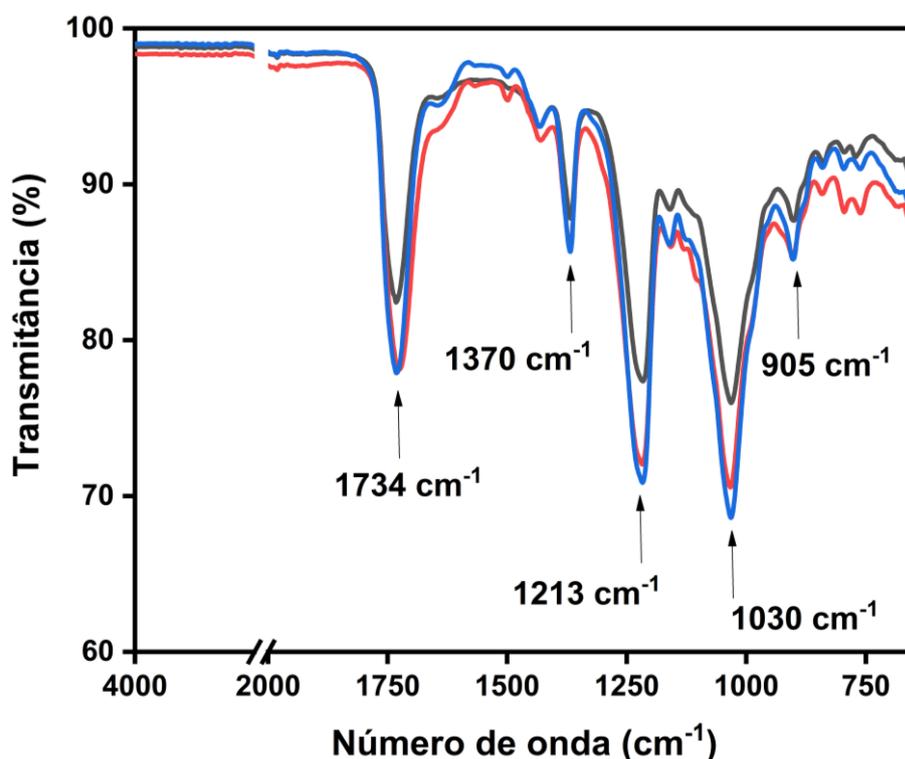


Figura 19 - FTIR dos diferentes géis produzidos com acetato de celulose comercial. Gel 1 (—), gel 2 (—) e gel 3 (—).

Fonte: Autoria própria.

Levando em consideração que o gel 2 foi o que apresentou os melhores resultados de solubilidade e viscosidade, a Figura 17 apresenta os espectros de FTIR do gel 2 e do gel produzido a partir do acetato de celulose sintetizado da biomassa de cana-de-açúcar.

Observa-se que as bandas estão em regiões semelhantes; no entanto, a intensidade das bandas é maior para o gel produzido do acetato sintetizado. Este resultado pode estar associado ao fato de que as bandas identificadas são também relacionadas às bandas observadas no espectro de FTIR do acetato de celulose. Assim, podemos inferir que pela intensidade ser semelhante pode ser que não houve uma formação eficiente de gel, mesmo após a adição do catalisador.

