



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DIEGO MAGALHÃES DO NASCIMENTO

**HIDROGÉIS “VERDES” REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS E NANOFIBRILAS
DE CELULOSE**

FORTALEZA

2017

DIEGO MAGALHÃES DO NASCIMENTO

**HIDROGÉIS “VERDES” REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS E NANOFIBRILAS
DE CELULOSE**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.

Coorientadora: Prof^a. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa.

FORTALEZA

2017

RESUMO

O desenvolvimento do Nordeste, principalmente da Zona Semiárida, é em parte dependente da incidência de secas, fenômeno que dificulta o aumento da produção e exportação de alimentos, limitando o crescimento econômico da região nas últimas décadas. Uma alternativa para contornar o problema da viabilidade do cultivo de diferentes culturas agrícolas em solos áridos é aumentar a disponibilidade de água e evitar o desperdício de insumos agrícolas. Nesse sentido, a produção de hidrogéis reforçados com nanocelulose em diferentes matrizes para aplicação como sistemas de liberação de nutrientes é descrito. Inicialmente, nanoestruturas de celulose foram extraídas de fibras de linter e coco. Os hidrogéis nanocompósitos foram obtidos a partir da combinação das nanocargas pelas seguintes rotas distintas: i) reforço mecânico em matriz de gelatina; ii) modificação química das nanocargas e copolimerização com *N,N'*-dimetilacrilamida e iii) formação de uma estrutura de dupla membrana com alginato de sódio. Os hidrogéis foram usados para regular a liberação de água e fertilizantes. Todos os hidrogéis serão submetidos à Análise de Ciclo de Vida objetivando avaliar o impacto ambiental da sua produção. As etapas já concluídas do estudo foram: planejamento fatorial completo em dois níveis para avaliar o impacto de variáveis significativas e determinar a condição ótima de pré-tratamento (explosão a vapor e organossolve) para a fibra de coco, composição química, morfológica e espectroscópica das fibras, caracterização estrutural dos nanocristais de celulose sem modificação e com modificação química de superfície e avaliação do intumescimento dos hidrogéis. Os hidrogéis de gelatina reforçados com nanocristais de celulose apresentaram estrutura porosa, absorção de água maior que 10 vezes a sua massa seca e maior resistência que o hidrogel sem reforço. Os hidrogéis com estrutura dupla membrana apresentaram uma absorção de água inferior aos hidrogéis contendo apenas uma rede polimérica.

Palavras-chave: hidrogel, nanocelulose, fibras de linter, fibras de coco, liberação controlada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema representativo da parece celular das plantas. _____	5
Figura 2 Dímero da celulose. _____	7
Figura 3 Representação das ligações hidrogênio intra e intermoleculares das cadeias de celulose. _____	8
Figura 4 Representação esquemática das hemiceluloses. _____	9
Figura 5 (a) álcool p-cumarílico (H) (b) álcool coniferílico (G) e (c) álcool sinapílico (S). _____	10
Figura 6 (a) Nanocristais de celulose e (b) celulose microfibrilada. _____	12
Figura 7 Evolução do número de publicações relacionadas com o assunto nanocelulose (dados retirados do sistema ISI Web of Knowledge). _____	12
Figura 8 Representação da hidrólise da celulose com H_2SO_4 . _____	13
Figura 9 Representação da carboxilação da celulose com reagente TEMPO. _____	14
Figura 10 Esquema de intumescimento de hidrogéis. _____	15
Figura 11 Esquema de interação entre as cadeias dos hidrogéis (a) físicos e (b) químicos. _____	17
Figura 12 Esquema ilustrando a formação de um hidrogel nanocompósito com nanocristais de celulose. _____	17
Figura 13 Esquema ilustrando o perfil de liberação controlada e aplicações pontuais. _____	19
Figura 14 Fluxograma geral do projeto. _____	23
Figura 15 Fluxograma da extração dos nanocristais de celulose da fibra de línter. _____	24
Figura 16 Fluxograma da extração da celulose nanofibrilada da fibra de coco. _____	25
Figura 17 Esquema simplificado da reação de graftização da celulose com o grupo alilamina. _____	28
Figura 18 Ilustração do processo de preparação do hidrogel de dupla membrana. _____	30
Figura 19 Aspecto físico da fibra de línter após o branqueamento. _____	37
Figura 20 Microscopia eletrônica de varredura das fibras (a) moída e (b) branqueada. _____	38
Figura 21 Espectros de infravermelho para a fibra de línter, FLB, NCC, NCC_TEMPO e NCC_A. _____	39
Figura 22 Microscopia eletrônica de força atômica das amostras: (a) NCC e (b) NCC_A. _____	40

Figura 23 Superfície de resposta para a variável e diagrama de Pareto para a variável dependente tamanho de poros < 198 nm. _____	42
Figura 24 Superfície de resposta para a variável e diagrama de Pareto para a variável dependente teor de lignina residual. _____	43
Figura 25 Mudança no volume do hidrogel de gelatina reforçado com 10% de NCC. _____	44
Figura 26 (a) Grau de intumescimento e (b) equilíbrio de intumescimento. _____	44
Figura 27 (a) Curvas de tensão-deformação e (b) resistência à compressão para os hidrogéis nanocompósitos. _____	46
Figura 28 Hidrogel de dupla membrana. _____	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Planejamento fatorial 2 ² para o pré-tratamento por explosão a vapor. ____	26
Tabela 2 Planejamento fatorial 2 ² para o pré-tratamento por organossolve. _____	27
Tabela 3 Formulação dos hidrogéis nanocompósitos de gelatina. _____	29
Tabela 4 Formulação dos hidrogéis nanocompósitos de N,N'-Dimetilacrilamida. ____	30
Tabela 5 Composição química das fibras de línter moída e branqueada. _____	37
Tabela 6 Grau de oxidação, grupos carboxílicos e porcentagens de reação. _____	39
Tabela 7 Comprimento (L), diâmetro (d) e razão de aspecto da NCC e NCC_A. ____	41
Tabela 8 Resultados de rendimento da explosão a vapor e tamanho de poros < 198 nm de acordo com o planejamento experimental descrito no item 4.3.1.1. _____	42
Tabela 9 Resultados de rendimento da explosão a vapor e tamanho de poros < 198 nm de acordo com o planejamento experimental descrito no item 4.3.1.2. _____	43
Tabela 10 Módulo elástico (E _{30%}), tensão máxima de compressão (σ_{max}) e deformação (%). _____	46

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%m: porcentagem em massa

%mol: porcentagem em mols

ϵ : deformação

DSC: calorimetria exploratória diferencial

E: módulo de Young

FTIR: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

G': módulo de armazenamento

G'': módulo de perda

L/d: relação comprimento por diâmetro ou razão de aspecto

m: massa

MEV: microscopia eletrônica de varredura

OH: hidroxila

PVA: poli(vinil álcool)

T: temperatura

T_c: temperatura de cristalização

T_d: temperatura de degradação

T_g: temperatura de transição vítrea

TGA: análise termogravimétrica

T_m: temperatura de fusão

T_{onset}: temperatura de início da degradação

VEL: viscoelasticidade linear

Φ : fração volumétrica

SUMÁRIO -> Olhar TESE TAMIRES NOSSA

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 BIOMASSA	3
2.1.1 FIBRA DE LÍNTER DO ALGODÃO	3
2.1.2 FIBRA DE COCO	4
2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS VEGETAIS	5
2.3.1 CELULOSE	7
2.3.2 HEMICELULOSE	9
2.3.3 LIGNINA	10
2.4 NANOCELULOSE	11
2.5 HIDROGÉIS	15
2.5.1 APLICAÇÃO DE HIDROGÉIS NA AGRICULTURA	19
2.6 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA	20
3 OBJETIVOS	22
3.1 OBJETIVO GERAL	22
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4 METODOLOGIA	23
4.1 MATÉRIA-PRIMA	23
4.2 FIBRA DE LÍNTER DE ALGODÃO	24
4.2.1 EXTRAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DA FIBRA DE LÍNTER	24
4.3 FIBRA DE COCO	25
4.3.1 PRÉ-TRATAMENTO DA FIBRA DE COCO	26
4.3.1.1 Explosão a vapor	26
4.3.1.2 Organossolve	26
4.3.2 EXTRAÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA	27
4.4 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA NANOCELULOSE	28
4.5 PREPARAÇÃO DOS HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS	28
4.5.1 HIDROGEL NANOCOMPÓSITO COM MATRIZ DE GELATINA	28
4.5.2 HIDROGEL NANOCOMPÓSITO COM MATRIZ DE <i>N,N'</i> -DIMETILACRILAMIDA	29
4.6 PRODUÇÃO DOS HIDROGÉIS DE DUPLA MEMBRANA	30
4.7 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICOS	30
4.7.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CELULOSE E HEMICELULOSE	30
4.7.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA	31
4.7.3 DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS POR CLAE	31
4.8 ANÁLISE DAS FIBRAS DE COCO POR TERMOPOROMETRIA COM DSC	32
4.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	32
4.10 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	33

4.11 ANÁLISE POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)	33
4.12 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	33
4.13 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	33
4.14 CONDUTIMETRIA	33
4.15 GRAU DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (Q)	34
4.16 ANÁLISE DE RETENÇÃO DE ÁGUA	35
4.17 ANÁLISE DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FERTILIZANTES	35
4.18 PROPRIEDADES MECÂNICAS	35
4.19 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL	35
5 RESULTADOS	37
5.1 EXTRAÇÃO E OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DE LÍNTER.	37
5.2 EXTRAÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA DA FIBRA DE COCO	41
5.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DA FIBRA DE COCO	41
5.3 HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE GELATINA	44
6 RESULTADOS ESPERADOS	48
7 CONCLUSÕES	49
CRONOGRAMA	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma área multidisciplinar que abrange o interesse de diferentes setores, devido a suas implicações na melhoria de diversos produtos e processos. A sua aplicação pode impactar positivamente diversas áreas estratégicas para o Brasil, tais como: indústria têxtil, farmacêutica e agroindústria. Entre as inúmeras possibilidades do uso da nanotecnologia no agronegócio, destaca-se a obtenção de sistemas para melhor uso da água e liberação controlada de pesticidas, herbicidas e fertilizantes, dentre outras substâncias.

Hidrogéis são materiais que possuem a habilidade de absorver água sem se dissolver KIM *et al.* (2014). Na agricultura, o seu uso representa avanços nos sistemas de irrigação e gestão de recursos, reduzindo o desperdício de água e possibilitando a liberação controlada de agroquímicos (EKEBAFE; OGBEIFUN; OKIEMEN, 2011). Os hidrogéis são particularmente importantes para regiões semiáridas, em razão da elevada escassez hídrica e da forte lixiviação dos solos.

A principal vantagem da liberação controlada de insumos agrícolas é manter a disponibilidade do princípio ativo em uma faixa de máxima eficiência, ou seja, abaixo da concentração poluente e acima da concentração ineficaz (AOUADA, F. A., 2009). Outra vantagem é o uso de uma única dosagem durante um longo período de tempo, reduzindo a exposição durante o manuseio e os custos operacionais da aplicação de agrotóxicos e fertilizantes.

Atualmente, existe uma grande variedade de materiais poliméricos utilizados para produção de hidrogéis. Os polímeros sintéticos, além de sua origem fóssil, apresentam baixa biodegradabilidade, podendo gerar resíduos no solo e provocar a salinização do meio (MENDONÇA *et al.*, 2013). Devido a isso, tem crescido o interesse no uso de polímeros naturais, como polissacarídeos ou proteínas, para obtenção de hidrogéis (SHARMA, K. *et al.*, 2015).

Dentre os polissacarídeos, a celulose se destaca devido à sua disponibilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, renovabilidade e uso como nanomaterial. Segundo Kono e Fujita (2012), hidrogéis nanocelulósicos apresentam grande vocação para aplicações na engenharia de tecidos e na irrigação de culturas agrícolas. Neste contexto, a nanocelulose pode ser usada para a obtenção de hidrogéis com grande

capacidade de armazenamento de água e elevada resistência mecânica (SAARIKOSKI; RISSANEN; SEPPÄLÄ, 2015).

O Brasil possui uma grande biodiversidade vegetal que pode ser explorada para diversos fins tecnológicos. Em especial, os resíduos agroindustriais, como as fibras de linter e de coco, são um importante ponto de partida para o desenvolvimento de novos produtos. A cultura de algodão está fortemente atrelada à indústria têxtil e tem sido apontada como uma alternativa para a produção de biodiesel. Entretanto, a separação das fibras do caroço de algodão deixa como resíduo uma grande quantidade de fibras curtas, denominadas linter. Outro resíduo agroindustrial abundante são as fibras das cascas de coco verde. Em virtude do consumo da água de coco, as cascas são descartadas e contribuem para a redução da vida útil dos aterros sanitários. O uso destas fibras vegetais para a obtenção de hidrogéis nanocelulósicos pode ser uma alternativa para contornar esses problemas.

O presente trabalho visa desenvolver novas rotas de obtenção de hidrogéis reforçados com nanocelulose, abrindo espaço para aplicações científicas e tecnológicas voltadas a sistemas de armazenamento de água e liberação de nutrientes agrícolas. Um dos avanços propostos consiste na incorporação de processos mais eficientes e de menor impacto ambiental. O esforço de PD&I conta com a supervisão do Prof. Dr. Alain Dufresne (*International School of Paper, Print Media and Biomaterials - Grenoble Institute of Technology, França*), liderança internacional na área. A colaboração com o Prof. Dr. Alain Dufresne se dá no âmbito do projeto 405766/2013-0 **“Nanocelulose: Avanços tecnológicos e aplicações”** (Edital MEC/MCTI/CAPES/CNPq/FAPs Nº 71/2013). Essa proposta também é parcialmente financiada pelo projeto Pronex intitulado: Biomassa regional como fonte de macromoléculas para o desenvolvimento de produtos inovadores - EDITAL PRONEX 02/2015. No âmbito dessa colaboração, parte do presente projeto de doutorado foi realizado na França, no período de abril de 2016 a abril de 2017.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

O aquecimento global e as mudanças climáticas têm impulsionado a busca por processos e produtos voltados para a redução do uso de combustíveis e materiais não renováveis, em especial, derivados do petróleo. Apesar dos avanços tecnológicos recentes o petróleo ainda domina o mercado de combustíveis e de produção de solventes e polímeros pela indústria química (AGARWAL *et al.*, 2017). A substituição gradual do petróleo no setor industrial por matéria orgânica de origem animal ou vegetal (biomassa) como combustível e para produção de substâncias químicas é um passo crucial para a redução da emissão de gases do efeito estufa (GEE) (SAYGIN *et al.*, 2014). Dentro desta perspectiva, o uso das fibras vegetais como biomassa para suprir as demandas industriais tem ganhado notoriedade devido à sua disponibilidade, custo, biodegradabilidade e caráter renovável (ABDUL KHALIL *et al.*, 2015; JONOOBI *et al.*, 2015; RAVINDRAN; JAISWAL, 2016).

Somente no Brasil, estima-se que foram produzidos cerca de 186.10⁶ t de bagaço de cana na safra de 2014/2015 (BAËTA *et al.*, 2016). Considerando outros subprodutos de colheita, ou de processamento de culturas, como o arroz, milho, trigo, soja, dendê, coco, algodão e etc., o Brasil possui uma posição de destaque quanto à disponibilidade e logística necessárias para o uso destes materiais na fabricação de **produtos “verdes”, inovadores e de alto valor agregado.**

Em particular, o presente trabalho usa subprodutos das cadeias produtivas de algodão e coco verde. A produção de biodiesel de algodão para atender a atual legislação e o crescimento no mercado de água de coco no Brasil tendem a aumentar a geração de resíduos, o que motivou o interesse no uso dessas fibras como fontes primárias para a extração da nanocelulose.

2.1.1 Fibra de línter do algodão

O Brasil é o quinto maior produtor mundial de algodão e o quarto em exportação, com uma área plantada de 960 mil hectares, produção anual de 1,3 milhões de toneladas e uma exportação anual de 939 mil toneladas (safra 2015/2016) (US DEPARTMENT OF AGRICULTURE, 2017).

