

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA, MATEMÁTICA E
EDUCAÇÃO**

GABRIELA APARECIDA CONTIERI

**Compósitos à base de quitosana e fibras de
celulose como um potencial sistema para
liberação controlada de fertilizantes**

ARARAS

2021

GABRIELA APARECIDA CONTIERI

**Compósitos à base de quitosana e fibras de
celulose como um potencial sistema para
liberação controlada de fertilizantes**

Monografia apresentada ao curso de
Licenciatura em Química da Universidade
Federal de São Carlos para obtenção do
título de Licenciada em Química.

Orientação: Prof. Dr. Roselena Faez

Coorientação: Lucas Luiz Messa

ARARAS

2021

GABRIELA APARECIDA CONTIERI

Compósitos à base de quitosana e fibras de celulose como um potencial sistema para liberação controlada de fertilizantes

Monografia apresentada ao curso de
Licenciatura em Química da Universidade
Federal de São Carlos para obtenção do título
de Licenciada em Química.

Orientação: Prof. Dr. Roselena Faez

Coorientação: Lucas Luiz Messa

Data da defesa: 10/06/2021

Resultado:

Banca examinadora

Ms. Débora França

Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Adriano Lopes de Souza

Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dra. Roselena Faez

Universidade Federal de São Carlos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus e Nossa Senhora Aparecida, por terem me abençoado e cuidado de mim.

A minha família que, mesmo longe, continuou sendo minha base, meu consolo e força. Jamais teria conseguido sem o apoio deles. Também agradeço a minha segunda família que construí durante minha graduação, a República Viracopos, que me ensinaram sobre amizade, união e responsabilidade. Ao meu namorado, que me deu força, foi um dos meus maiores incentivadores e acreditou em mim.

Gostaria de agradecer também a Prof. Dr. Roselena Faez, que me deu uma oportunidade em seu laboratório, me ensinou, incentivou e me guiou durante todo meu trabalho no grupo, com certeza, uma das melhores professoras que já conheci. Ao Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes, que foi onde realizei toda minha pesquisa e ao grupo de estudantes que me acompanharam nessa trajetória, em especial ao aluno de doutorado Lucas Luiz Messa, por ter me ajudado e me ensinado tanto nesses anos.

Agradeço por fim, a Universidade Federal de São Carlos por toda infraestrutura e corpo docente que ao longo dos anos me ensinaram tanto.

RESUMO

Os fertilizantes químicos são importantes para indústria agroquímica quando adicionados ao solo para fornecem os nutrientes necessários para o crescimento de plantas. Como uma alternativa mais sustentável produtos inovadores e inteligentes vêm sendo desenvolvidos, os fertilizantes de liberação controlada. Esse produto proporciona uma liberação prolongada de nutrientes para a planta em quantidades pequenas. A introdução desses materiais na agricultura possibilita amenizar contaminações da água de rios, lençóis freáticos e, também, do meio ambiente. Este trabalho buscou melhorar a eficiência do uso de fertilizantes químicos com o desenvolvimento de um compósito preparado a partir de quitosana e fibras do bagaço de cana-de-açúcar. Polímeros biodegradáveis como a quitosana e fibras celulósicas vêm sendo explorados para o desenvolvimento de materiais compósitos “verdes” com propriedades de grande interesse tecnológico como capacidade de liberação prolongada de nutrientes. A quitosana é insolúvel em água, o que torna seu uso como matriz de revestimento viável, atuando como uma barreira hidrofóbica que irá diminuir a disponibilidade dos nutrientes para o meio. As fibras celulósicas, por sua vez, atuam como um meio biossorvente para os nutrientes, contribuindo para retardar a liberação dos mesmos. Adicionalmente, as fibras sorvidas foram caracterizadas por técnicas morfológicas (Microscopia Eletrônica Varredura (MEV), estruturais (Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), difração de Raios X (DRX) e térmicas (TGA). Pode-se observar que o compósito desenvolvido possui potencialidades para ser um fertilizante de liberação controlada, devido aos seus resultados promissores de sorção. Além disso, preocupada com o atual cenário da educação, novas propostas didáticas são necessárias para garantir um ensino de qualidade, a Ilha Interdisciplinar da Racionalidade, propõe um ensino emancipador e torna os alunos autores da sua própria educação, com isso, temas mais atuais podem ser trabalhados, como a inserção de biopolímeros no ensino de química orgânica.