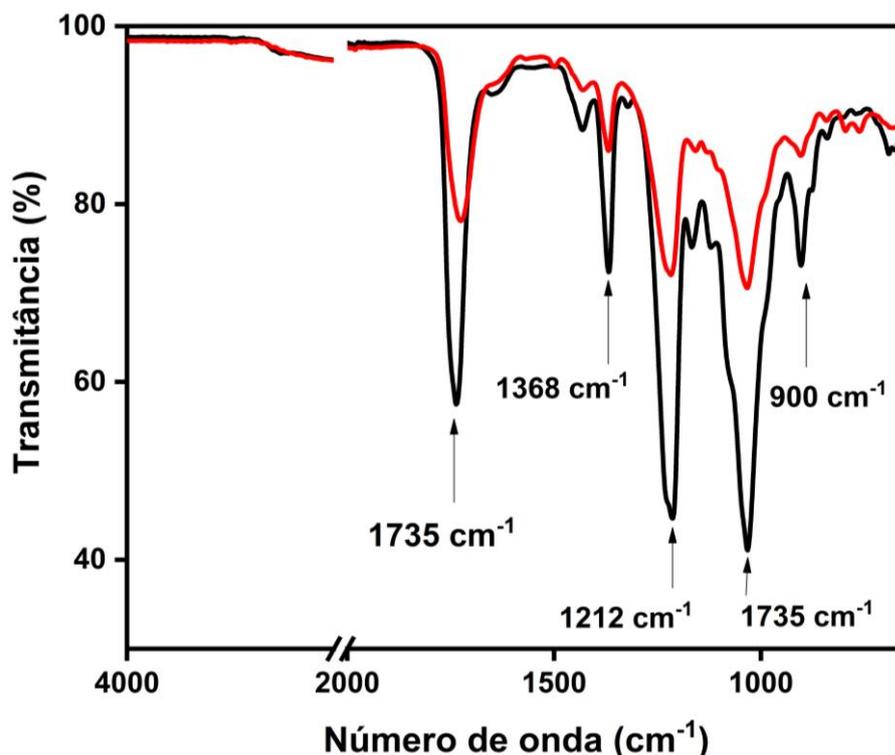


Figura 20 - Espectro de FTIR do gel formado a partir do acetato de celulose sintetizado (—) e acetato de celulose comercial (—).

Fonte: Autoria própria.

Ao se realizar uma comparação entre o gel sintetizado a partir do acetato comercial e o gel sintetizado utilizado a acetato sintetizado foi se observados valores muito próximos de comprimento de onda. Na região de 1730 cm^{-1} podemos observar um alargamento e desdobramento da banda da carbonila, este comportamento pode estar relacionado aos ésteres que estão sendo incorporados na estrutura; além disso, o grupo carbonila da cetona e ácido carboxílico ligados aos agentes de reticulação (VÍCTOR DE ALVARENGA, 2008). Caracterizando esse material pelo FTIR, ele possui características de um gel de acetato de celulose, mas outros diferentes tipos de teste foram feitos onde o resultado não foi compatível com o de um hidrogel.

5.3.2. MEV

Os hidrogéis produzidos pelos dois acetatos de celulose são apresentados na figura 21. Podemos observar claramente a diferença na estrutura dos dois produtos; nas imagens (A) e (B), que são referentes ao hidrogel produzido com acetato de celulose comercial, a superfície apresenta algumas deformações, mas, muito menos quando comparada com o acetato de celulose. Além disso, a formação de um material esponjoso com estruturas irregulares pode estar associada ao *crosslinking* de polímero com o agente reticulante PMDA (AFINJUOMO et al., 2019). No entanto, nas imagens (C) e (D), que são referentes ao hidrogel produzido com acetato de celulose sintetizado da biomassa, a estrutura superficial está semelhante ao próprio do acetato de celulose da biomassa.