A indústria têxtil está interessada principalmente nas fibras de algodão, que são separadas manualmente ou através de máquinas especializadas no descaroçamento do algodão. Após a separação das fibras, as sementes são processadas para a obtenção do óleo de algodão, restando apenas uma fina camada de fibras curtas aderidas à semente, essas fibras são denominadas línter. O processamento das sementes fornece em média 4 a 8% de fibras de línter (ARAÚJO; SILVA, C. A.; FREIRE, 2006). Segundo Costa (2013), somente na safra 2012/2013 foi estimada uma geração média de 265.10^3 t de fibras de línter no Brasil.

2.1.2 Fibra de coco

Indonésia, Filipinas e Índia são responsáveis por aproximadamente 90% da produção de coco verde no planeta. Até 2010 o Brasil ocupava a posição de maior produtor. Atualmente, somos o quarto maior produtor, com uma produção anual aproximada de 1,7 milhões de toneladas em 2016, em uma área colhida de aproximadamente 246 mil hectares de coqueiros (IBGE, 2017).

O uso de tecnologias de processamento e conservação da água de coco têm motivado o aparecimento de indústrias voltadas ao mercado de fornecimento de água de coco envasada. Entretanto, estima-se que a água de coco vendida de maneira informal corresponda ainda a 80% do volume consumido no país (CUNHA, 2011). De modo geral, ambos os segmentos acabam contribuindo para a disposição das cascas de coco verde (responsáveis por 80-85% do peso total do fruto), sobrecarregando os aterros sanitários. Considerando que cada coco tem entre 80 e 85% de cascas, e admitindo-se que 7,5% dessas correspondem ao peso das fibras, estima-se a geração anual de 1,2 mil toneladas de fibras de coco somente em 2016 (ARAÚJO JÚNIOR, 2014). Segundo Rosa *et al.* (2010), o aproveitamento da fibra de coco como alternativa para novas aplicações industriais pode diminuir o volume e o peso transportados para os aterros e, conseqüentemente, reduzir custos de transporte, bem como agregar valor à cadeia produtiva do coco verde. Com isso em mente, a EMBRAPA produziu a tecnologia de separação mecânica das cascas das fibras, diminuindo os custos dessa etapa e viabilizando a oferta desses subprodutos para a geração de um novo nicho industrial (MATTOS *et al.*, 2011).

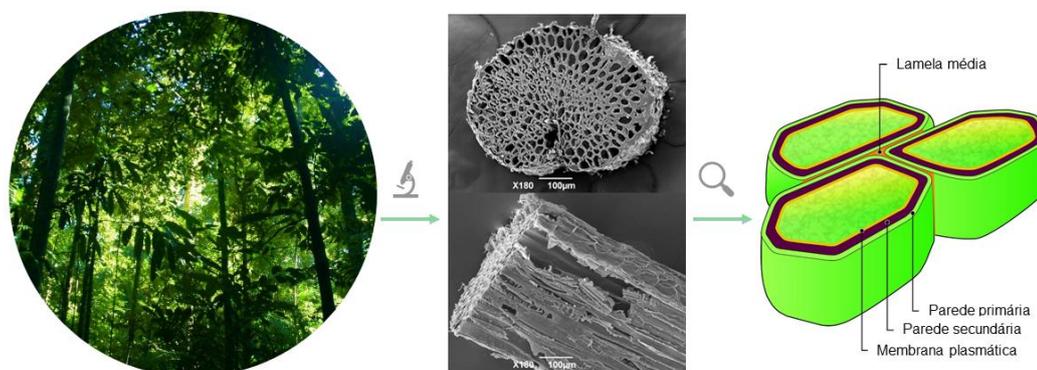
As aplicações mais conhecidas para as fibras incluem: substrato agrícola para o cultivo de plantas envasadas, manta geotêxtil para recuperação de superfícies

sujeitas à erosão, cobertura morta para revitalização do solo, briquetes tipo “carvão ecológico” para substituição do carvão da madeira e agente de reforço em materiais compósitos (MATTOS *et al.*, 2011; MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2012). Dentre as aplicações de maior interesse tecnológico, destacam-se: suporte para imobilização de enzimas lactase para tratamento de efluentes da indústria têxtil (CRISTÓVÃO *et al.*, 2011), produção de etanol (RUIZ; SILVINO; AVELINO, 2016) e obtenção de nanocelulose e lignina (NASCIMENTO, D. M. *et al.*, 2016; ROSA, M.F. *et al.*, 2010).

2.2 Composição Química das fibras vegetais

A composição química das fibras vegetais, em base seca, é normalmente descrita em função do percentual dos componentes majoritários: celulose, lignina e hemiceluloses. Esses macrocomponentes se encontram depositados na parede celular, que por sua vez é formada por várias camadas, nomeadamente lamela média, parede primária e parede secundária externa (S1), média (S2) e interior (S3) (Figura 1). A lamela média é composta predominantemente por lignina e fica localizada entre as células. A parede primária é formada nos primeiros estágios da biossíntese da celulose e fica em contato direto com a lamela média. Em alguns casos a transição entre a lamela média e a parede primária não é nítida o suficiente e essas duas camadas são classificadas como uma única camada, denominada de lamela média composta. A parede secundária é a mais espessa e importante para as propriedades da fibra. As camadas da parede secundária se diferem no que diz respeito à sua composição química, orientação das fibras de celulose e espessura. (RAFSANJANI *et al.*, 2014).

Figura 1 Esquema representativo da parede celular das plantas.



Fonte: adaptado de Hidalgo-Reyes *et al.* (2015) e <www.public.ornl.gov>.

As fibras lignocelulósicas têm sido exploradas extensivamente em pesquisas voltadas à produção de polímeros e energia (KOUTINAS *et al.*, 2014). Devido à sua composição química variável, as fibras podem ser utilizadas no contexto de biorrefinaria, ou seja, o uso de processos de fracionamento dos seus componentes ou de compostos com menor massa molar, como os monossacarídeos. Segundo Anwar, Gulfraz e Irshad (2014), os materiais lignocelulósicos são a fonte mais abundante de carboidratos da natureza, se destacando também como matérias-primas de grande interesse industrial. Entretanto, o principal obstáculo do aproveitamento destes materiais é a escolha do método de fracionamento adequado e seletivo para a obtenção de frações mais homogêneas. Os métodos de fracionamento, conhecidos como pré-tratamento, podem ser classificados como físicos, químicos e físico-químicos. Apesar dos pré-tratamentos biológicos também serem utilizados, em geral, estes métodos são menos eficazes e mais caros do que os anteriormente citados, sendo, portanto, pouco utilizados.

Os pré-tratamentos físicos são responsáveis pela separação de materiais estranhos (cascas, semente, areia, etc.) e alterações físicas nas fibras, sem alterar significativamente a sua composição química. Alguns exemplos são: moagem, trituração, corte e compressão.

Os pré-tratamentos químicos incluem o uso de uma gama de reagentes e condições. Esses pré-tratamentos podem ser classificados como: ácidos, básicos e organossolve. O pré-tratamento ácido é o mais utilizado e envolve basicamente duas condições: ácidos concentrados e temperaturas baixas para a hidrólise da celulose e hemiceluloses e ácidos diluídos e temperaturas elevadas para a hidrólise seletiva das hemiceluloses (SINGH *et al.*, 2014). Os processos básicos ou alcalinos removem a lignina e, em menor quantidade, as hemiceluloses, podendo também remover parte da celulose. A lignina removida neste processo pode ser recuperada, sendo caracterizada por apresentar um alto grau de impurezas (açúcares) e a necessidade de etapas posteriores de purificação com solução dioxano/ácido clorídrico (HCl) (SINGH *et al.*, 2014). Os processos organossolve incluem uma gama de combinações de reagentes orgânicos misturados com a água na presença de catalisadores ácidos ou básicos. Esse pré-tratamento apresenta vantagens ambientais e econômicas, devido à reciclagem dos solventes e fácil recuperação das hemiceluloses e da lignina (SINGH *et al.*, 2014). As hemiceluloses são removidas via hidrólise das ligações

glicosídicas, enquanto a remoção da lignina acontece via quebra de ligações α -O-4 e β -O-4.

Os processos físico-químicos são processos hidrotérmicos, onde se destacam a auto-hidrólise e a explosão a vapor. A auto-hidrólise é realizada em altas temperaturas na presença somente de água como solvente. Já na explosão a vapor, ocorre a formação de vapor de água a elevadas temperaturas e pressões, acompanhada de uma descompressão rápida. Essa descompressão faz com que a parede celular sofra uma explosão, provocando a remoção da fração hemicelulósica e migração da lignina nas microfibrilas de celulose. Na explosão a vapor, o efeito da descompressão se soma à hidrólise de ligações glicosídicas e grupos acetila presentes nas hemiceluloses. Os processos físico-químicos levam à separação das hemiceluloses no hidrolisado com uma baixa formação de inibidores aos processos enzimáticos de produção de etanol (CHANDRA *et al.*, 2016).

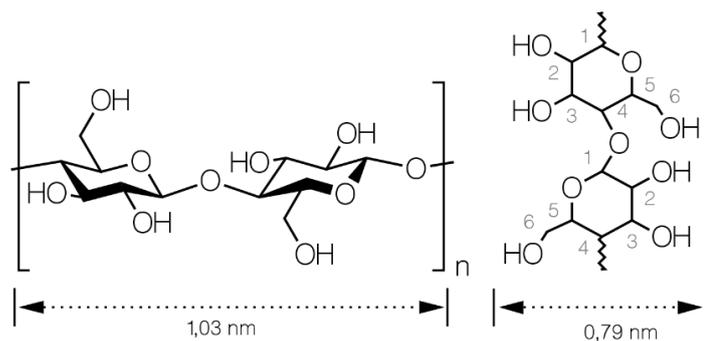
A escolha do pré-tratamento ou combinação destes deve obedecer aos seguintes requisitos: melhorar a acessibilidade e evitar a degradação das cadeias de celulose, evitar a produção de inibidores de enzimas hidrolíticas e microrganismos de fermentação, evitar a moagem do material sempre que possível, utilizar reagentes baratos e fáceis de manusear, minimizar a geração de resíduos e/ou facilitar o seu tratamento (ZHANG, K.; PEI; WANG, D., 2016).

2.3.1 Celulose

A celulose é um componente da parede celular e o polissacarídeo mais abundante do planeta. A celulose é constituída por unidades de β -D-gluco-hexapiranosil-(1 \rightarrow 4)-beta-D-gluco-hexapiranosose (celobiose, C₁₂H₂₂O₁₁), formadas pela ligação glicosídica β (1 \rightarrow 4) entre duas moléculas de β -D-gluco-piranosose (C₆H₁₂O₆) em conformação de cadeira ⁴C₁ (Figura 2).

O grau de polimerização da celulose é de aproximadamente 10.000, correspondendo a uma massa molar de 3,2.10⁶ g.mol⁻¹ (JOHN; THOMAS, S., 2008). Esse valor representa uma média do grau de polimerização em cada camada da parede celular. De modo geral, as propriedades da celulose dependem de diferentes fatores envolvidos no mecanismo de síntese pela planta.

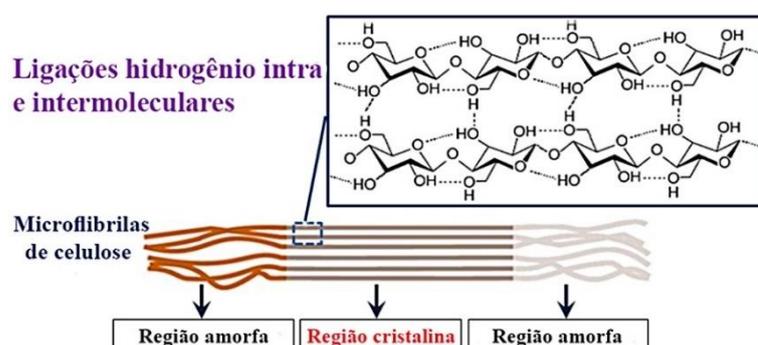
Figura 2 Dímero da celulose.



Fonte: o autor

A formação da celulose é um processo complexo que envolve a ação de diferentes enzimas, com função de especialização e regulação da expressão genética, presas à membrana citoplasmática (FESTUCCI-BUSELLI; OTONI; JOSHI, 2007). Durante a síntese natural da celulose, ocorre o prolongamento das cadeias de celulose e a formação de cristais intercalados com frações amorfas. A formação dessa estrutura supramolecular é resultante da forte tendência dos grupos hidroxila (-OH) das unidades de anidroglicose em formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Esse arranjo é responsável pela rigidez e formação das microfibrilas (ou fibrilas) de celulose, que apresentam regiões cristalinas alternadas com regiões amorfas (Figura 3) (KLEMM *et al.*, 1998).

Figura 3 Representação das ligações hidrogênio intra e intermoleculares das cadeias de celulose.



Fonte: adaptado de WU *et al.* (2012).

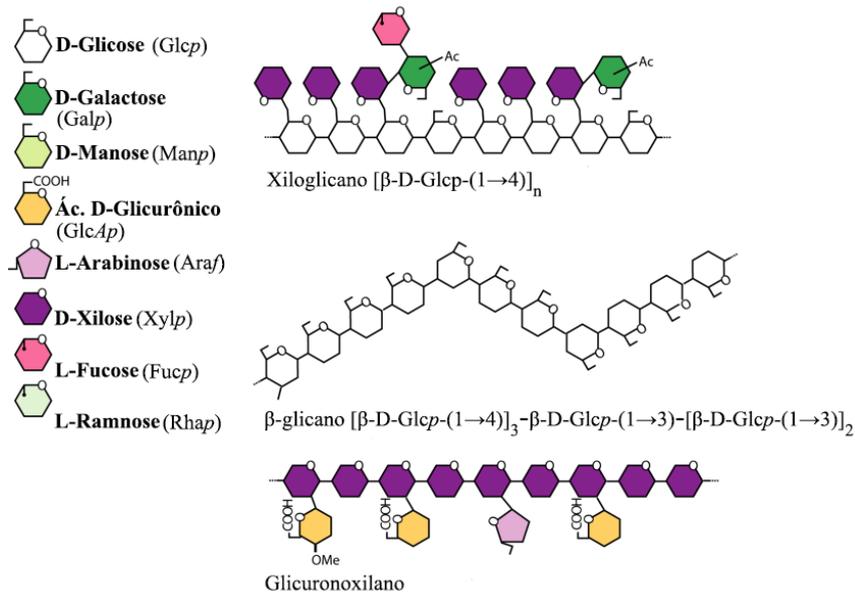
A forma cristalina mais comum da celulose é denominada de celulose nativa ou celulose I, que apresenta célula unitária triclinica e monoclinica, denominadas celulose I α e I β , respectivamente. A celulose possui outras formas cristalinas (polimorfismos), nomeadamente celulose II, III e IV, que se diferenciam da celulose I por apresentarem alterações das dimensões dos eixos "a" e "b" e dos ângulos entre eles (γ), preservando apenas o valor do eixo "c" (1,03 nm) ao longo de dois resíduos de glicose (KLEMM *et al.*, 1998).

As ligações de hidrogênio da celulose também são responsáveis pela solubilidade e propriedades mecânicas. A celulose possui uma baixa solubilidade em soluções aquosas. Entretanto, a adição de cargas negativas pode aumentar a sua solubilidade devido ao efeito de intumescimento ou inchaço das microfibrilas (NOTLEY, 2009). Esse efeito promove a separação das cadeias de celulose, o que diminui a influência das ligações de hidrogênio na estrutura supramolecular. As propriedades mecânicas da celulose podem ser interpretadas como um sinergismo entre as ligações de hidrogênio e as ligações covalentes (ALTANER *et al.*, 2014). Segundo Altaner (2014), durante a aplicação do esforço mecânico, ocorre o alinhamento das cadeias de celulose. Como consequência, a ligação de hidrogênio entre o O(3)H-O5 sofre um aumento de extensão, enquanto, a distância entre a ligação de hidrogênio envolvendo o O(6)H – O(2)H é preservada, devido à rotação do C5-C6. Esse efeito sugere que a ligação glicosídica pode se deformar ligeiramente, cancelando a compressão da ligação de hidrogênio entre o O(6)H-O(2)H, e preservar a rigidez da cadeia de celulose.