Palavras-chave: Ferti liberadores, compósitos, polímeros.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
1.1 Fundamentação teórica	11
1.1.1 Fertilizantes de liberação controlada.....	11
1.1.2 Polímeros biodegradáveis: Quitosana	11
1.1.3 Fibra do bagaço de cana-de-açúcar	12
1.1.4 Tratamentos químicos de fibras vegetais	13
1.1.5 Biossorção	14
1.1.6 Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT).....	15
1.1.7 A Ilha Interdisciplinar de Racionalidade (IIR).....	16
2. OBJETIVO	17
2.1 Objetivos específicos	17
3. MATERIAL E MÉTODOS DA PESQUISA CIENTÍFICA	18
3.1 Reagentes	18
3.2 Bagaço de cana-de-açúcar.....	18
3.2.1 Fibras de bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	18
3.2.2 Fibras de bagaço de cana-de-açúcar modificadas	19
3.3 Procedimentos de sorção multielementar em fibras de bagaço de cana-de-açúcar modificadas quimicamente	19
3.4 Quantificação da capacidade de biossorção.....	20
3.5 Capacidade de sorção.....	20
3.6 Preparação dos compósitos quitosana aditados com fertilizante NPK e fibras	20
3.7 Caracterização do material.....	21
3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	21
3.7.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	21
3.7.3 Difração de raios X (DRX)	21
3.7.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	22
3.8 Preparação dos compósitos quitosana sorvidos com fertilizante NPK.....	22
3.9 Teste de entumescimento do filme em água.....	22
4. METODOLOGIA DA ATIVIDADE PEDAGÓGICA	23
4.1 Início da Ilha Interdisciplinar da Racionalidade (IIR)	23
4.1.1 Situação a ser estudada.....	23
4.1.2 Panorama espontâneo	23
4.1.3 Consulta aos especialistas e especialidades	23

4.1.4	Indo a campo	23
4.1.5	Abertura aprofundada de caixas pretas e busca de princípios disciplinares	24
4.1.6	Esquema global da situação estudada	24
4.1.7	Abertura de caixas-pretas sem a ajuda de especialistas	24
4.1.9	Análise de dados.....	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PESQUISA CIENTÍFICA	25
6.	CONCLUSÃO	40
6.1	Conclusão pesquisa científica	40
6.2	Conclusão atividade pedagógica.....	41
7.	REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

Solos saudáveis sustentam o crescimento das plantas, principalmente fornecendo suporte mecânico, água e nutrientes e, por isso, qualquer alteração neste meio pode refletir em baixos rendimentos de cultura ou gerar plantas com deficiências nutricionais (RYAN; J., 2015). O crescimento das plantas e sua qualidade estão, principalmente, relacionados com a quantidade de fertilizantes e água. Os fertilizantes são um dos produtos mais importantes da indústria agroquímica, eles são adicionados ao solo para fornecer os nutrientes necessários para o crescimento de plantas (RYAN; J., 2015; TOMASZEWSKA; JAROSIEWICZ, 2002; WU; LIU, 2008). Entretanto, quando usados de maneira incorreta, os fertilizantes trazem perigos potenciais para o ambiente, resultando na contaminação da água de rios, lençóis freáticos e, também, do meio ambiente (WU; LIU, 2008). De acordo com os relatos de Wu and Liu (2008), cerca de 40-70% de nitrogênio, 80-90% de fósforo e 50-70% de potássio provenientes de fertilizantes químicos aplicados são perdidos para o meio ambiente e não podem ser absorvidos pelas plantas, o que causa não só grandes perdas econômicas e de recursos, mas também uma poluição ambiental muito grave. Além disso, uma alta concentração pode produzir efeitos colaterais na cultura, causando danos ao ambiente circundante (RYAN; J., 2015; WU; LIU, 2008).