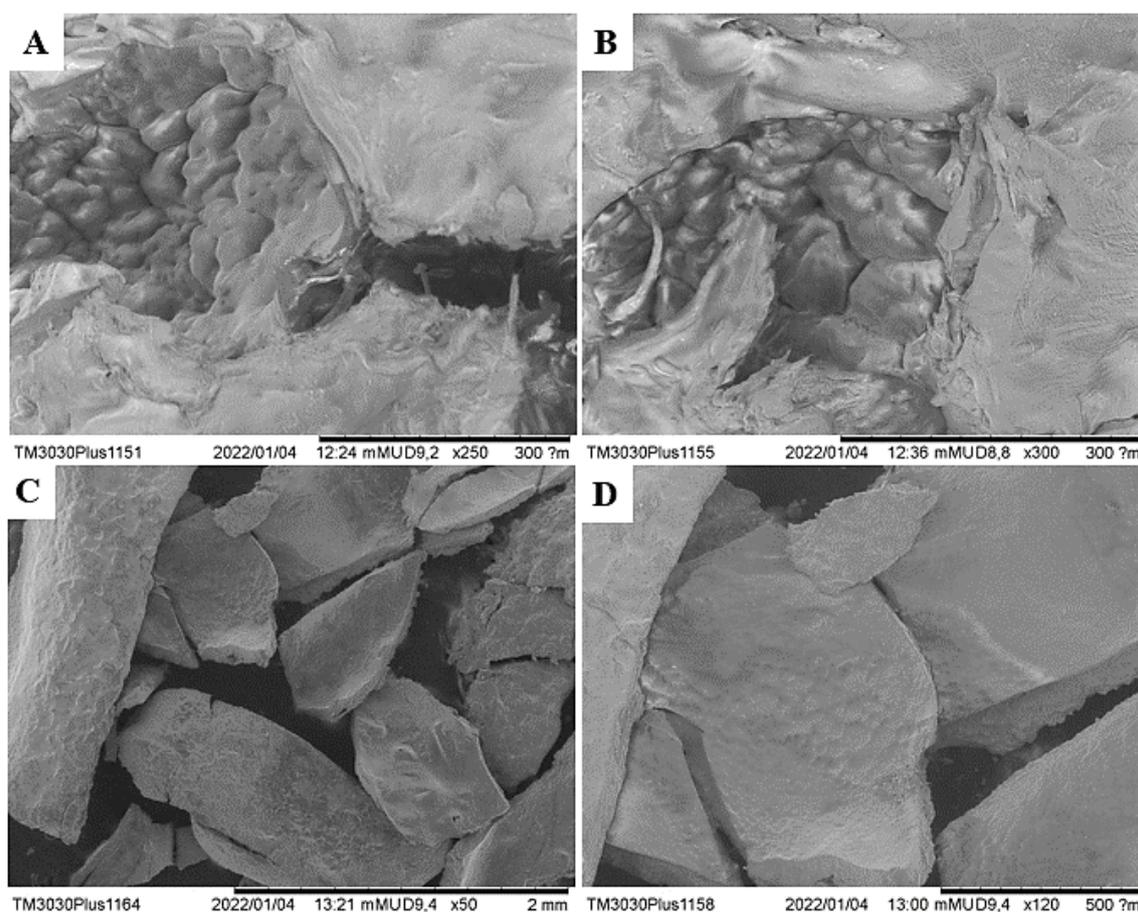


Figura 21 – Imagens de MEV dos hidrogéis produzidos. (A) e (B) hidrogéis produzidos a partir do acetato de celulose comercial. (C) e (D) hidrogéis produzidos a partir do acetato de celulose sintetizado.

Fonte: Autoria própria.

A partir disto, podemos identificar a não formação do gel nessa amostra, assim como observado visualmente nas figuras 22 e 23, a seguir.

5.3.3. Teste de inversão

Além dos testes de FTIR, também foram realizados testes de inversão para verificar a formação do gel (Figura 18). No frasco A, o gel sintetizado utilizando o acetato de celulose comercial e no frasco B, o gel sintetizado com o acetato sintetizado utilizando a biomassa de cana-de-açúcar. Porém, é possível verificar pelo teste que o gel formado no frasco B, apresenta um aspecto líquido sem formação de um polímero termofixo como era previsto, indicando que não houve a formação de ligações cruzadas entre o acetato de celulose e o PMDA, mesmo após a adição do catalisador. Consideramos que o acetato de celulose sintetizado pode apresentar impurezas de lignina e hemicelulose que provavelmente não foram totalmente extraídos na etapa de obtenção da polpa celulósica. Assim, não houve a formação de gel. Já o gel do frasco A, tem uma maior viscosidade e apresentou o resultado previsto.

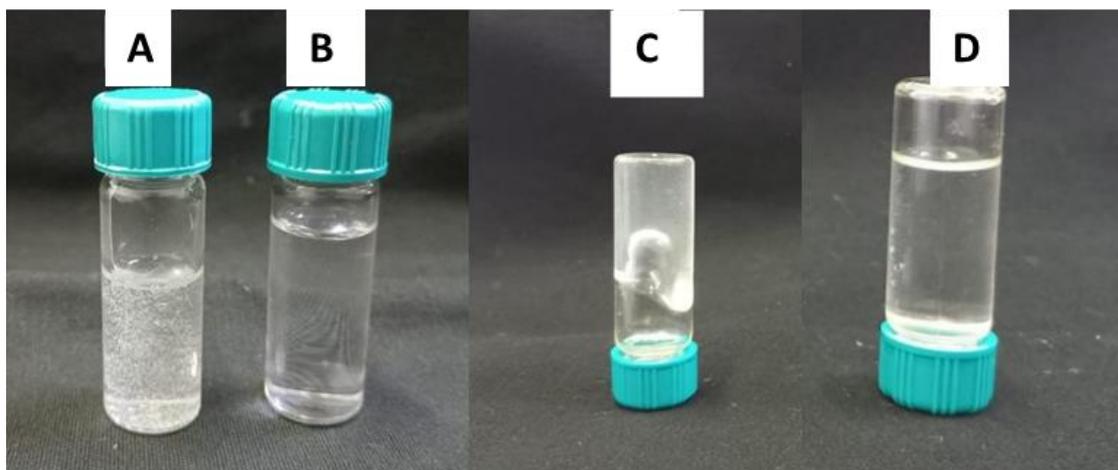


Figura 22 – Gel sintetizado com acetato de celulose comercial (A) e gel sintetizado com acetato de celulose obtido a partir da biomassa de cana-de-açúcar (B). Teste de inversão com gel sintetizado com acetato comercial (C) e com o gel sintetizado com acetato obtido a partir da biomassa de cana-de-açúcar (D).