2.3.2 Hemicelulose

O termo hemiceluloses é usado para designar heteropolissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose na parede celular. As hemiceluloses não possuem uma constituição química definida, mas representam uma variedade de polissacarídeos formados pela combinação de diferentes açúcares (Figura 4). Estes estão associadas em misturas complexas unidas por diferentes tipos de ligações glicosídicas [α ou β ligações (1→3), (1→4) e (1→6)], resultando em cadeias poliméricas menores que a celulose, com estrutura ramificada e amorfa.

Figura 4 Representação esquemática das hemiceluloses.



Fonte: adaptado de Scheller e Ulvskov (2010).

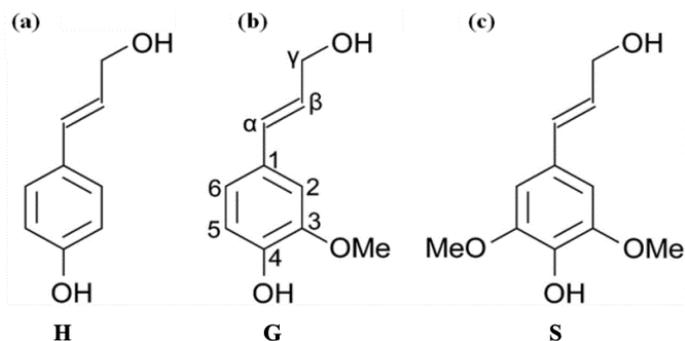
As hemiceluloses fazem parte da estrutura da parede celular, sendo responsáveis pela interligação entre a celulose e a lignina via ligações de hidrogênio e ligações covalentes, respectivamente. As hemiceluloses possuem funções variadas na parede celular das plantas, tais como: mecanismo de defesa, reserva de carbono, sustentação e transporte de nutrientes e água.

2.3.3 Lignina

A lignina é o segundo polímero mais abundante no reino vegetal, desempenhando na parede vegetal a função de transporte interno de água e nutrientes através do sistema vascular e proteção contra a invasão de micro-organismos (SJÖSTRÖM, 1981).

Sua estrutura química depende da espécie vegetal, localização geográfica, idade da planta, estação do ano, etc. Devido à complexidade estrutural das ligninas, sua arquitetura molecular não é conhecida. Entretanto, sabe-se que as mesmas são formadas pela polimerização do álcool *p*-cumarílico (4-(3-Hidroxi-prop-1-enil) fenol, **H**), álcool coniferílico (4-(3-Hidroxi-prop-1-enil)-2-metoxifenol, **G**) e álcool sinapílico (4-(3-Hidroxi-prop-1-enil)-2,6-dimetoxifenol, **S**). Estas unidades monoméricas estão unidas por ligações cruzadas -C-C- e -C-O-C- formando uma estrutura tridimensional (SJÖSTRÖM, 1981) (Figura 5).

Figura 5 (a) álcool *p*-cumarílico (H) (b) álcool coniferílico (G) e (c) álcool sinapílico (S).



Fonte: Van Parijs *et al.* (2010).

A espécie vegetal de origem e a ocorrência relativa de unidades **S**, **G**, e **H** são usadas para classificar a lignina. Madeiras de resinosas são constituídas principalmente por unidades **G** (denominada lignina tipo **G**), enquanto que madeira de folhosas são constituídas por unidades **G** e **S** (denominada lignina tipo **G-S**). A principal diferença entre essas duas estruturas da lignina é a sua reatividade, a do tipo **S** é mais reativa do que as estruturas do tipo **G** (FENGEL; WEGENER, 1989).

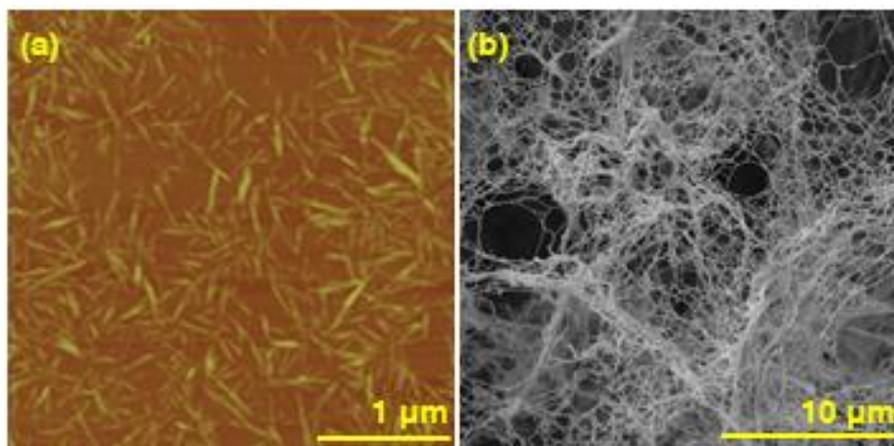
2.4 Nanocelulose

A dependência das propriedades de determinados materiais com o tamanho foi a fagulha inicial para a criação de um novo nicho científico e tecnológico, denominado nanotecnologia. Materiais quimicamente semelhantes podem apresentar comportamento completamente distinto apenas pela redução de sua escala. Quando a escala é alterada para dimensões próximas de 10^{-9} m ocorre um aumento da área superficial das partículas e o material passa a ter comportamento mais próximo possível de um átomo ou molécula isolada (MULVANEY, 2015).

O termo nanocelulose se refere a uma família de nanomateriais oriundos da celulose que possuem características diferente em relação às fibras vegetais convencionais. A sua nomenclatura é bastante confusa e uma diversidade de termos são utilizados para se referir à nanocelulose. Entretanto, a *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI) tem dado sinais de que pretende padronizar a terminologia por meio de uma norma técnica para nanomateriais (TAPPI WI 3021: *Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterials*) (DUFRESNE, 2017). No presente trabalho, foram adotados os termos que deverão ser utilizados a partir da publicação da norma TAPPI WI 3021: nanocristais de celulose (NCC) e celulose nanofibrilada (CNF). NCC são domínios cristalinos isolados da celulose sob a forma de fragmentos agulhados com diâmetro entre 3 e 10 nm e comprimento entre

100 e 500 nm (Figura 6a). A CNF, também denominada como celulose microfibrilada, é constituída por fibrilas separadas das microfibrilas com diâmetro entre 5 e 30 nm e comprimento na ordem de grandeza de micrômetros (Figura 6b).

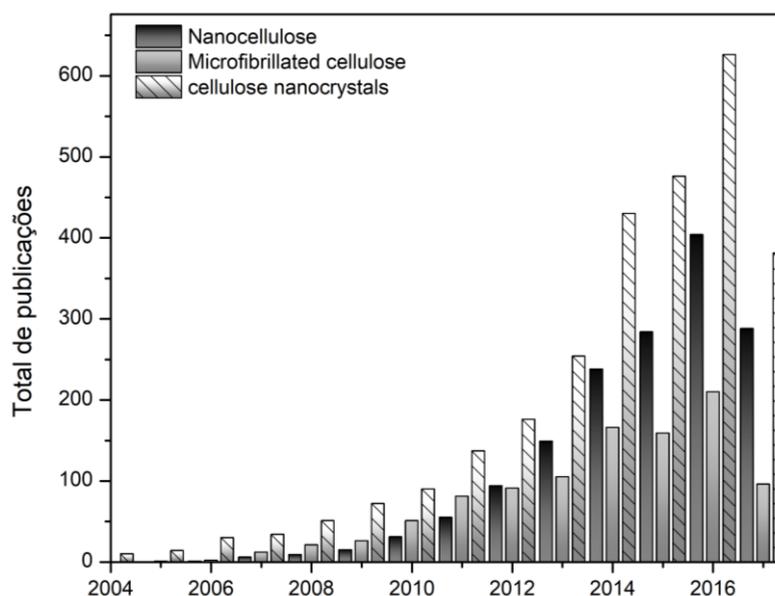
Figura 6 Microscopia (a) Nanocristais de celulose e (b) celulose nanofibrilada.



Fonte: adaptado de Male *et al.* (2012) e Tingaut, Eyholzer e Zimmerm (2011).

De acordo com o sistema ISI Web of Knowledge, o número de publicações nos últimos anos (2004-2017) acerca desses nanomateriais tem se expandido rapidamente (Figura 7).

Figura 7 Evolução do número de publicações relacionadas com o assunto nanocelulose (dados retirados do sistema ISI Web of Knowledge).



Fonte: o autor.

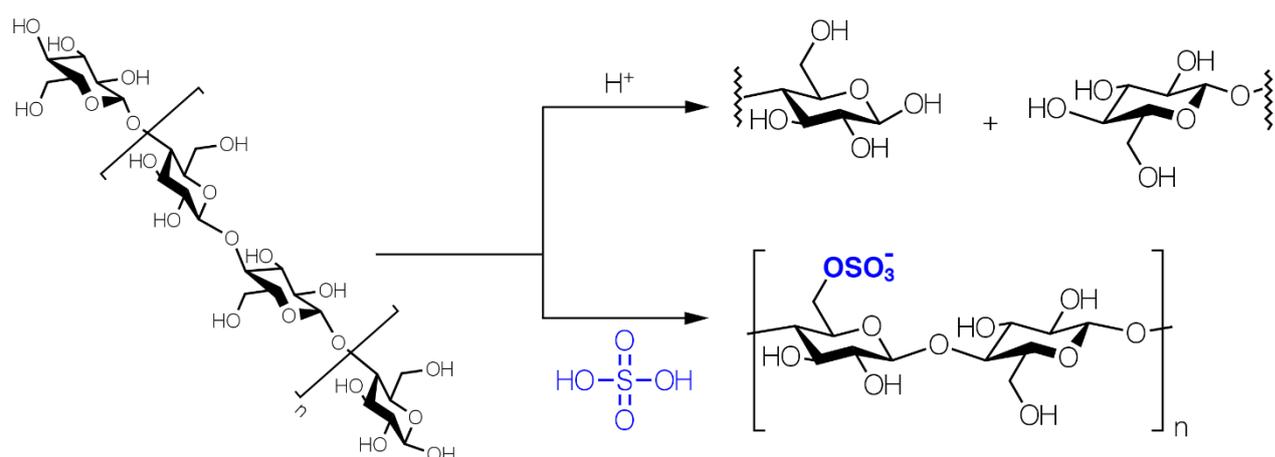
Esses dados mostram que, apesar de a primeira extração de NCC datar da década de 1940 o interesse se intensificou apenas nos últimos 10 anos. Esse

crescimento pode ser justificado em termos da demanda por materiais ambientalmente amigáveis em detrimento aos originados na indústria do petróleo.

Os principais processos de obtenção da nanocelulose são agrupados em químicos, mecânicos e combinação de ambos. Dentre os processos mais usados, destacam-se: hidrólise ácida (BONDESON; MATHEW, A.; OKSMAN, 2006); cisalhamento com Supermasscolloider (JETANI; YANO, Hiroyuki, 2011) ou VITAMIX (JIANG, F.; HSIEH, 2013); oxidação com 2,2,6,6-Tetrametil-4-hidroxi-1-oxil-piperidina (TEMPO) combinado a métodos de cisalhamento (SAITO *et al.*, 2006).

A extração dos NCC consiste na hidrólise ácida das ligações glicosídicas. Esse processo induz a separação dos domínios cristalinos e degradação da região amorfa das microfibrilas de celulose. O rendimento e o tamanho dos cristais são influenciados pelo tempo, temperatura e ácido usado. Os ácidos mais comumente empregados são: ácido sulfúrico, clorídrico, fosfórico, bromídrico, e mistura de ácidos inorgânicos e orgânicos (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Entretanto, o H_2SO_4 tem sido o ácido mais utilizado e efetivo para a obtenção dos nanocristais. O uso do H_2SO_4 favorece a formação de cristais com boa dispersibilidade e resistência à floculação em diferentes solventes. A presença de grupos aniônicos ($-SO_3^-$) nos cristais provoca uma repulsão eletrostática entre as partículas, melhorando a dispersibilidade dos nanocristais em água (Figura 8).

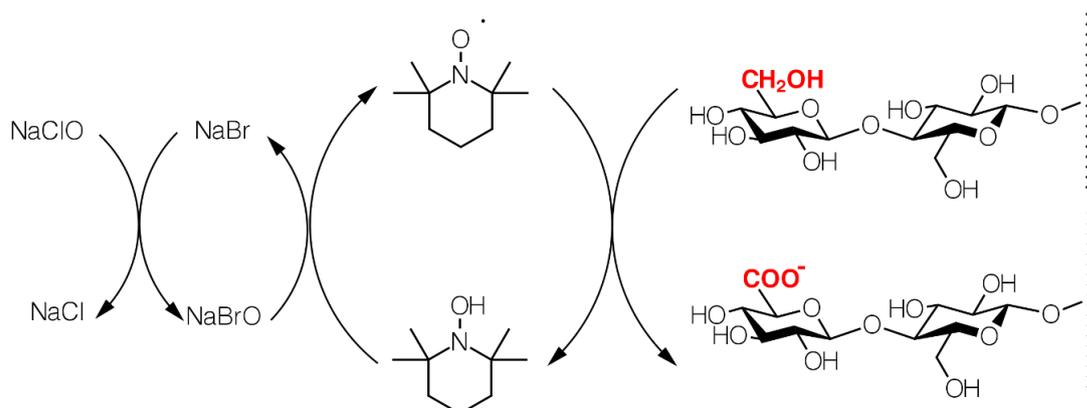
Figura 8 Representação da hidrólise da celulose com H_2SO_4 .



Fonte: o autor.

O uso do radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidine-1-oxil (TEMPO) e hipoclorito de sódio para modificação da superfície da celulose resulta em grupos carboxílicos posicionados seletivamente na posição C6 (SAITO *et al.*, 2006) (Figura 9).

Figura 9 Representação da carboxilação da celulose com reagente TEMPO.



Fonte: o autor.

Além da adição de cargas negativas na superfície da celulose, esse método converte parte das -O(6)H em grupos carboxílicos que podem ser usados para a introdução de diferentes funções através de reações de funcionalização. Diferente do método ácido utilizando ácido sulfúrico, esse processo não é acompanhado de degradação da região amorfa (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2015). Durante a oxidação utilizando TEMPO ocorre a adição de cargas negativas e separação das fibrilas que contribuem para facilitar o cisalhamento e a dispersão dos nanofibrilas. Devido à ausência de eventos de degradação, o rendimento e o comprimento das nanofibrilas são pouco influenciados pelas condições reacionais. Entretanto, o grau de oxidação e de polimerização são significativamente dependentes das condições reacionais.

Todos os métodos citados anteriormente induzem a uma maior facilidade de dispersão da nanocelulose em água, quando comparado a sua matéria-prima originária. A combinação dessa característica com a sua área superficial, módulo de elasticidade (aproximadamente 150 GPa), razão de aspecto, transparência, quantidade de grupos -OH superficiais (número de mols por diâmetro) e reforço mecânico, mesmo em baixas concentrações, contribuem para o crescimento do investimento na produção desse nanomaterial. As iniciativas de exploração comercial mais desenvolvidas até a data de avaliação desse trabalho são: CelluForce, American Process, Alberta Innovates – **Technology Futures**, **US Forest Service's Forest Products Laboratory**, Blue Goose Biorefineries, FPIInnovations, Melodea, Paperlogic, Borregaard, Innventia, Cellutech AG, Stora Enso, SAPPI, Oji Holdings Corporation (MILLER JOHN, 2014). Segundo Cowie *et al.* (2015), nanocompósitos e materiais

funcionais resultantes do esforço de P&DI com nanocelulose deve atingir um valor estimado em US\$11/kg no mercado ainda entre 2021-2025.