Com isso, é necessário buscar formas sustentáveis e inteligentes baseadas no uso racional de recursos sem gerar grandes impactos ao ambiente. Buscando alternativas que se foquem em sistemas eficientes, algumas melhorias incluem: sistemas de entrega para melhorar a dispersão de nutrientes/pesticidas; sensores para análise de resíduos de fertilizantes e pesticidas de solo e da cultura; e sensoriamento remoto, mapeamento de rendimento e sistemas de posicionamento para crescimento de culturas/controle de doenças (RYAN; J., 2015).

O desenvolvimento de novos biocompósitos a partir de fibras vegetais vem recebendo notável destaque em diversas áreas devido suas altas propriedades específicas, sua abundância, a facilidade de obtenção e por seu potencial de biodegradação (MOHAMMED *et al.*, 2015). Além disso, a crescente demanda pelo uso de recursos renováveis, resíduos agrícolas no preparo de materiais é considerada uma tendência promissora e adequada, já que além de usarem fontes renováveis e mais baratas, como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e entre outras, promovem a redução dos impactos ambientais e a diminuição de extração e refino de petróleo para a produção de polímeros sintéticos (ABDUL *et al.*, 2016; BRITO *et al.*, 2009).

Considerando os recentes esforços de pesquisas voltadas no desenvolvimento da próxima geração de materiais, produtos e processos, os biocompósitos de recursos locais e renováveis oferecem sustentabilidade, a ecologia industrial, a ecoeficiência e promovem alguns dos princípios da química verde, como a redução de toxicidade, uso de matérias primas de origem renovável e produto degradável (BHARATH; BASAVARAJAPPA, 2016; RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017). Os compósitos podem ser projetados a partir de uma seleção adequada de fibras, matrizes, aditivos e métodos de processamento. Os tratamentos químicos pelos quais as fibras vegetais são submetidas para a modificação superficial desempenham o papel de controlar as relações de interface de compósitos resultantes (CHAKER *et al.*, 2013). Entretanto, um dos desafios enfrentados ao se trabalhar com fibras de resíduos agrícolas é que elas possuem grande variação de características e propriedades físico-químicas, as quais podem ser influenciadas por inúmeros fatores, incluindo o tipo e a origem da fibra (RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017).

Os biocompósitos têm atraído muito atenção de pesquisadores nos últimos anos devido à obtenção de materiais com novas e/ou melhores propriedades, que não podem ser obtidas por polímeros individuais (ABDUL *et al.*, 2016). Alguns autores verificaram que a introdução de materiais celulósicos como reforço em matrizes poliméricas resulta em melhoria de propriedades, como: capacidade de absorção de água, liberação de princípios ativos, além de melhoria das propriedades mecânicas (HUANG *et al.*, 2018; WU; LIU, 2008). Na literatura há inúmeros trabalhos que relacionam quitosana e fibras naturais para, principalmente, reforçar o polímero e não com a finalidade de melhorar as propriedades de liberação de fertilizantes, o que torna o presente projeto de pesquisa de alta relevância. Objetiva-se que filmes de quitosana/celulose possam contribuir para reduzir as taxas de liberação dos nutrientes dispersos na matriz polimérica e sorvidos nas fibras. Os filmes foram projetados como uma matriz de quitosana reforçada com fibras de celulose contendo nutrientes adsorvidos. Desta maneira pretende-se prolongar o tempo da liberação dos macronutrientes N, P e K em água.

Para que tenhamos um futuro mais conscientes e uma população que se preocupe com o futuro do nosso planeta precisamos começar o processo de conscientização dentro da sala de aula. O desenvolvimento de novos materiais tende a crescer cada dia mais e inserir esta temática na escola desperta a curiosidades dos alunos, pois, além de estimular a saber mais sobre esses materiais e agregar um ensino de qualidade com cunho científico, traz compreensão do mundo físico, social, político e econômico.

Para isso, a Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT) seria parte de uma educação voltada para futuros cidadãos abordando as relações complexas entre ciência e sociedade, além disso, trata-se de uma metodologia promissora para trabalhar situações cotidianas e despertar interesse pelo conhecimento científico (RICHETTI, 2008).