Fonte: Autoria própria.

5.4. Hidrogel a partir de acetato de celulose comercial

5.4.1. Incorporação/intumescimento da atrazina

Para se avaliar a metodologia de incorporação do hidrogel, foi pensado em processos que evitasse o descarte de herbicida, resultando em possíveis contaminações. Após o processo de imersão do hidrogel durante 24 na solução com concentração de 100 mg L⁻¹, o hidrogel absorveu aproximadamente 2 % do volume da solução.

Os hidrogéis superabsorventes possuem propriedades hidrofílicas, portanto, possui grande capacidade de absorção de água, sendo essa sua principal função. Sendo assim, é importante avaliar o desempenho desses materiais na incorporação de água e da solução de atrazina. Outro fator que também se faz necessário analisar é se ocorrem danos na matriz polimérica dos hidrogéis.

A capacidade de absorção de água pelo hidrogel é determinada pelo grau de intumescimento (W), sendo sua unidade expressa em g g⁻¹ (g de água por g de hidrogel), cuja fórmula é:

$$w = \frac{\text{massa do hidrogel intumescido com água (g)} - \text{massa do hidrogel seco (g)}}{\text{massa do hidrogel seco (g)}}$$

Equação 1 – Cálculo da capacidade de absorção de água pelo hidrogel.

Fonte: Autoria própria.

O hidrogel intumescido com atrazina 100 mg L⁻¹ atingiu intumescimento de 32,2 % maior que o hidrogel puro.

Na elaboração da curva de calibração do pesticida atrazina se utilizou o comprimento de onda 220 nm (Figura 21). Primeiramente, preparou-se três soluções padrão de 100 mg L⁻¹ do herbicida atrazina e posteriormente, realizou-se diluições, obtendo-se soluções de 0,003, 0,006, 0,009, 0,012 e 0,015 g L⁻¹. Logo após, realizou-se a média aritmética dos valores de absorbância adquiridos na leitura da análise de cada solução e seus respectivos desvios padrão.

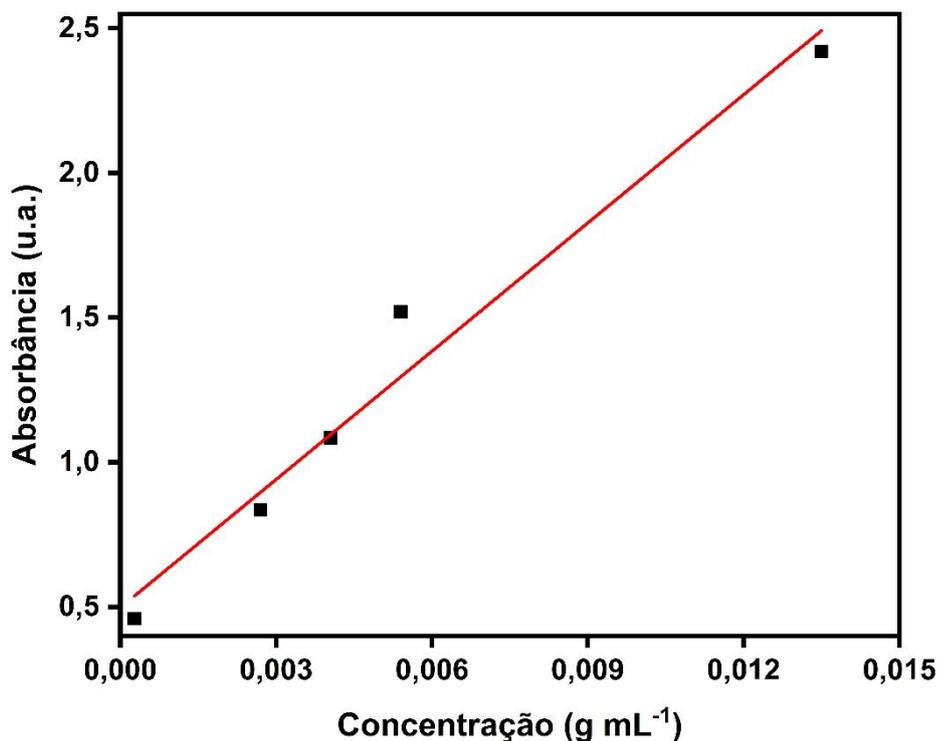


Figura 23 – Curva analítica da atrazina padrão. Equação: $Abs = 0,4977 + 147,75x \text{ g mL}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

A Equação 1 foi determinada através do gráfico da curva de calibração do herbicida atrazina, no qual relaciona Absorbância x Concentração, com $R^2 = 0,971$.