Considerando esse cenário de crescimento, a dependência das propriedades da nanocelulose com a fonte, disponibilidade e o baixo custo dos resíduos agroindustriais justificam serem esses materiais o ponto central de muitos estudos (HU, S. *et al.*, 2016; NASCIMENTO, D. M. *et al.*, 2014, 2016; PEREIRA *et al.*, 2014; SOUZA, N. F. *et al.*, 2015; WANG, H. *et al.*, 2015).

2.5 Hidrogéis

O termo hidrogel foi anexado à nomenclatura dos polímeros após a publicação do trabalho pioneiro de Wichterle e Lím (1960) publicado na revista *Nature* na década de 1960 intitulado “*Hydrophilic Gels for Biological Use*”. Nas duas décadas seguintes, os estudos se concentraram basicamente na síntese de novos hidrogéis e aplicações em oftalmologia e liberação de drogas. Atualmente, hidrogéis são utilizados em diversas aplicações, tais como: produtos de higiene, neve artificial, aditivo de alimentos, cicatrização de ferimentos, crescimento de células, dentre outros (AHMED, 2015).

Hidrogéis são polímeros formados por redes entrecruzadas com capacidade de reter água sem sofrer dissolução. A retenção de água é acompanhada por um intumescimento que promove uma ampliação de seu volume. À medida que a água é absorvida, as cadeias poliméricas sofrem expansão para compensar a tensão criada no interior de sua estrutura. Dessa maneira, ocorre um desbalanceamento entre a pressão osmótica, responsável por direcionar o solvente para o interior do hidrogel, e a elasticidade das cadeias. O hidrogel cessa a absorção de água quando essas duas forças contrárias atingem o equilíbrio (AOUADA, 2006). A Figura 10 exemplifica o intumescimento de uma rede polimérica hidrofílica.

Figura 10 Esquema de intumescimento de hidrogéis.



Fonte: adaptado de (IMRAN, BIN *et al.*, 2014)

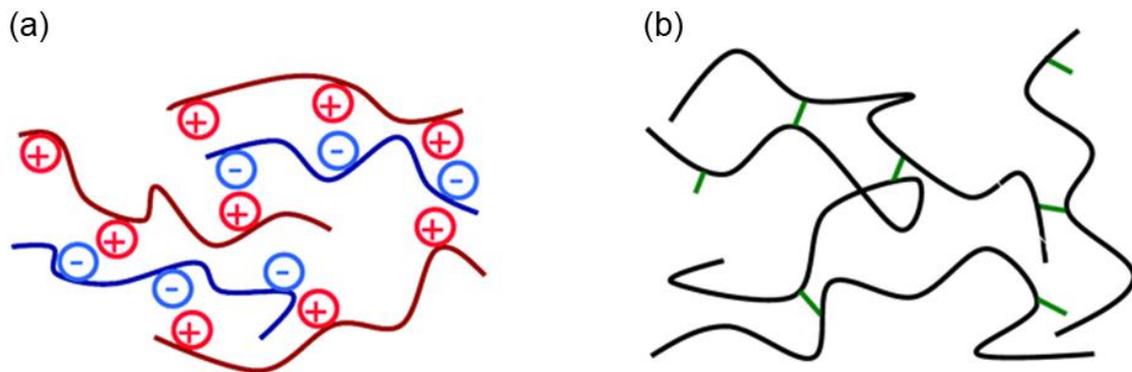
Em geral, os hidrogéis possuem em sua estrutura grupos hidrofílicos, por exemplo, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-CONH_2$, que aprisionam a água em ligações de hidrogênio e pelo entrelaçamento entre cadeias adjacentes. O processo de inchaço é ainda coordenado pela densidade de reticulação, flexibilidade da cadeia do polímero, mudanças de pH, força iônica e temperatura.

A síntese dos hidrogéis pode ser realizada por meio de reações de reticulação, nas quais um agente reticulante (monômero multifuncional) é ligado covalentemente às cadeias do polímero ou pela junção reversível das cadeias por ligações iônicas, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou entrelaçamento das cadeias (SYVERUD *et al.*, 2015) (Figura 11).

Podem ser formados a partir de polímeros sintéticos, como a poliacrilamida, poli(ácido acrílico), entre outros, ou de polímeros naturais, como celulose, quitosana e amido. Essa última classe tem sido alvo de inúmeras pesquisas, pois acrescenta biocompatibilidade e biodegradabilidade ao design dos hidrogéis (NAIR *et al.*, 2014).

A disponibilidade da celulose torna esse polissacarídeo uma alternativa promissora para a produção de hidrogéis. Hidrogéis de celulose são obtidos pela preparação direta do hidrogel a partir da celulose dissolvida em solventes específicos ou na forma de hidrogéis compósitos preparados a partir de matrizes reforçadas com celulose (CHANG; ZHANG, L., 2011). Além do reforço provocado devido à transferência de tensões matriz-carga, as nanopartículas possuem uma maior mobilidade e a habilidade de criar ligações temporárias entre suas cadeias, formando uma rede polimérica temporária, o que pode promover uma melhor resistência contra deformações (KUTVONEN *et al.*, 2012).

Figura 11 Esquema de interação entre as cadeias dos hidrogéis (a) físicos e (b) químicos.

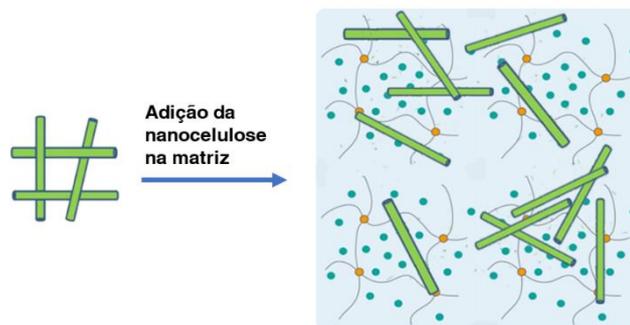


Fonte: o autor.

Compósitos são materiais constituídos de dois ou mais elementos, onde um ou mais destes componentes (cargas) são adicionados para melhorar as propriedades existentes no material não carregado (matriz). Quando a carga adicionada possui dimensões nanométricas o material resultante é chamado de nanocompósito. Outra vantagem do uso de nanocargas é a formação de uma barreira física à liberação de fármacos em hidrogéis (LIN, N. *et al.*, 2016). A Figura 12 ilustra a formação de um hidrogel nanocompósito formado pela adição de NCC.

Chinga-Carrasco e Syverud (2014) avaliaram a influência da CNF obtida por diferentes processos de oxidação (carboximetilação, carboximetilação seguida de oxidação por periodato e oxidação por periodato) em formar hidrogéis. Os autores observaram que amostras oxidadas com o periodato não geraram hidrogéis, devido à redução da quantidade de grupos $-OH$ e ausência de grupos carregados na superfície da nanocelulose. O hidrogel CNF-carboximetilado apresentou uma menor capacidade de intumescimento em meio ácido quando comparado com os meios neutro e alcalino. Nair *et al.* (2014) utilizaram a CNF reticulada com poli(metil-vinil-éter-co-ácido maléico) e poli(etileno glicol) para síntese do hidrogel. Os hidrogéis obtidos apresentaram maior estabilidade térmica, resistência à ruptura e módulo de elasticidade em relação aos hidrogéis sem a adição da nanocelulose.

Figura 12 Esquema ilustrando a formação de um hidrogel nanocompósito com nanocristais de celulose.



Fonte: o autor.

Hebeish *et al.* (2014) obtiveram um hidrogel do tipo semi-interpenetrante (semi-IPN) responsivo a pH e temperatura usando poli(*N*-isopropil acrilamida) (PNIPAAm) entrelaçado com NCC. A incorporação de 10% de NCC aumentou a estabilidade térmica e o grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) do hidrogel PNIPAAm-NCC em relação ao hidrogel sem a adição dos nanocristais. Entretanto, o aumento da quantidade de NCC levou à diminuição da Q_{eq} devido ao preenchimento dos microporos do hidrogel pelos nanocristais. O Q_{eq} do hidrogel PNIPAAm-NCC mudou de $23,6 \text{ g.g}^{-1}$ para $8,3 \text{ g.g}^{-1}$ com o aumento da temperatura de 25°C para 32°C , indicando que a adição dos NCC não eliminou o caráter termossensível do hidrogel. Tanpichai e Oskman (2016) usaram NCC como reforço em hidrogéis de Álcool polivinílico (PVA) reticulado com glutaraldeído. A incorporação de 1% de NCC aumentou a resistência a compressão de $17,5 \text{ kPa}$ para 53 kPa , um acréscimo de 303%. A presença dos NCC parece não ter afetado as propriedades térmicas e o Q_{eq} do hidrogel.

Lin *et al.* (2016) desenvolveram hidrogéis com dupla camada usando NCC modificados e alginato de sódio. O novo material consiste da combinação de um hidrogel de alginato reticulado fisicamente com NCC dentro de outro hidrogel de alginato reticulado apenas com cloreto de cálcio. O hidrogel apresentou um mecanismo de liberação controlada complexo envolvendo duas velocidades distintas de liberação para cada camada de hidrogel. Hidrogéis de dupla rede de alginato de sódio e gelatina reforçados com NCC foram obtidos por Naseri *et al.* (2016). O hidrogel apresentou melhorias nas propriedades mecânicas, alta porosidade e citocompatibilidade. Os autores concluíram que o material obtido é um potencial candidato como substituto da cartilagem articular em aplicações médicas.

Apesar do montante de pesquisas com hidrogéis à base de derivados da celulose, poucos trabalhos remetem ao uso de fontes não-tradicionais de celulose,

como os resíduos agroindustriais. Poucos trabalhos remetem a aplicação desses nanocompósitos em sistemas de liberação controlada de insumos agrícolas. Portanto, a utilização de hidrogéis, baseados em CNF de fontes não-tradicionais é ainda uma área com muito a explorar.

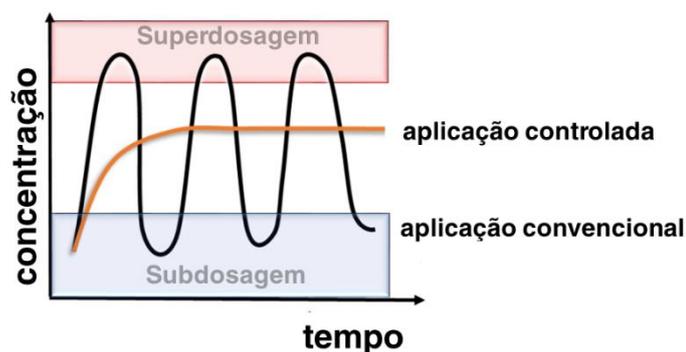
2.5.1 Aplicação de hidrogéis na agricultura

Devido à propriedade de reter grande quantidade de água no solo, os hidrogéis podem ser usados como um sistema de irrigação de plantas, sendo uma ferramenta útil para evitar desperdício de água em regiões com conhecida escassez hídrica, como o Nordeste brasileiro. O uso desses materiais representa um avanço tecnológico no controle da liberação de insumos agrícolas (GUILHERME *et al.*, 2015). A principal vantagem da liberação controlada é aumentar o período de atuação do que se libera em uma faixa recomendada de aplicação, ou seja, abaixo da concentração poluente (superdosagem) e acima da concentração ineficaz (subdosagem), como ilustrado na Figura 13.

A liberação controlada, quando comparada ao sistema de liberação por doses, apresenta uma maior eficiência devido à redução do consumo de insumos, diminuindo o risco de contaminação humana e ambiental (GIROTO, 2013). Outra vantagem é o uso de uma única dosagem durante um longo período de tempo, reduzindo tanto a exposição durante o manuseio de substâncias tóxicas quanto os custos operacionais. Segundo Aouada (2009), muitos nutrientes são perdidos por lixiviação, dificultando a disponibilidade para as plantas e tornando necessárias novas dosagens de insumos.

Senna *et al.* (2015) avaliaram o comportamento do hidrogel obtido a partir de acetato de celulose reticulado com dianidrido etilenodiaminatetracético para liberação controlada de cloreto de potássio e fosfato de amônio monobásico durante 2 horas em temperatura ambiente. Os autores observaram que somente 0,5% de potássio, 0,08% de fosfato e 0,35% de amônio foram liberados para o solo no decorrer de 2 horas.

Figura 13 Esquema ilustrando o perfil de liberação controlada e aplicações pontuais.



Fonte: o autor.

Marques, Cripta e Martinez (2013) investigaram o uso de hidrogéis como substitutos na irrigação de mudas de café. Os autores observaram que a qualidade das plantas tratadas com hidrogéis foi semelhante às obtidas pelo método tradicional de irrigação. Thomas (2008) observou que o uso de hidrogéis aumenta a probabilidade de sobrevivência das mudas, pois permite que as raízes das plantas cresçam por dentro dos grânulos do polímero hidratado, com maior superfície de contato entre raízes, água e nutrientes.

2.6 Avaliação do ciclo de vida

A ACV teve início nas décadas de 60 e 70, nos Estados Unidos, com estudos voltados para a contabilização do uso cumulativo de energia e materiais, denominados **“Resource and Environmental Profile Analysis”**. Um dos primeiros trabalhos realizados foi conduzido pelo **“Midwest Research Institute”**, a pedido da **Coca-Cola**, e consistia em uma avaliação para saber qual tipo de embalagem, plástico ou vidro, era melhor do ponto de vista ambiental.

A avaliação do ciclo de vida (ACV) é uma metodologia usada para avaliar impactos ambientais associados a um processo ou produto, considerando os impactos de todas as etapas da vida do produto, desde a extração das matérias-primas, produção, transporte, utilização, reciclagem, até a deposição final.

O enfoque gerencial da ACV é uma forte tentativa de integração da Qualidade Tecnológica do Produto, da Qualidade Ambiental e do Valor Agregado para o consumidor e para a sociedade (CHEHEBE, 1997). Dentre as inúmeras vantagens da aplicação da metodologia de ACV na modelagem de um produto, destacam-se: identificar os diferentes impactos; comparar o desempenho ambiental de diferentes

produtos com funções similares; identificar ineficiências no processo e propor melhorias (HENRIKKE; TILLMAN, 2004).

Produtos e processos interagem com os setores econômicos e sociais no decorrer de seus ciclos de vida. Essa interação dos aspectos socioeconômicos com os aspectos ambientais transforma o conceito da ACV em uma análise da sustentabilidade do ciclo de vida de um produto ou processo, uma área de grande importância para indústrias e países que discutem o desenvolvimento sustentável (HAES, H. U., & VAN ROOIJEN, DE, 2005).

No Brasil, a ACV foi formalmente introduzida em 1993 com a criação de um subcomitê do Grupo de Apoio à Normalização (GANNA), destinado particularmente à Avaliação do Ciclo de Vida. Já em 1998, as atividades passaram a ser controladas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que regulamenta o método através das normas NBR ISO 14000 (ABNT).

As normas da série NBR ISO 14040 são estruturadas da maneira a seguir:

- o ABNT NBR ISO 14040:2009 (Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Princípios e Estrutura) e
- o ABNT NBR ISO 14044:2009 (Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Requisitos e orientações).

A presente tese tem como objetivos aplicar diferentes hidrogéis reforçados com nanocelulose de fontes regionais para controle da irrigação e aplicação de nutrientes na agricultura, e caracterizar o impacto ambiental da sua produção.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Produzir hidrogéis compósitos reforçados com nanocelulose oriunda da biomassa regional para aplicação como condicionadores do solo e sistema de liberação controlada de insumos agrícolas.