5.4.2. Estudos da liberação da atrazina em água

O estudo de liberação do herbicida em água foi acompanhado durante 24 horas. Os dados de liberação da atrazina em água foram registrados durante 24 horas. Ao se analisar esta metodologia diversas vantagens foram observadas, dentre elas: libera maior quantidade de herbicida de forma lenta; é um método de incorporação de insumos agrícolas de fácil aplicação, onde o próprio agricultor pode adicionar a quantidade de herbicida na matriz do hidrogel, de acordo com a sua necessidade; e, possibilita também uma economia de gastos, pois não é necessária a utilização de outros equipamentos no processo de incorporação.

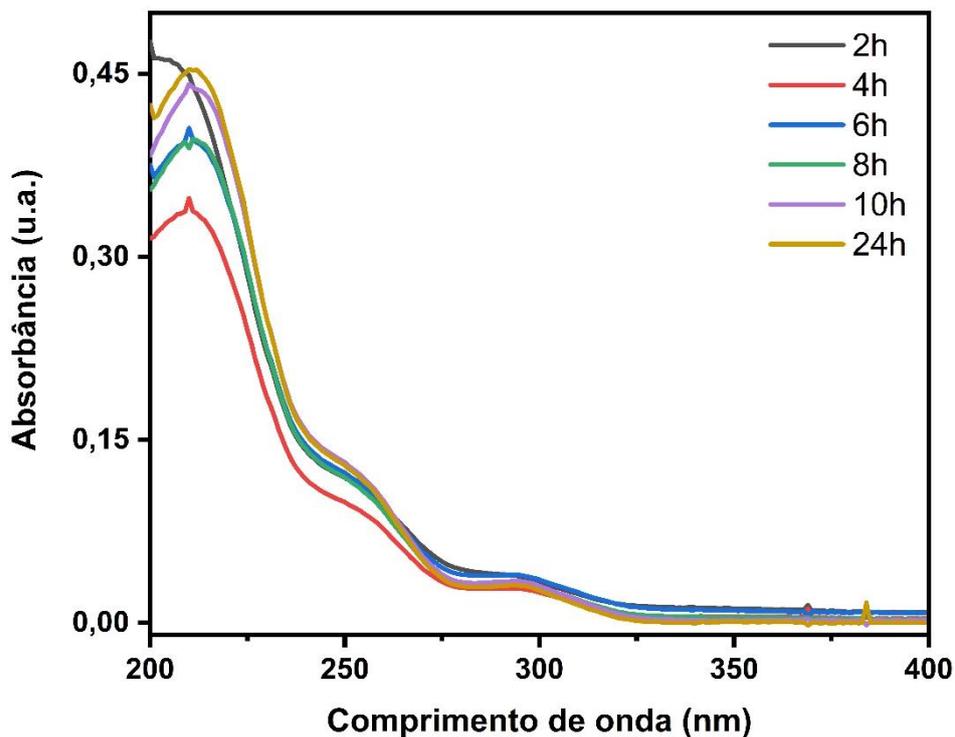


Figura 24 – Espectro UV-Vis de alíquotas de água no processo de liberação controlada da atrazina.

Fonte: Autoria própria.

A partir da figura 25 é possível observamos uma liberação progressiva nos primeiros 180 minutos, porém após 10 horas já inicia um estado de equilíbrio, com uma liberação gradual nas primeiras 4 horas. Observamos que o aumento da solução de ancoramento influencia na proporção de herbicida liberado, ou seja, o aumento da concentração da solução padrão de incorporação eleva as interações entre a matriz polimérica e o herbicida, conseqüentemente, grande parte da atrazina continua retida no hidrogel.

Concluiu-se que o hidrogel de acetato de celulose pode ser aplicado na agricultura na liberação do herbicida atrazina, pois tem a propriedade de absorver e liberar gradualmente o composto para o meio. Apesar de uma parte do herbicida ainda ficar retido na matriz polimérica, na medida que o hidrogel for se degradando, o herbicida será liberado para o solo. Como resultado, o solo ficará mais tempo protegido das ervas invasoras.