3.2 Objetivos específicos

- Obter nanocristais de celulose e celulose microfibrilada a partir da fibra de línter de algodão e casca de coco verde, respectivamente;
- Sintetizar hidrogéis celulósicos por diferentes abordagens;
- Caracterizar física e quimicamente os hidrogéis obtidos;
- Determinar o desempenho dos hidrogéis após a adição de uma segunda rede polimérica constituída de alginato para utilização em processos de liberação controlada de insumos agrícolas e;
- Avaliar o ciclo de vida dos hidrogéis obtidos frente a hidrogéis de poliacrilamida.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

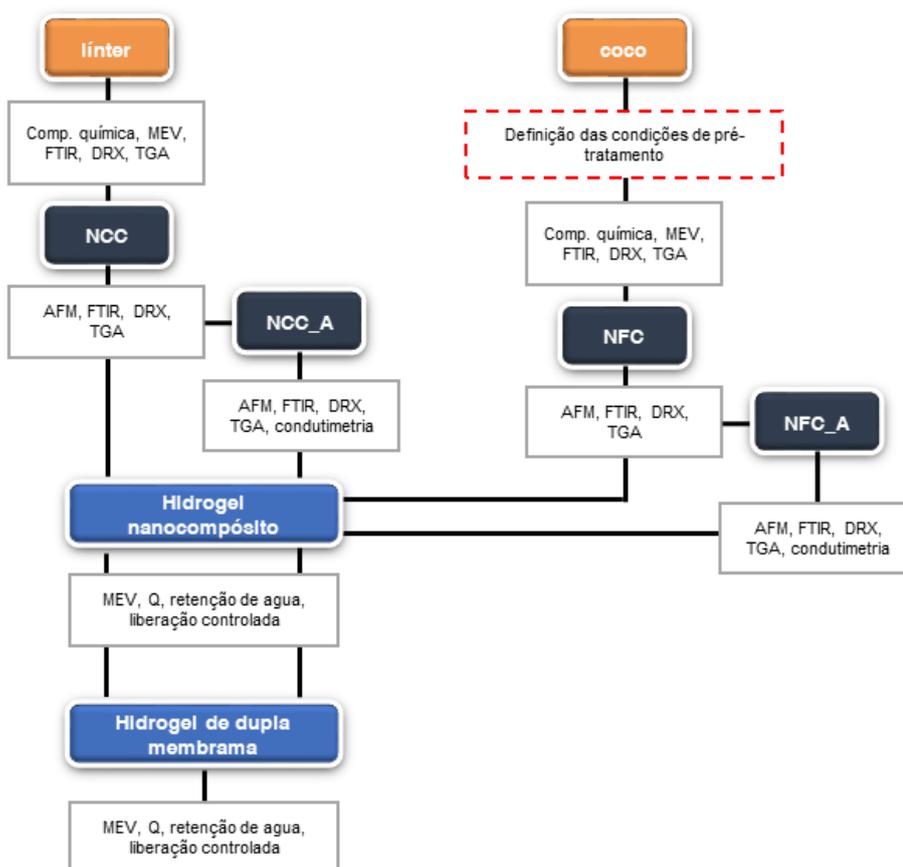
Materiais

Reagentes.....Gelatina.....

MÉTODOS

A Figura 14 mostra um fluxograma geral do projeto.

Figura 14 Fluxograma geral do projeto.



Fonte: o autor.

4.1 Matéria-Prima

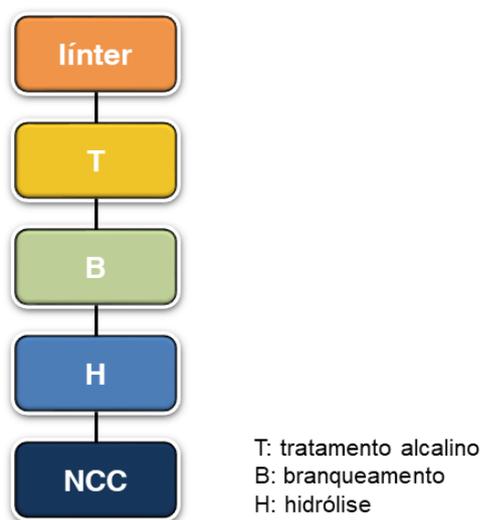
As fibras de línter de algodão e da casca de coco verde foram fornecidas pela Embrapa Agroindústria Tropical, localizada em Fortaleza-CE. As fibras foram submetidas a um ajuste granulométrico em moinho de facas FRITSCH pulverisette 25

contendo uma peneira de 4 mm de abertura e armazenadas em sacos hermeticamente fechados.

4.2 Fibra de linter de algodão

A Figura 15 mostra de forma resumida a abordagem usada para a obtenção dos nanocristais de celulose da fibra de linter (NCC). A fibra de linter moída foi submetida à tratamento alcalino para remoção de sujidades e, em seguida, tratada com clorito de sódio para a obtenção da celulose. Os nanocristais foram extraídos com ácido sulfúrico concentrado.

Figura 15 Fluxograma da extração dos nanocristais de celulose da fibra de linter.



Fonte: o autor.

4.2.1 Extração dos nanocristais de celulose a partir da fibra de linter

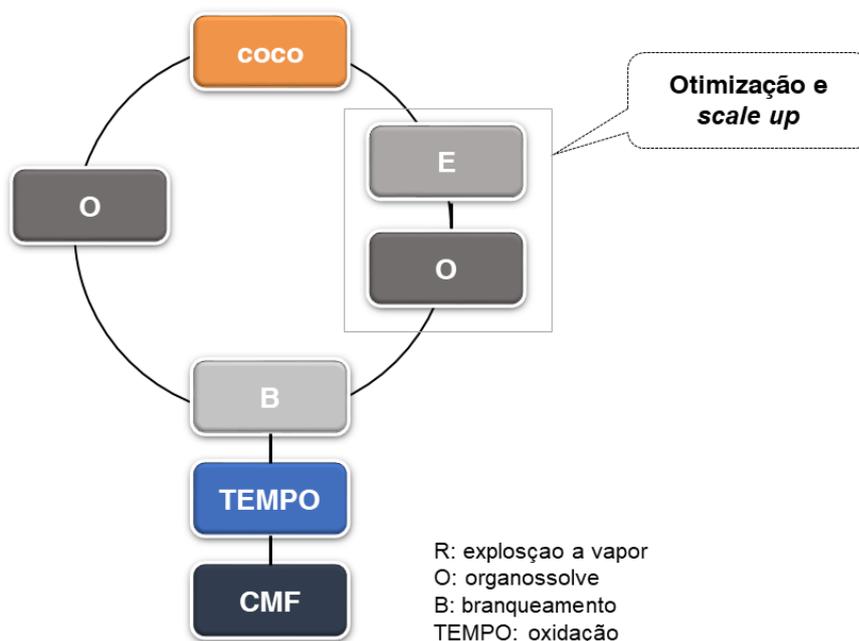
NCC foram extraídos por meio de uma hidrólise com H_2SO_4 , como descrito em detalhes por *Morais et al.* (2013). A fibra de linter moída (granulometria) foi submetida à extração alcalina com hidróxido de sódio 2% (m/m) na proporção de 1:40 (m/v) à temperatura ambiente durante 12 horas (LIN; DUFRESNE, 2013). A fibra foi filtrada em tela de náilon ou TNT adaptada a uma peneira de cozinha, lavada com excesso de água para eliminar resíduos da solução alcalina e guardada ainda úmida para etapa de branqueamento. A fibra foi branqueada com solução tampão de acetato de sódio [2,7% (m/m) de NaOH (marca) e 7,5% (v/v) de ácido acético glacial (marca)] e clorito de sódio ($NaClO_2$) (marca) 1,7% (m/m) 1:1 (solução tampão : solução clorito) na

proporção de 1:30 (m/v) por 2 h a 90°C (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Ao final da reação, a fibra de linter branqueada (FLB) foi filtrada sob vácuo, lavada com excesso de água destilada e seca em estufa com circulação de ar a 50 °C até peso constante. A hidrólise ácida foi realizada a 45°C com H₂SO₄ 60% (m/m) (pré-aquecida) na proporção de 1:20 (m/v), por 60 minutos sob vigorosa agitação. A suspensão foi diluída com água gelada para interromper a reação, centrifugada (centrífuga CR 22GIII da Hitachi) durante 15 minutos a 13.000 rpm e dialisada. Após à diálise em membrana (spectra/Por 4) a suspensão foi ultrassonicada (processador Ultrassônico UP400S da Hielscher) durante 5 minutos em potência de 90%.

4.3 Fibra de coco

A Figura 16 mostra de forma resumida a abordagem usada para a obtenção da celulose microfibrilada da fibra de coco (CNF).

Figura 16 Fluxograma da extração da celulose nanofibrilada da fibra de coco.



Fonte: o autor.

O efeito do pré-tratamento organossolve alcalino e a combinação explosão a vapor/organossolve alcalino para a separação das hemiceluloses e lignina foram comparados. A fibra de coco moída foi submetida ao pré-tratamento escolhido e tratada com clorito de sódio para obtenção da celulose. A CNF foi extraída com oxidação TEMPO seguida de tratamento mecânico.

4.3.1 Pré-tratamento da fibra de coco

4.3.1.1 Explosão a vapor

Aproximadamente 300 g de fibras de coco moídas foram inseridas no reator de explosão a vapor pré-aquecido na temperatura determinada para cada experimento. À amostra explodida foi arrastada para o interior de um ciclone provido de um coletor. O processo de injeção de vapor foi repetido mais duas vezes. A massa e a umidade da fibra de coco explodida (FCE) foram determinadas em balança analítica e infravermelho (termobalança), respectivamente, a fim de se obter o rendimento da reação em porcentagem de massa seca. A FCE foi guardada ainda úmida para a etapa organossolve.

Foi realizado um delineamento composto central 2^2 (dois níveis e duas variáveis independentes), com pontos centrais (n_c) em triplicata e quatro pontos-estrela, para avaliar os efeitos das variáveis independentes (t – tempo e T – temperatura) sobre a variável dependente (poros < 196 nm) (Tabela 1) usando a metodologia de superfície de resposta.

Tabela 1 Planejamento fatorial 2^2 para o pré-tratamento por explosão a vapor.

Fatores	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
t: Tempo (min)	2,3	4	8	12	13,7
T: Temperatura (°C)	168	180	210	240	252,4

Fonte: o autor.

4.3.1.2 Organossolve

O pré-tratamento organossolve alcalino foi inicialmente adaptado da metodologia de Koo *et al.* (2011) para deslignificação da madeira. Em um mini reator de alta pressão da marca Berghof, modelo Highpreactor BR-300, 30 g de fibra moída ou FCE (massa seca) foram misturadas com 300 mL de solução etanol 40% (m/m) na presença de NaOH a 180°C. Ao final do processo a fibra organossolve (FCO) foi lavada com um excesso de água para eliminar resíduos fenólicos solúveis e seca em estufa a 105°C.

Foi realizado um delineamento composto central 2² (dois níveis e duas variáveis independentes), com pontos centrais (n_c) em triplicata e quatro pontos-estrela, para avaliar os efeitos das variáveis ([NaOH] – concentração de hidróxido de sódio e t – tempo) sobre a variável dependente (Teor de lignina residual) (Tabela 2). O planejamento foi aplicado a fibra moída e a FCE.

O ponto ótimo foi escalonado para um reator com capacidade para 10 L. A FCO deslignificada no reator semi-industrial foi guardada ainda úmida para a etapa de branqueamento.

Tabela 2 Planejamento fatorial 2² para o pré-tratamento por organossolve.

Fatores	Níveis				
	-□	-1	0	+1	+□
[NaOH]: Conc. (%)	1	1,88	4	6,12	7
t: Tempo (min)	48	60	90	120	132

Fonte: o autor.

4.3.2 Extração da celulose nanofibrilada

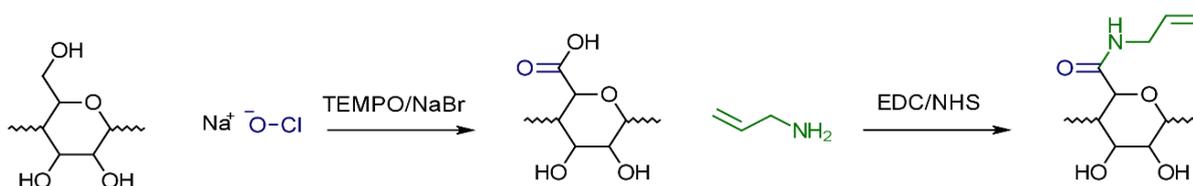
A CNF foi extraída com TEMPO oxidação, como descrito em detalhes por Fukuzumi *et al.* (2009). A fibra resultante do processo de pré-tratamento escolhido foi levada úmida para a etapa de branqueamento. A fibra foi branqueada como descrito na seção 4.2.1. Aproximadamente 20 g de fibra de coco branqueada (FCB) foram misturadas com 1,5 L de água destilada e ultrassonicadas durante 5 minutos numa potência de 90%. TEMPO (0,326 g, 2,048 mmol) e NaBr (2,211 g, 21,38 mmol) foram dissolvidos em 100 mL de água destilada e adicionados à mistura. A oxidação foi iniciada pela adição da solução de hipoclorito de sódio 12% (marca) (63 g, 101,6 mmol) e o pH da mistura foi mantido em torno de 10 e 10,5 pelo gotejamento de uma solução de NaOH 3 mol.L⁻¹. Após 3 horas, foram adicionados 20 mL de etanol e o pH ajustado para 7 com uma solução de HCl 3 mol.L⁻¹. Em seguida, a suspensão foi filtrada em tela de náilon ou TNT adaptada a uma peneira de cozinha, lavada com um excesso de água e dialisada. Após a diálise, a celulose oxidada foi nanofibrilada em um liquidificador industrial da marca VITAMIX (modelo 5200) durante 30 minutos a 37.000 rpm.

4.4 Funcionalização química da nanocelulose com grupos alil.

Os NCC foram previamente oxidados via TEMPO como descrito na seção 4.3.2. A enxertia de grupos alil foi feita nos nanocristais de celulose de línter oxidados NCC_TEMPO e CNF, seguindo o procedimento elaborado por Lin e Dufresne (2013). Um esquema da reação completa é mostrado na Figura 17.

Em 100 mL de suspensão de nanocelulose [1% (m/m)] foram dissolvidos 0,614 g de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) (marca) (3,2 mmol) e 0,368 g de hidroxissuccinimida (NHS) (marca) (3,2 mmol) e o sistema homogeneizado por 30 minutos. Após esse período, foi adicionado 0,183 g de alilamina (3,2 mmol) e o pH da suspensão foi ajustado para 5 com HCl 3 mol.L⁻¹. A temperatura foi então elevada para 40°C e a reação foi mantida sob agitação por 24 horas. Após esse tempo, o pH da suspensão foi ajustado para 2 e à amostra foi dialisada. O texto que segue irá diferenciar as seguintes abreviaturas para a discussão e apresentação dos resultados: nanocristais de celulose funcionalizados com alilamina (NCC_A) e celulose nanofibrilada funcionalizada com alilamina (CNF_A).

Figura 17 Esquema simplificado da reação de funcionalização da celulose com o grupo alilamina.



Fonte: o autor.

4.5 Preparação dos hidrogéis nanocompósitos

4.5.1 Hidrogel nanocompósito com matriz de gelatina

A síntese foi adaptada da metodologia usada por Tanzi, Fare e Gerges (2012) para reticulação da gelatina com *N-N'*-metilenobisacrilamida (MBA). A gelatina (tipo A) foi hidratada com água destilada ou suspensão de nanocelulose por 30 minutos. Os grânulos de gelatina hidratados foram dissolvidos a 60°C por 60 minutos sob agitação. Em seguida, foram adicionados a trietilamina (TEA) e o MBA. Após a formação do gel, o sistema foi mantido em repouso por 24 horas. O hidrogel foi lavado com etanol e água destilada por imersão em cada solvente por, no mínimo, 12 horas.

O texto que segue irá diferenciar as seguintes abreviaturas para a discussão e apresentação dos resultados: hidrogel nanocompósito de gelatina com nanocristais de celulose (G_NCC%) e hidrogel nanocompósito de gelatina com celulose nanofibrilada (G_CNF%). As quantidades de cada componente usadas para as formulações testadas são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 Formulação dos hidrogéis nanocompósitos de gelatina.