6. CONCLUSÃO

O procedimento utilizado para a purificação da biomassa de cana-de-açúcar foi eficaz na deslignificação da biomassa celulósica, foi obtido um material que foi caracterizado como celulose. A partir desta celulose extraída, foi realizado um processo de síntese de acetato de celulose, o qual foi caracterizado por MEV e FTIR. O acetato de celulose foi utilizado para produzir um gel; no entanto, o resultado não positivo devido a não gelificação do produto formado. O motivo para a não obtenção do gel pode estar relacionado com a possível presença de contaminantes, como a lignina, na celulose que foi purificada.

A síntese do gel também foi realizada utilizando acetato de celulose comercial, com a mesma metodologia, apresentando resultado satisfatório devido a sua gelificação e testes de inversão que foram realizados. O fato de que os géis não se solubilizam em acetona é uma evidência do entrecruzamento entre as cadeias do acetato de celulose com o agente de reticulação.

Os resultados de liberação controlada de atrazina em água apresentaram resultados indicando a liberação, indicando assim, a possibilidade do uso desse material como carreador de defensivos agrícolas. Estudos mostraram que o grau de intumescimento dos hidrogéis mantém-se o mesmo após a liberação de defensivos, conservando sua principal característica, ou seja, a retenção de água no interior da matriz polimérica. Portanto, o hidrogel de acetato de celulose é um material para ser utilizado na liberação controlada do herbicida atrazina. Além disso, estudos para sintetizar esse material utilizando a biomassa de cana-de-açúcar também se faz necessário.

7. REFERÊNCIAS

- AFINJUOMO, F. et al. Synthesis and characterization of a novel inulin hydrogel crosslinked with pyromellitic dianhydride. **Reactive and Functional Polymers**, v. 134, n. October 2018, p. 104–111, 2019.
- ALEMZADEH, I.; VOSSOUGH, M. Controlled release of paraquat from poly vinyl alcohol hydrogel. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, n. 8, p. 707–710, 2002.
- AMBJÖRNSSON, H. A. Mercerization and Enzymatic Pretreatment of Cellulose in Dissolving Pulps. **Karlstad University Studies**, p. 70, 2013.
- AOUADA, A. F.; MATTOSO, L. H. C. Hidrogéis Biodegradáveis: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento**, v. 28, p. 32, 2009.
- ARAÚJO, D. et al. Green synthesis of cellulose acetate from corn cob: Physicochemical properties and assessment of environmental impacts. **Journal of Cleaner Production**, v. 260, 2020.
- ARISZ, P. W.; KAUW, H. J. J.; BOON, J. J. Substituent distribution along the cellulose backbone in O-methylcelluloses using GC and FAB-MS for monomer and oligomer analysis. **Carbohydrate Research**, v. 271, n. 1, p. 1–14, 1995.
- BAI, C. et al. Starch-based hydrogel loading with carbendazim for controlled-release and water absorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 376–383, 2015.
- CANETTIERI, E. V. **OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS E ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE ÁCIDA DOS RESÍDUOS FLORESTAIS DE EUCALIPTO**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2004.
- CANNAZZA, G. et al. Experimental assessment of the use of a novel superabsorbent polymer (SAP) for the optimization of water consumption in agricultural irrigation process. **Water (Switzerland)**, v. 6, n. 7, p. 2056–2069, 2014.
- CARNEIRO, F. F. (ORG. . **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. [s.l.: s.n.]. v. 161
- CERQUEIRA, D. A. et al. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H-RMN. **Polimeros**, v. 20, n. 2, p. 85–91, 2010.
- CHANG, C.; ZHANG, L. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 40–53, 2011.
- CHAVES, C. V. L. et al. Caracterização física do bagaço de cana-de-açúcar. p. 1–8,

2003.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar.** [s.l: s.n.].

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos.** Brasília, DF: [s.n.].

DANTAS, P. A. **Géis superabsorventes de propionato acetato de celulose e acetato de celulose: Síntese, caracterização e liberação controlada de pesticida.** [s.l.]

Universidade Federal de São Carlos, 2011.

DE AGUIAR, H. R. R. **Produção de etanol de segunda geração.** Uberlândia, MG:

Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

DEMITRI, C. et al. Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture. **International Journal of Polymer Science**, v. 2013, 2013.

DESBRIÈRES, J.; HIRRIEN, M.; ROSS-MURPHY, S. B. Thermogelation of methylcellulose: Rheological considerations. **Polymer**, v. 41, n. 7, p. 2451–2461, 2000.

FU, G.-Q. et al. Xylan-based hydrogels for potential skin care application.

International Journal of Biological Macromolecules, p. 183135, 2020.

GASQUES, J. _GARCIA; FILHO, J. E. R.; NAVARRO, Z. **A agricultura Brasileira: desempho, desafios e perspectivas.** [s.l: s.n.].

GEORGE, D.; MAHESWARI, P. U.; BEGUM, K. M. M. S. Chitosan-cellulose hydrogel conjugated with L-histidine and zinc oxide nanoparticles for sustained drug delivery: Kinetics and in-vitro biological studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 236, n. February, 2020.

HON, DAVID, N. S. **Chemical modification of lignocellulosic materials.** [s.l: s.n.].

HUANG, S. et al. Facile fabrication and characterization of highly stretchable lignin-based hydroxyethyl cellulose self-healing hydrogel. v. 223, n. July, 2019.

JIANG, N. et al. Electrodeposited Cobalt-Phosphorous-Derived Films as Competent Bifunctional Catalysts. **Angewan Chemie**, v. 127, 2015.

KALINOSKI, R. M.; SHI, J. Hydrogels derived from lignocellulosic compounds : Evaluation of the compositional , structural , mechanical and antimicrobial properties. **Industrial Crops & Products**, v. 128, n. October 2018, p. 323–330, 2019.

KONO, H.; FUJITA, S.; OEDA, I. Comparative study of homogeneous solvents for the esterification crosslinking of cellulose with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride and water absorbency of the reaction products. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 1, p. 478–486, 2013.

LIN, F. et al. In situ polymerization approach to cellulose–polyacrylamide interpenetrating network hydrogel with high strength and pH-responsive properties.

- Cellulose**, v. 26, n. 3, p. 1825–1839, 2019a.
- LIN, F. et al. Smart cellulose-derived magnetic hydrogel with rapid swelling and deswelling properties for remotely controlled drug release. **Cellulose**, v. 26, n. 11, p. 6861–6877, 2019b.
- MACHADO, G. D. O. Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada. p. 113, 2000.
- MARLIZIA ADJA LOPES DE OLI. **Síntese de hidrogéis superabsorventes como carreadores de herbicidas**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2017.
- MARTINEZ, C. M. F.; FROLLINI, E.; FILHO, S. P. C. Propriedades absorventes dos produtos da carbóxi-metilação de polpa etanol/água de medula de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 7, n. 1, p. 48–57, 1997.
- MATIAS, T. P. et al. Aspectos envolvidos na biodegradação da atrazina sob diferentes condições de oxirredução. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, p. e59910817689, 2021.
- MATTOSO, L. H. C. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- MOURA, H. O. M. A. et al. Investigating acid/peroxide-alkali pretreatment of sugarcane bagasse to isolate high accessibility cellulose applied in acetylation reactions. **Cellulose**, v. 25, n. 10, p. 5669–5685, 2018.
- MURTHY, P. S. K. et al. **First successful design of semi-IPN hydrogel-silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application**. [s.l.: s.n.]. v. 318
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehinger**. [s.l.: s.n.].
- ONODA-YAMAMURO, N. et al. QENS study on thermal gelation in aqueous solution of methylcellulose. **Physica B: Condensed Matter**, v. 393, n. 1–2, p. 158–160, 2007.
- OZAWA, K.; YOUNG, N. Characterization of capsid and noncapsid proteins of B19 parvovirus propagated in human erythroid bone marrow cell cultures. **Journal of Virology**, v. 61, n. 8, p. 2627–2630, 1987.
- PANG, L. et al. Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications. **Journal of Controlled Release**, v. 316, p. 105–115, 2019.
- PANIZ, O. G. et al. Obtenção de compósito com matriz de acetato de celulose e partículas de prata para aplicações antimicrobianas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 4, 2018.