Nanocelulose (%)	Nanocelulose (mg)	Gelatina (mg)	MBA* (mg)	TEA** (mL)
0	0	1000	50,0	0,1
5	50	950	47,5	0,1
10	100	900	45,0	0,1
15	150	850	42,5	0,1
20	200	800	40,0	0,1

* *N,N*-metilenobisacrilamida. ** trietilamina.

Fonte: o autor.

4.5.2 Hidrogel nanocompósito com matriz de *N,N'*-Dimetilacrilamida

A síntese foi adaptada da metodologia usada por Cipriano *et al.* (2014) para copolimerização de *N,N'*-Dimetilacrilamida (DIMA) e ácido acrílico. O DIMA foi diluído em água destilada ou suspensão de nanocelulose modificada (seção 4.4) e borbulhado com N₂ para eliminar a interferência do oxigênio durante a reação. Em seguida, foram adicionados o persulfato de potássio (KPS) e o *N,N,N',N'*-Tetrametiletilenodiamina (TEMED). Após a formação do gel, o sistema foi mantido em repouso por 24 horas. O hidrogel foi lavado com etanol e água destilada por imersão em cada solvente por, no mínimo, 12 horas. O DIMA não é classificado como substância carcinogênica, mutagênica ou tóxica (CMR), como a acrilamida, sendo sua aplicação como sistema de liberação controlada na agricultura pouco explorada.

O texto que segue irá diferenciar as seguintes abreviaturas: hidrogel nanocompósito de DIMA com nanocristais de celulose (D_NCC%) e hidrogel nanocompósito de DIMA com celulose microfibrilada (D_CNF%). As quantidades de cada componente usadas para as formulações testadas são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 Formulação dos hidrogéis nanocompósitos de **N,N'**-Dimetilacrilamida.

Nanocelulose (%)	Nanocelulose (mg)	DIMA* (g)	KPS** (mg)	TEMED*** (μL)
0	0	10	50,0	40
0,5	50	9,95	47,5	40
1	100	9,90	45,0	40
1,5	150	9,85	42,5	40
3	300	9,70	40,0	40

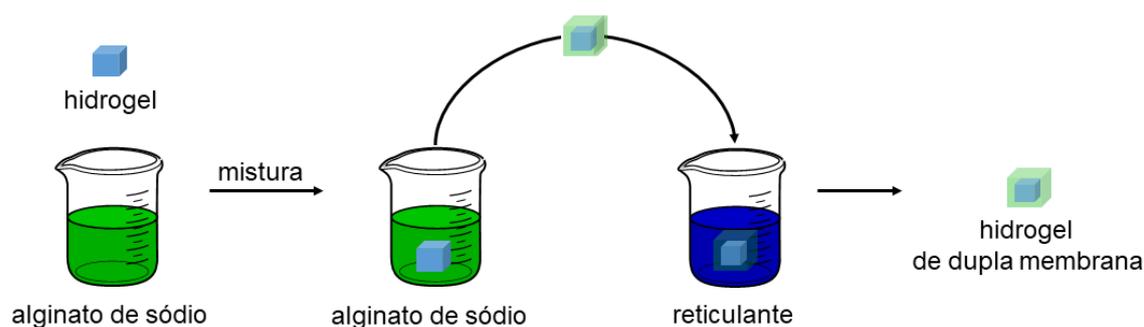
* **N,N'**-Dimetilacrilamida (DIMA). **persulfato de potássio (KPS). *** **N,N,N',N'**-Tetrametiletilenodiamina.

Fonte: o autor.

4.6 Produção dos Hidrogéis de dupla membrana

Foram escolhidas duas formulações de hidrogel nanocompósito de cada fibra para serem usados na obtenção dos hidrogéis de dupla membrana. Os hidrogéis liofilizados foram imersos em solução de alginato de sódio 1,5% (m/m) durante 24 horas e transferidos para uma solução reticulante de cloreto de cálcio 0,2 mol.L⁻¹ para a formação da segunda rede (ZHANG, Y. *et al.*, 2014). Os hidrogéis foram mantidos em contato com a solução reticulante por 1 hora, filtrados e secos por liofilização. A Figura 18 mostra de forma resumida o processo de produção dos hidrogéis de dupla membrana.

Figura 18 Ilustração do processo de preparação do hidrogel de dupla membrana.



Fonte: o autor.

4.7 Caracterização química das fibras lignocelulósicas

4.7.1 Determinação do teor de celulose e hemicelulose

Em 120 mL de água destilada foram adicionados aproximadamente 3 g de fibra lignocelulósica, 2,5 g de clorito de sódio (NaClO₂) e 1 mL de ácido acético glacial. Os reagentes foram adicionados novamente a cada 1 hora durante às 3 primeiras horas

da reação. À mistura foi mantida a 70°C durante 5 horas sob agitação constante. A Holocelulose foi filtrada em funil de vidro sinterizado ASTM n° 2 e lavada com água destilada. O funil então foi seco em estufa a 105°C até atingir peso constante. O teor de holocelulose foi calculado com base na Equação 1.

$$\text{Teor de holocelulose (\%)} = \frac{\text{massa do funil com holocelulose} - \text{massa do funil sem holocelulose}}{\text{massa da fibra}} \dots\dots\dots(1)$$

A holocelulose foi usada para determinar os teores de alphacelulose e hemicelulose da fibra lignocelulósica. Em um almofariz, foram misturados 1 g de holocelulose com 15 mL de hidróxido de sódio 17,5% (m/v) e deixado o sistema em repouso por 2 minutos. Em seguida, a mistura foi macerada por 8 minutos. Após a maceração, a alphacelulose foi filtrada em funil de vidro sinterizado ASTM n° 2 e lavada com água destilada. O funil então foi seco em estufa a 105°C até atingir peso constante. O teor de alphacelulose foi calculado com base na Equação 2.

$$\text{Teor de alphacelulose (\%)} = \frac{\text{massa do funil com alphacelulose} - \text{massa do funil sem alphacelulose}}{\text{massa da fibra}} \dots\dots\dots(2)$$

O teor de hemicelulose foi determinado pela diferença entre os teores de holocelulose e alpha-celulose.

4.7.2 Determinação do teor de lignina

Em um almofariz, foram macerados 1 g de fibra e 17 mL de H₂SO₄ 72% (m/m) por 15 minutos e mantido em repouso durante 24 horas. Por fim, à mistura foi diluída em 306 mL de água destilada e mantido em refluxo sob aquecimento por 4 horas. A lignina foi filtrada em funil de vidro sinterizado ASTM n° 4 e lavada com água destilada. O funil então foi seco em estufa a 105°C até atingir peso constante. O teor de lignina foi calculado com base na Equação 4.

$$\text{Teor de lignina (\%)} = \frac{\text{massa do funil com lignina} - \text{massa do funil sem lignina}}{\text{massa da fibra}} \dots\dots\dots(4)$$

4.7.3 Determinação de carboidratos por CLAE

Os teores de glicose e xilose da FCO foram determinados a partir da análise cromatográfica dos licores obtidos após a filtração da lignina descrita na seção 4.7.2.

Os açúcares foram determinados em cromatógrafo Shimadzu equipado com detector de índice de refração RID-6^a e coluna Animex HPX 87H (300 x 7,8 mm, BioRAD) e fluxo de eluente (H₂SO₄ 0,005 mol.L⁻¹) de 0,6 mL a 45°C. O teor de celulose foi estimado a partir da concentração de glicose e o teor de hemicelulose foi estimado a partir da concentração de xilose, utilizando os fatores de conversão, 0,90 e 0,88, respectivamente.

4.8 Análise das fibras de coco por termoporometria com DSC

A porosidade da fibra explodida foi determinada por termoporometria (DRIEMEIER; MENDES; OLIVEIRA, 2012). A termoporometria é um método calorimétrico para determinação do tamanho de poros baseado no efeito que os grupos funcionais hidroxila tem sobre a temperatura e entalpia de fusão da água ligada no material (LUUKKONEN *et al.*, 2001). O diâmetro dos poros é determinado pelo cálculo cumulativo de água ligada congelável (*freezing bound water*) em diferentes diâmetros de poros pela Equação de Gibbs-Thompson (HILL; PAPADOPOULOS, 2001).

Os tamanhos dos poros das fibras explodidas foram determinados em calorímetro diferencial de varredura Q20 Universal V4.7A da TA instruments à taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹, intercaladas com isotermas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹) em porta amostra de platina. A medida de termoporometria foi realizada utilizando uma sequência de aquecimento de -40°C até 0,5°C, dividida em intervalo de temperaturas cada vez menores quanto mais próximo da temperatura de fusão da água (0°C).

4.9 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica foi avaliada por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (dTG) em equipamento da marca modelo STA 6000 da PerkinElmer. Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 30 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ e aquecimento de 30 a 700 °C.

4.10 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras previamente metalizadas com ouro em metalizador Emitech K550 foram visualizadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da DSM 940 A da Carl Zeiss, operando a 15 kV. Para analisar a estrutura dos hidrogéis às amostras foram hidratadas e liofilizadas com o objetivo de preservar a estrutura no estado hidratado.

4.11 Análise por microscopia de força atômica (MFA)

Os NCC e CNF foram diluídos para consistência de 0,01% (m/m) em água destilada, ultrassonicados por 15 minutos e depositados sobre um substrato de mica. O substrato de mica com uma fina camada de nanocelulose foi analisado no modo não-contato com cantilever de silício em um microscópio de força atômica (AFM) modelo Nanoscope IIIa da Veeco Instruments.

4.12 Análise por difratometria de raios-X (DRX)

Para avaliar a cristalinidade, análises de difração de Raios-X (DRX) foram conduzidas em difratômetro modelo Xpert pro MPD da panalytical, com tubo de Cu em 40 kV e 40 mA na escala de 3° a 50° em 2θ . O índice de cristalinidade (%IC) foi calculado pela razão entre a área integrada de todos os picos de estruturas cristalinas pela integral da área total (CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, 2011). A deconvolução dos picos do difratograma foi realizada com uma função Gaussiana feita pelo software PeakFit® da Systat Software Inc (SigmaPlot®).

4.13 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro com Transformada de Fourier, modelo Frontier FTIR/NIR da marca Perkin Elmer, nos números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Todas as amostras foram maceradas com KBr e prensadas sob a forma de pastilha.

4.14 Condutimetria

A quantidade de grupos carboxila das amostras de nanocelulose oxidada foi determinada por titulação condutimétrica (ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011). As suspensões foram diluídas para consistência de 0,1% (m/m) em água destilada e

levadas a pH 2,5 - 3 com HCl 3 mol.L⁻¹. As suspensões foram tituladas contra NaOH 0,01 mol.L⁻¹ até pH 11. As curvas de titulação foram usadas para determinar o grau de oxidação e a quantidade de grupos carboxila foi calculada pela Equação 5.

$$\text{Grau de Oxidação} = \frac{162 \cdot [\text{NaOH}] \cdot (V_2 - V_1)}{\text{massa da nanocelulose} - 36 \cdot [\text{NaOH}] \cdot (V_2 - V_1)} \dots\dots\dots(5)$$

onde:

[NaOH] = concentração da solução de hidróxido de sódio e;

V₁ e V₂ = volume de neutralização do ácido forte (HCl) e do ácido fraco (-COOH no C6).

O grau de oxidação ou quantidade de grupos carboxila residuais para a nanocelulose enxertada com alilamina foram calculados pela Equação 6.

$$\text{Grau de Oxidação}_{res} = \frac{\{162 + (M-4) \cdot \text{Grau de oxidação}\} \cdot [\text{NaOH}] \cdot (V_2 - V_1)}{\text{massa da nanocelulose} - \{(M-4) \cdot [\text{NaOH}] \cdot (V_2 - V_1)\}} \dots\dots\dots(6)$$

onde M corresponde à massa molar do grupo enxertado.

Finalmente, o grau de substituição foi calculado pela Equação 7.

$$\text{Grau de substituição}_{COOH} (\%) = \frac{\text{Grau de oxidação} - \text{Grau de oxidação}_{res}}{\text{Grau de oxidação}} \dots\dots\dots(7)$$

Todos os experimentos foram feitos em duplicata.

4.15 Grau de absorção de água (Q)

Para à avaliação do grau de intumescimento (Q) os hidrogéis foram cortados em forma circular e secos em estufa com temperatura controlada de 30°C. Os hidrogéis foram pesados em balança analítica e posteriormente imersos em água à temperatura ambiente. Em seguida, o hidrogel hidratado foi retirado da água e pesado em balança analítica (AOUADA, 2009). O grau de intumescimento (Q) foi calculado através do quociente entre a massa do hidrogel intumescido e à massa do hidrogel seco, segundo a Equação 8.

$$Q(g \cdot g^{-1}) = \frac{\text{massa do gel intumescido}}{\text{massa do gel seco}} \dots\dots\dots(8)$$

4.16 Análise de retenção de água

A medida de retenção de água pelos hidrogéis foi conduzida com uma termobalança a 70°C em diferentes intervalos de tempo. Os hidrogéis foram previamente intumescidos por no mínimo 24 horas.

4.17 Análise de liberação controlada de fertilizantes

O fertilizante (NPK) foi dissolvido em água destilada e misturado com os hidrogéis até o equilíbrio de intumescimento e secos em estufa a 30°C. Em seguida, os hidrogéis foram imersos em água destilada e a condutividade acompanhada. A condutividade foi convertida em massa de fertilizante utilizando curvas de calibração previamente preparadas.

4.18 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos hidrogéis foram avaliadas através de análise mecânica no modo de compressão. Os ensaios de compressão foram realizados em equipamento TA instruments DMA Q800. Foram utilizados os seguintes parâmetros: diâmetro do corpo de prova de 4 mm, espaço entre as garras de 10 mm, velocidade de deformação de 0,01 mm.s⁻¹ (10%. min⁻¹) até ruptura do corpo de prova e força de pré-carga de 0,005 N. O módulo elástico de compressão foi calculado como a inclinação da reta na região linear da curva tensão-deformação (1-30%) ($E_{30\%}$).

4.19 Avaliação do desempenho ambiental

Será realizada uma avaliação de impacto de ciclo de vidas dos hidrogéis desenvolvidos, objetivando: i) identificar matérias-primas e insumos que reduzam os impactos ambientais e ii) comparar hidrogéis de fontes naturais com os de fonte sintética visando identificar o de melhor desempenho ambiental. A avaliação será baseada nas normas ISO 14040 e 14044 (ABNT, 2009a e 2009b) e irá considerar os seguintes processos: produção do hidrogel-alginato, uso na agricultura, produção de insumos, produção e distribuição de energia. A unidade funcional adotada é a quantidade necessária de hidrogel-alginato para absorver 10³ g de água. As seguintes categorias de impacto ambiental serão avaliadas: eutrofização aquática (GOEDKOOP *et al.*, 2009), escassez hídrica (PFISTER; KOEHLER; HELLWEG, 2009) e mudanças climáticas (PACHAURI, 2007).

5 RESULTADOS

5.1 Extração e obtenção dos nanocristais de celulose da fibra de línter.

A composição química das fibras de línter moído e branqueado é mostrada na Tabela 5. É necessário considerar que os percentuais dos componentes na fibra podem apresentar variações quando comparados com outros estudos devido à região, clima, condições do plantio e também de como a fibra de línter foi processada e armazenada.

Tabela 5 Composição química das fibras de línter moída e branqueada.

Componente	Línter moído	Línter branqueado
alphacelulose (%)	41,8 ± 0,2	90,9 ± 0,4
Hemicelulose (%)	19,6 ± 0,9	0,6 ± 0,3
Lignina insolúvel (%)	10,9 ± 0,2	0,7 ± 0,8

Fonte: o autor.

O componente majoritário da fibra de línter foi a celulose (~42%). A quantidade de celulose presente pode ser resultado da presença de impurezas e sujidades deixadas na fibra após sua separação da semente de algodão. Apesar de a quantidade de hemicelulose (~20%) e lignina (~11%) presentes serem significativas, esses componentes foram facilmente removidos após o branqueamento. A retirada desses componentes é importante, pois reduz o surgimento de interferências que podem prejudicar a qualidade dos NCC obtidos. O teor de celulose após o branqueamento subiu para 90,9%. A Figura 19 mostra a mudança de cor característica da celulose após o branqueamento.