- PARK, J. S.; PARK, J. W.; RUCKENSTEIN, E. Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. **Polymer**, v. 42, n. 9, p. 4271–4280, 2001.
- PARK, S. et al. Cellulose/biopolymer/Fe₃O₄ hydrogel microbeads for dye and protein adsorption. **Cellulose**, v. 27, n. 5, p. 2757–2773, 2020.
- PASTA, P. C. **Análise da adsorção de contaminantes orgânico e inorgânicos de amostras aquosas em diferentes biossorventes**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, 2019.
- PENG, N. et al. Superabsorbent Cellulose-Clay Nanocomposite Hydrogels for Highly Efficient Removal of Dye in Water. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 12, p. 7217–7224, 2016.
- PEREIRA, P. H. F. et al. Vegetal fibers in polymeric composites: A review. **Polimeros**, v. 25, n. 1, p. 9–22, 2015.
- PUSHPAMALAR, J. et al. Eco-friendly smart hydrogels for soil conditioning and sustain release fertilizer. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 10, p. 2059–2074, 2018.
- RIBEIRO, R. A. et al. Taurine supplementation: Involvement of cholinergic/phospholipase C and protein kinase a pathways in potentiation of insulin secretion and Ca²⁺ handling in mouse pancreatic islets. **British Journal of Nutrition**, v. 104, n. 8, p. 1148–1155, 2010.
- ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.
- ROY, A.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A. K. Dynamics of controlled release of chlorpyrifos from swelling and eroding biopolymeric microspheres of calcium alginate and starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 222–231, 2009.
- SARKAR, N.; WALKER, L. C. Hydration–dehydration properties of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 27, n. 3, p. 177–185, 1995.
- SENNA, A. M. **GÉIS DE ACETATO DE CELULOSE RETICULADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS Cu⁺²**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- SENNA, A. M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Synthesis and characterization of hydrogels from cellulose acetate by esterification crosslinking with EDTA dianhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 260–268, 2014.

- SENNA, A. M.; NOVAK, K. M.; BOTARO, V. R. Hidrogéis De Acetato De Celulose Reticulados : Síntese ,. p. 2–5, [s.d.].
- SHAVIT, U. et al. Release characteristics of a new controlled release fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 43, n. 2–3, p. 131–138, 1997.
- SINGH, B.; CHAUHAN, N. Modification of psyllium polysaccharides for use in oral insulin delivery. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 928–935, 2009.
- SINGH, B.; SINGH, K. **Microbial degradation of herbicides** **Critical Reviews in Microbiology** Taylor and Francis Ltd, , 2016.
- SOUSA, G. P. DE. **Síntese de hidrogel de acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.
- SUN, J. X. et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 2, p. 331–339, 2004.
- SUPARE, K.; MAHANWAR, P. Starch-Chitosan Hydrogels for the Controlled-Release of Herbicide in Agricultural Applications: A Study on the Effect of the Concentration of Raw Materials and Crosslinkers. **Journal of Polymers and the Environment**, n. 0123456789, 2022.
- SUR, G. S. et al. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 24, p. 9783–9789, 2001.
- TAVARES, K. M. et al. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1164–1168, 2012.
- TRILOKESH, C.; UPPULURI, K. B. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2019.
- VÍCTOR DE ALVARENGA, O. **Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose reticulados com dianidrido piromelítico e dianidrido do ácido 3,3',4,4'benzofenona tetracarboxílico**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.
- VIEIRA, A. C. M. **HIDROGÉIS SUPERABSORVENTES DE BIOMASSA DO CERRADO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2015.
- VINATIER, C. et al. An injectable cellulose-based hydrogel for the transfer of autologous nasal chondrocytes in articular cartilage defects. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, n. 4, p. 1259–1267, 2009.

- VINÍCIUS, L.; GURGEL, A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar como anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II).** [s.l.] Universidade Federal do Ouro Preto, [s.d.].
- WANG, J. et al. of. **Carbohydrate Polymers**, p. 115470, 2019.
- XIAO, X. et al. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 607–616, 2017.
- YUSNAIDAR et al. Synthesized superabsorbent based on cellulose from rice straw for controlled-release of urea. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 1905–1913, 2017.
- ZHANG, H. et al. A facile and efficient strategy for the fabrication of porous linseed gum/cellulose superabsorbent hydrogels for water conservation. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1830–1836, 2017.
- ZHANG, Z.; ZHU, M.; ZHANG, D. A Thermogravimetric study of the characteristics of pyrolysis of cellulose isolated from selected biomass. **Applied Energy**, v. 220, n. March, p. 87–93, 2018.
- ZHOU, Z. et al. Bioresource Technology An enhanced ionic liquid-tolerant immobilized cellulase system via hydrogel microsphere for improving in situ saccharification of biomass. **Bioresource Technology**, v. 294, n. August, p. 122146, 2019.