Figura 19 Aspecto físico da fibra de línter após o branqueamento.



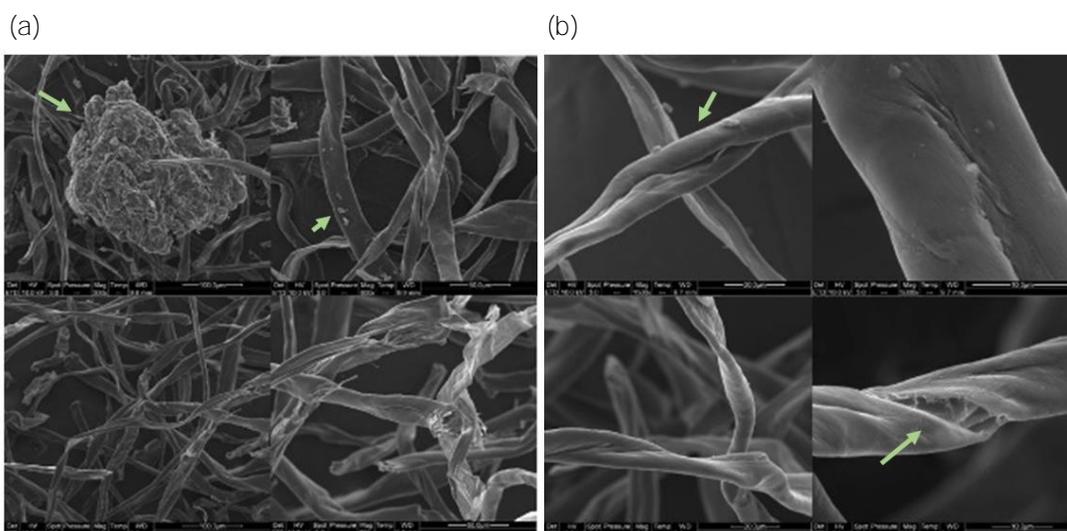
Fonte: o autor.

Segundo Figueirêdo *et al.* (2012), o principal problema do método de extração de NCC pela via ácida é o seu baixo rendimento. Entretanto, a fibra de línter apresenta

a vantagem de demandar poucas etapas para atingir um alto teor de celulose, em comparação com outros subprodutos agroindustriais, o que contribui para que nanocristais obtidos a partir dessa fibra apresentem um elevado rendimento.

A Figura 20 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras moída e branqueada. À fibra bruta contém uma superfície irregular, heterogênea, entre às fibras é possível observar a presença de aglomerados proveniente de sujidades da manipulação e transporte da mesma. Esses aglomerados não foram observados nas imagens das fibras após o branqueamento, assim como, foi observado uma maior separação entre às fibras e a formação de uma superfície mais regular. As alterações observadas pelo MEV após cada tratamento químico indicam a remoção de parte dos componentes macromoleculares presentes no material. O branqueamento alterou a superfície da fibra, descompactando os feixes de suas microfibrilas e introduzindo falhas que podem aumentar à área superficial e facilitar o contato e a difusão de solventes e reagentes.

Figura 20 Microscopia eletrônica de varredura das fibras (a) moída e (b) branqueada.

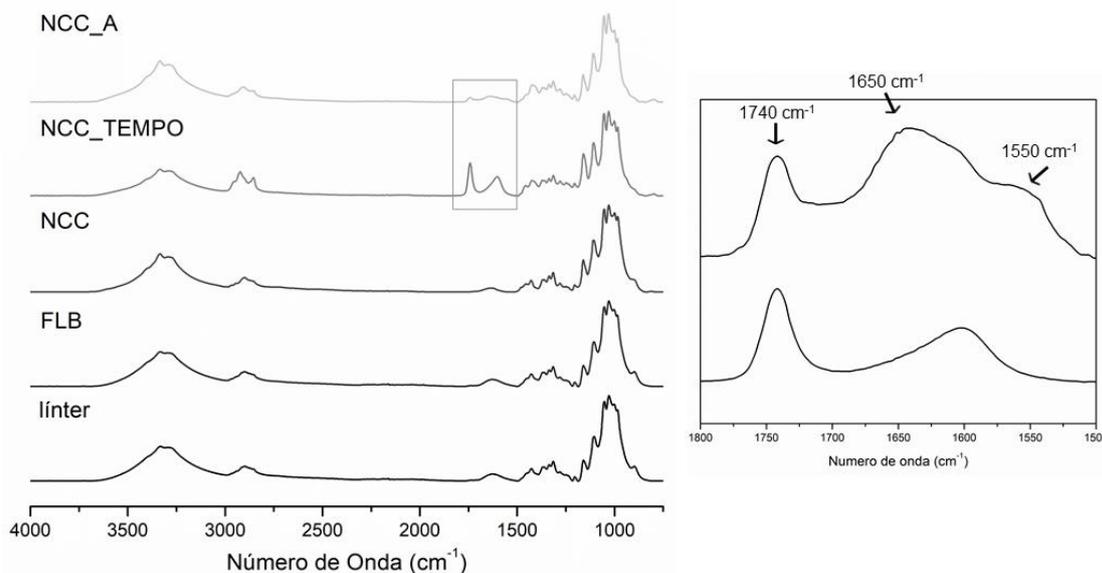


Fonte: o autor.

A Figura 21 mostra os espectros de infravermelho com transformada de Fourier para: fibra de línter, FLB, NCC, NCC_TEMPO e NCC_A. Os espectros da fibra de línter, FLB e dos NCC não apresentaram diferenças significativas. Após a oxidação, foi observado o aparecimento de uma banda em 1740 cm^{-1} , atribuída à formação do ácido carboxílico na posição C6 da celulose. O espectro da NCC_A mostrou uma diminuição na intensidade desta banda (1740 cm^{-1}) e o aparecimento de uma banda em 1650 cm^{-1} associada ao estiramento da carbonila (amida I) e 1550 cm^{-1} associada

à deformação de -NH no plano acoplada com estiramento -C-N (amida II). O aparecimento dessas bandas pode estar relacionado à formação de uma ligação covalente entre o C6 e o grupo NH₂ da alilamina.

Figura 21 Espectros de infravermelho para a fibra de línter, FLB, NCC, NCC_TEMPO e NCC_A.



Fonte: o autor.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para o grau de oxidação e quantidade de grupos carboxílicos para a NCC_TEMPO e NCC_A e o Grau de substituição.

Tabela 6 Grau de oxidação, grupos carboxílicos e porcentagens de reação.

	<i>Grau de oxidação</i>	<i>Grupos carboxílicos (mmol/g)</i>	<i>Grau de substituição (%)</i>
NCC_TEMPO	0,090	0,550	--
NCC_A	0,013	0,080	85,5

Fonte: o autor.

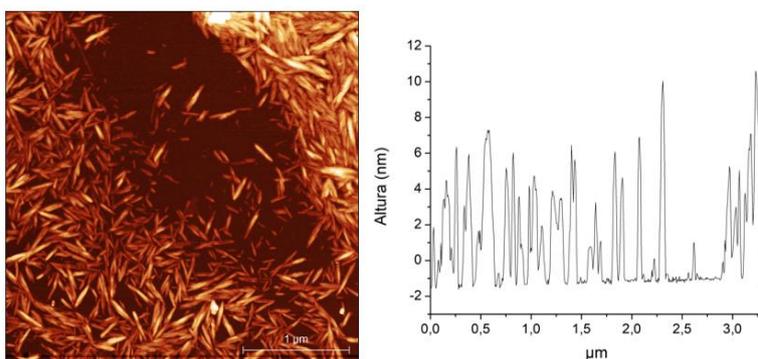
Os valores obtidos de grau de oxidação para a NCC_TEMPO e NCC_A, foram respectivamente 0,090 e 0,013 e a quantidade de grupamentos carboxilatos foram 0,550 e 0,080 mmol.g⁻¹, respectivamente. A adição da alilamina sobre a superfície da celulose foi realizada através da reação de acoplamento com carbodiimida. Após a reação, observou-se uma diminuição do número de grupamentos, de 0,550 mmol.g⁻¹ para 0,080 mmol.g⁻¹, correspondendo a um rendimento de 85,5% de funcionalização.

Os NCC funcionalizados com grupos alil serão explorados para a produção de hidrogéis via polimerização radicalar com DIMA.

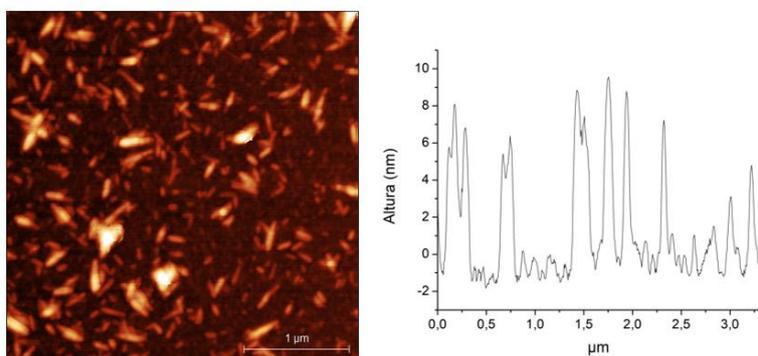
A Figura 22 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de força atômica (MFA) da NCC e NCC_A. Os dados de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) das nanoceluloses são resumidos na Tabela 7.

Figura 22 Microscopia eletrônica de força atômica das amostras: (a) NCC e (b) NCC_A.

(a)



(b)



Fonte: o autor.

As micrografias mostram que os NCC e NCC_A apresentam estrutura agulhada com comprimento (L) médio de 200 ± 37 nm e 190 ± 47 nm, e diâmetro (D) médio de $5,6 \pm 1,4$ nm e $6,8 \pm 1,5$ nm, correspondendo a razões de aspecto de 35 e 28, respectivamente. O perfil de altura das micrografias foi usado para estimar o diâmetro dos NCC. Nessa técnica, o diâmetro é interpretado como uma distribuição da topologia da imagem resultante de interações por forças de Van der Waals e iônicas entre a amostra e a sonda do equipamento (cantilever). O fato de os NCC_A preservarem sua forma agulhada mostra que a modificação não afetou significativamente a geometria dos nanocristais. Também foi observada uma maior dispersibilidade das nanoestruturas em solução aquosa. Esse distanciamento pode

ser descrito como resultado da diminuição das ligações de hidrogênio na superfície dos nanocristais, acompanhado de um aumento das repulsões eletrostáticas dos grupos carboxila residuais.

Os NCC obtidos via hidrólise ácida apresentaram valores de L/D próximos aos encontrados para NCC de pseudocaule da bananeira (21), bagaço de agave tequilana (28), fibra de borra de cerveja (36), e fibra de coco (22-39). Uma razão de aspecto superior a 10 é um bom indicativo para estimar se o material vai apresentar propriedades de transferência de tensão a partir da matriz para às cargas, atuando como um bom agente de reforço.

Tabela 7 Comprimento (L), diâmetro (d) e razão de aspecto da NCC e NCC_A.

	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto (L/D)
<i>Nanocristais</i>	200±37	5,60±1,44	35
<i>Nanocristais enxertados</i>	190±47	6,80±1,5	28

Fonte: o autor.

5.2 Extração da celulose microfibrilada da fibra de coco

5.2.1 Pré-tratamento da fibra de coco

Os efeitos da temperatura e do tempo de reação no rendimento do pré-tratamento por explosão a vapor e no tamanho de poros < 198 nm foram avaliados usando o planejamento experimental descrito no item 4.3.1.1. A Tabela 8 mostra os valores das variáveis independentes com seus respectivos valores de rendimento e tamanho de poros. O experimento zero (0) corresponde ao tamanho de poros da fibra sem a explosão a vapor.

A Figura 23 mostra a superfície de resposta e o diagrama de Pareto obtido para a variável tamanho de poros < 198 nm. No diagrama de Pareto constam os efeitos estimados de acordo com sua ordem de significância para o modelo. O efeito quadrático da temperatura foi significativamente negativo, indicando que dentro das condições estudadas, o aumento do tamanho de poros < 198 nm com o aumento da temperatura ocorre em taxas decrescentes, havendo um ponto de rendimento máximo para o tamanho dos poros. Essa diminuição dos poros pode estar relacionada com a migração da lignina para superfície da fibra, preenchendo parte dos poros obtidos pela solubilização da fibra (ALVIRA *et al.*, 2010).

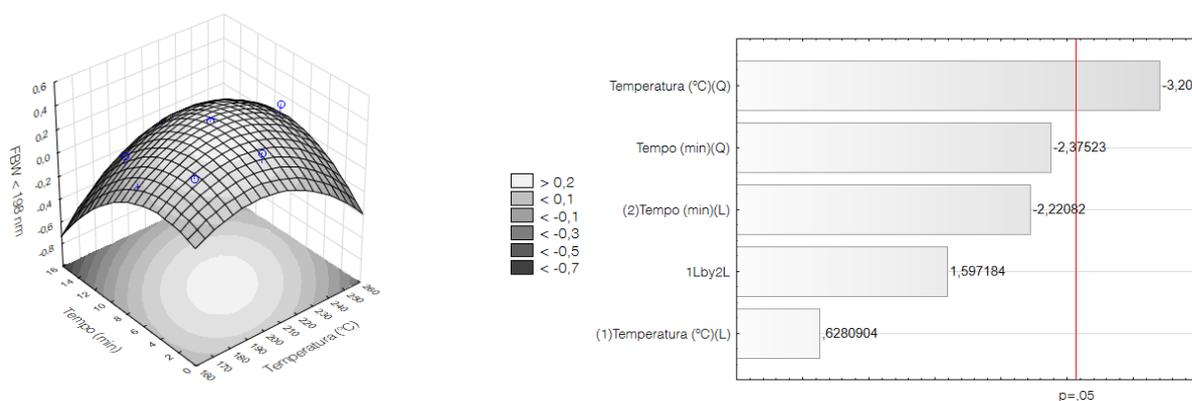
Tabela 8 Resultados de rendimento da explosão a vapor e tamanho de poros < 198 nm de acordo com o planejamento experimental descrito no item 4.3.1.1.

Exp	Temperatura (°C)		Tempo (min)		Severidade (R ₀)	Rendimento (%)	FBW < 198 nm (g.g ⁻¹)
	Valor real	Valor codificado	Valor real	Valor codificado			
1	180,0	-1	4,0	-1	3,00	51,5	0,237
2	240,0	+1	4,0	-1	4,7	40,3	0,037
3	180,0	-1	12,0	+1	3,4	91,1	0,041
4	240,0	+1	12,0	+1	5,2	55,8	0,118
5	210,0	0	8,0	0	4,1	58,6	0,344
6	210,0	0	8,0	0	4,1	83,4	0,335
7	210,0	0	8,0	0	4,1	75,6	0,336
8	168,0	-α	8,0	0	2,9	60,6	0,034
9	252,4	+α	8,0	0	5,4	37,4	0,226
10	210,0	0	2,3	-α	3,6	73,3	0,341
11	210,0	0	13,7	+α	4,4	60,9	0,038

Fonte: o autor.

O coeficiente de correlação obtido na análise de regressão foi relativamente elevado ($R^2=0,80$). A condição ótima para a formação de poros foi determinada pelo modelo estatístico por meio da derivada da Equação que melhor representou a relação entre as variáveis independentes com a variável dependente. O resultado desta análise foi tempo de reação de 6,35 minutos e temperatura de 208,8 °C.

Figura 23 Superfície de resposta e diagrama de Pareto para a variável dependente tamanho de poros < 198 nm.



Fonte: o autor.

Os efeitos da concentração e do tempo de reação na extração da lignina durante o pré-tratamento organossolve da fibra de coco moída foi avaliado usando o planejamento experimental descrito no item 4.3.1.2. A Tabela 9 mostra os valores das variáveis independentes com seus respectivos valores de rendimento, teor de celulose e hemicelulose estimados por CLAE, e teor de lignina residual.

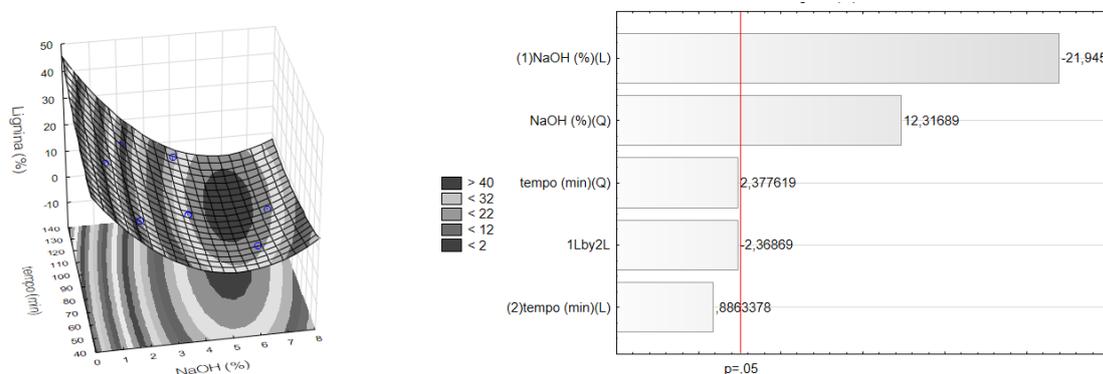
Tabela 9 Resultados de rendimento da explosão a vapor e tamanho de poros < 198 nm de acordo com o planejamento experimental descrito no item 4.3.1.2.

Exp.	NaOH (%)		Tempo (Min)		Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Rendimento (%)
	Valor real	Valor cod.	Valor real	Valor cod.				
1	1,88	-1	60,00	-1	17,7 ± 0,5	65,0 ± 0,1	19,9 ± 0,1	63,1
2	6,12	+1	60,00	-1	4,1 ± 0,1	71,1 ± 2,3	21,1 ± 1,5	35,6
3	1,88	-1	120,00	+1	19,2 ± 2,6	58,3 ± 3,1	19,2 ± 4,2	59,2
4	6,12	+1	120,00	+1	0,7 ± 0,1	83,9 ± 1,7	14,5 ± 0,1	29,2
5	4,00	0	90,00	0	3,7 ± 0,4	74,9 ± 3,4	21,9 ± 0,1	41,8
6	4,00	0	90,00	0	4,2 ± 0,1	74,4 ± 3,7	23,3 ± 0,9	37,5
7	4,00	0	90,00	0	4,2 ± 0,5	75,0 ± 1,5	20,3 ± 1,1	38,1
8	1,00	-α	90,00	0	26,1 ± 0,6	43,5 ± 0,4	13,3 ± 0,1	68,0
9	7,00	+α	90,00	0	3,4 ± 0,2	65,5 ± 4,2	12,8 ± 1,1	34,6
10	4,00	0	48,00	-α	4,5 ± 0,1	68,8 ± 0,7	22,4 ± 0,3	41,1
11	4,00	0	132,00	+α	7,7 ± 3,3	68,4 ± 0,1	17,3 ± 0,1	34,8

Fonte: o autor.

A Figura 24 mostra a superfície de resposta e o diagrama de Pareto obtido para a variável teor de lignina residual. No diagrama de Pareto constam os efeitos estimados de acordo com sua ordem de significância para o modelo. Observa-se que, nas condições estudadas, a variável concentração causou efeito linear negativo significativo, indicando que o aumento da concentração do catalisador provoca uma diminuição no teor de lignina residual. O efeito quadrático da concentração foi significativamente positivo, indicando que dentro das condições estudadas, o aumento do rendimento com o aumento da concentração ocorre em taxas crescentes, havendo um ponto de rendimento mínimo no teor de lignina residual. A diminuição da quantidade de lignina residual diminui o gasto de reagentes e o custo com a etapa de branqueamento.

Figura 24 Superfície de resposta e diagrama de Pareto para a variável dependente teor de lignina residual.



Fonte: o autor.

O coeficiente de correlação obtido na análise de regressão foi elevado ($R^2=0,99$). A condição ótima para a quantidade de lignina residual determinada pelo o modelo estatístico por meio da derivada da Equação que melhor representou a

relação entre as variáveis independentes com a variável dependente. O resultado desta análise foi tempo de reação de 99,1 minutos e concentração de NaOH de 5,66% (m/m).

5.3 Hidrogéis nanocompósitos com matriz de gelatina

A gelatina é produzida a partir da desnaturação do colágeno e seu conteúdo de proteínas pode variar de 85 a 92% (SCHRIEBER, R., 2007). A presença de resíduos de glicina, prolina, hidroxiprolina e lisina favorecem a reação de entrecruzamento com MBA via reação de Michael. A formação da ligação C-C entre as cadeias de gelatina e o MBA é promovida pela adição nucleofílica entre os grupos $-NH_2$ da gelatina e a carbonila β -insaturada da bisacrilamida (TANZI; FARE; GERGES, 2012). A Figura 25 mostra o comportamento do G_NCC10% seco, intumescido e no equilíbrio de intumescimento.

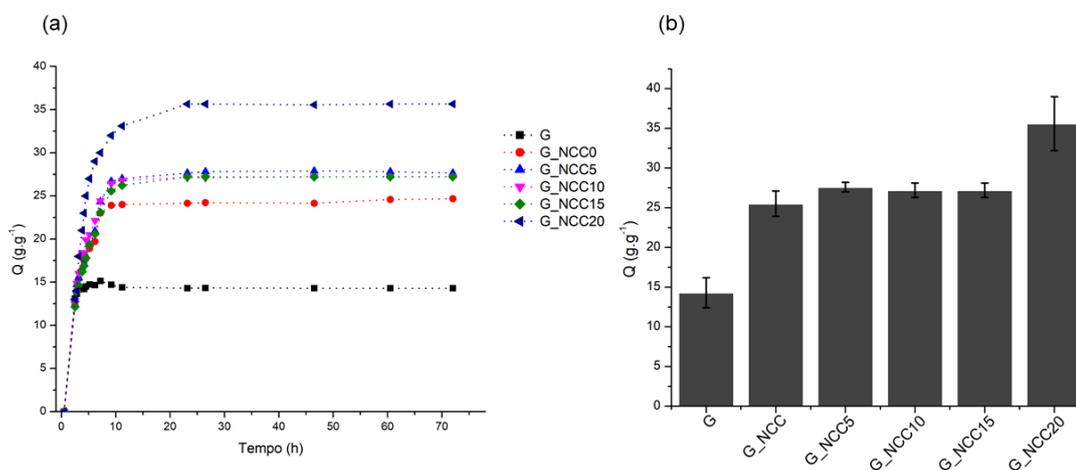
Figura 25 Mudança no volume do hidrogel de gelatina reforçado com 10% de NCC.



Fonte: o autor.

O parâmetro mais importante dos hidrogéis é o seu grau de intumescimento. Essa medida é um indicador indireto da quantidade de insumo agrícola que o hidrogel pode absorver. O grau de intumescimento dos géis é apresentado na Figura 26.

Figura 26 (a) Grau de intumescimento e (b) equilíbrio de intumescimento.



Fonte: o autor.

Os hidrogéis apresentaram comportamento semelhante durante às primeiras horas de contato com a água, com exceção do hidrogel de gelatina sem reticulante (G). Após a reticulação ocorreu um aumento da capacidade absorção de água. Esse comportamento foi atribuído à redução da formação parcial da estrutura ordenada de tripla-hélice da gelatina, o que diminui a disponibilidade de grupos funcionais que podem interagir com as moléculas de água. Os hidrogéis reticulados com MBA atingiram o estado de equilíbrio de intumescimento (Q_{eq}) em aproximadamente 24 horas e se mantiveram estáveis durante todo o período de ensaio (72 horas). O acréscimo da absorção de água dos hidrogéis reforçados foi atribuído ao aumento da hidrofiliabilidade do sistema. O aumento da hidrofiliabilidade do nanocompósito é acompanhado do aumento da diferença de pressão osmótica entre o gel e à solução externa, favorecendo um maior grau de intumescimento (XIE; WANG, A., 2009).

O hidrogel reforçado com 20% de NCC apresentou a maior capacidade de intumescimento. Esse comportamento pode ser explicado com base na hidrofiliabilidade e na formação de aglomerados (NCC) que aumentando a porosidade do hidrogel por meio de repulsões eletrostáticas entre às cadeias de gelatina e os grupos sulfato dos nanocristais. Abitbol *et al.* (2011) também observaram um aumento do Q_{eq} com o aumento da quantidade de NCC em hidrogéis de PVA. Os valores de Q_{eq} obtidos no presente trabalho foram maiores que os valores obtidos por Ooi, Ahmad e Amim (2015), para hidrogéis de gelatina reticulados com glutaraldeído e reforçados com nanocristais de celulose de fibras da casca de arroz ($19,7 \text{ g.g}^{-1}$), e Naseri *et al.* (2016), para hidrogéis de gelatina reticulados com genipina e reforçados com nanocristais de celulose ($2,7 \text{ g.g}^{-1}$).

Na Figura 27 são apresentadas às curvas de tensão-deformação obtidas para os hidrogéis intumescidos e os resultados resumidos na Tabela 10. Todos os hidrogéis reticulados apresentaram Curva em J. O fenômeno curva em J indica que em determinada deformação irá ocorrer um aumento significativo da tensão de compressão. Como esperado, os hidrogéis reforçados apresentaram os maiores valores de tensão máxima de compressão (σ_{max}). Este aumento está associado à interação física entre as nanopartículas e as cadeias de gelatina. De modo geral, a presença de partículas rígidas dispersas na matriz aumenta a rigidez final do nanocompósito. Foi observado um aumento gradual da σ_{max} e do $E_{30\%}$ de deformação

até a incorporação de 10% de nanocristais, após esse valor ocorre uma queda e um patamar é atingido.

Tabela 10 Módulo elástico ($E_{30\%}$), tensão máxima de compressão (σ_{max}) e deformação (%).

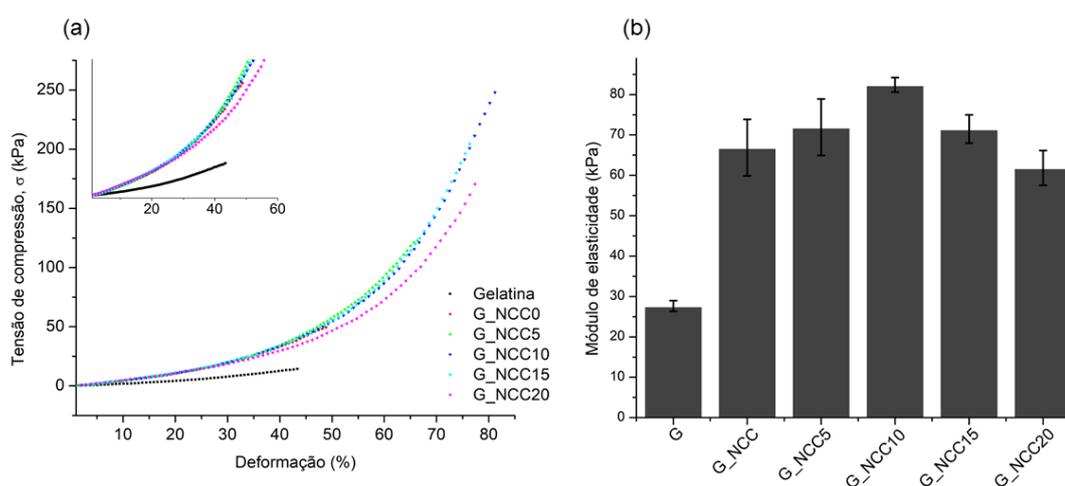
Formulação	$E_{30\%}$ (kPa)	σ_{max} (kPa)	Deformação (%)
G	27,6 ± 1,3	13,5 ± 1,1	41,7 ± 2,3
G_NCC0	66,8 ± 7,0	47,9 ± 2,12	46,7 ± 2,8
G_NCC5	71,9 ± 6,9	140,9 ± 11,9	68,65 ± 3,7
G_NCC10	82,4 ± 1,8	260,3 ± 17,4	81,0 ± 0,3
G_NCC15	71,5 ± 3,4	180,3 ± 5,2	73,9 ± 1,3
G_NCC20	61,8 ± 4,2	161,2 ± 15,9	76,55 ± 5,6

* N'-N-metilenobisacrilamida. ** trietilamina.

Fonte: o autor.

Um alto teor de nanocristais leva à formação de agregados e um aumento da hidrofiliicidade do sistema, aumentando a quantidade de água absorvida e diminuindo a estabilidade dimensional do hidrogel, contribuindo assim para um menor valor de módulo de elasticidade e tensão máxima de compressão (AHMAD THIRMIZIR *et al.*, 2013).

Figura 27 (a) Curvas de tensão-deformação e (b) resistência à compressão para os hidrogéis nanocompósitos com matriz de gelatina.



Fonte: o autor.

O aspecto físico do hidrogel de dupla camada pode ser observado na Figura 28. O Q_{eq} do hidrogel de dupla rede foi de aproximadamente 13,1 g.g⁻¹. Este comportamento foi atribuído à interação do alginato com a gelatina, levando a uma menor elasticidade do hidrogel e formação de uma estrutura mais rígida e compacta.

Figura 28 Hidrogel de dupla membrana.



Fonte: o autor.

As caracterizações para estes hidrogéis encontram-se em desenvolvimento.

6 RESULTADOS ESPERADOS

- Desenvolvimento de metodologias que em conjunto possibilitem a obtenção de hidrogéis de nanofibras de celulose com potencial para a liberação controlada de insumos agrícolas;
- Avaliação da liberação controlada de insumos agrícolas;
- Contribuição para valorização dos resíduos e biomassa agroindustriais, com agregação de valor por meio da obtenção de novo material biodegradável.
- Avaliação do ciclo de vida dos hidrogéis obtidos.

7 CONCLUSÕES

Com o objetivo de se ampliar e agregar valor a um subproduto da cadeia do agronegócio, o presente trabalho investigou a extração, modificação e aplicação de nanocristais de celulose do línter de algodão e celulose microfibrilada da fibra de coco. Foi demonstrado que a extração e modificação de superfície dos nanocristais de celulose pode ser obtida em meio aquoso sem perda de suas propriedades.

Os nanocristais foram usados como agentes de reforço e reticulantes físicos para a formação de hidrogéis de gelatina. Os hidrogéis obtidos possuem estrutura rígida, com capacidade de absorção de água de 10 vezes a sua massa seca e mecanicamente mais resistentes que o hidrogel sem a incorporação de nanocristais. Os hidrogéis com estrutura dupla membrana apresentaram uma absorção de água inferior aos hidrogéis contendo apenas uma rede polimérica.

A partir dos resultados obtidos pelo planejamento experimental, foi possível definir a condição que maximiza a produção de poros no pré-tratamento de explosão a vapor e extração de lignina no pré-tratamento Organossolve.

Nesse estudo foram avaliadas novas estratégias para a obtenção de hidrogéis biodegradáveis que podem ser aplicados na agricultura para a liberação de água e fertilizantes. Ressalta-se que a abordagem desenvolvida não utiliza solventes **orgânicos ou reagentes cancerígenos e/ou mutagênicos**, tornando potencialmente seguro ao meio-ambiente.

CRONOGRAMA

ATIVIDADES	ANO 2017/2018						
	Ago/Set	Out/Nov	Dec/Jan	Jan/Fev	Mar/Abr	Mai/Jun	Jul/Ago
AdEquação e planejamento	■						
Extração da celulose microfibrilada da fibra de coco	■	■					
Elaboração, reticulação e otimização da síntese dos hidrogéis	■	■	■				
Caracterização das amostras	■	■	■	■	■		
Ensaio de liberação controlada de NPK				■	■		
Avaliação do ciclo de vida	■	■	■	■	■	■	■
Escrita de artigos e conclusão da tese	■	■	■	■	■	■	■
Defesa							■

REFERÊNCIAS