Os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs) abordam as quatro premissas apontadas pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (Unesco) como eixos estruturais da educação na sociedade contemporânea: aprender a conhecer, aprender a fazer, aprender a viver e aprender a ser (BRASIL, 2000). Para tanto, a UNESCO (2005) argumenta que “[...] continuar aceitando que grande parte da população não receba formação científica e tecnológica de qualidade agravará as desigualdades do país e significará seu atraso econômico e político no mundo globalizado”.

Um dos desafios do ensino de química é apontado na proposta curricular do estado de São Paulo:

Atualmente, o ensino de Química baseia-se na transmissão de informações, na aprendizagem mecânica de definições e de leis isoladas, na memorização de fórmulas e equações. Reduz-se o conhecimento químico a muitos tipos de classificações, à aplicação de regras desvinculadas de sua real compreensão. Há uma preocupação com apresentar uma grande quantidade de informações, na tentativa de se cumprir todo o conteúdo que os livros didáticos tradicionalmente abordam. Dessa maneira, torna-se difícil o envolvimento efetivo dos estudantes no processo de construção de seus próprios conhecimentos (Proposta Curricular do Estado de São Paulo, p. 41, 2008).

Fourez (2005) propõe a Ilha Interdisciplinar da Racionalidade (IIR), que se baseia no Ensino de Ciências relacionada a uma situação-problema, com o intuito de promover a autonomia dos estudantes sobre a sua educação.

Para o ensino a partir da IIR é necessário contextualizar de maneira que o aluno tenha conhecimento do que será tratado e que faça parte do seu cotidiano. Para este trabalho, a abordagem de biopolímeros será a base para o ensino de química orgânica.

Neste contexto, com o desenvolvimento da ciência e tecnologia dos polímeros torna-se necessário levar para a sala de aula as novidades e mostrar um outro lado dos polímeros que estão cada vez mais fazendo parte da nossa sociedade. Alguns trabalhos pesquisados na literatura abordam o tema “ensino de polímeros”, como TAMIASSO-MARTINHON (2019), OZÓRIO (2015) e NASCIMENTO (2018) apresentam uma metodologia de contextualização do conteúdo de química orgânica voltadas para o estudo de polímeros sintéticos. Com isso, este

trabalho mostra-se de suma importância pois, além de possuir uma temática distinta para química orgânica, baseia-se em uma metodologia de ensino diferente para a temática.

Neste sentido, proporcionar que o aluno tenha um pensamento interdisciplinar, além de fornecer subsídios metodológicos acerca da construção de uma representação. De modo geral, a IIR busca favorecer o desenvolvimento da autonomia dos estudantes em relação à ciência e tecnologia e, principalmente, ao que concerne à formação social e pessoal.

Por fim, o presente trabalho busca o desenvolvimento de um novo biocompósito utilizando um biopolímero, que será o tema principal da atividade proposta para os alunos.

1.1 Fundamentação teórica

1.1.1 Fertilizantes de liberação controlada

O uso de fertilizantes de liberação controlada tem sido uma alternativa eficaz para reduzir o consumo de fertilizantes e minimizar a poluição ambiental (JAMNONGKAN; KAEWPIROM, 2010). Os fertilizantes revestidos de liberação controlada trazem várias vantagens para o solo, pois eles possibilitam a biodisponibilidade regular e contínua de nutrientes, evitando a perda dos mesmos por lixiviação, volatilização e imobilização; evita altas concentrações de sais no solo, impedindo danos às raízes; facilita o manuseio de fertilizantes: contribuindo para uma redução da poluição ambiental pelo NO_3^- ; atribuição de valor ecológico à atividade agrícola (menor contaminação de águas subterrâneas e superficiais); redução de custos de produção (WU; LIU, 2008).

Estes fertilizantes podem ser preparados revestindo grânulos de fertilizantes convencionais com vários materiais que reduzem a sua taxa de dissolução. Com isso, as taxas de liberação e dissolução de fertilizantes solúveis em água dependem dos materiais de revestimento. A degradabilidade é um foco importante da pesquisa neste campo devido à atenção renovada em relação ao meio ambiente (KREZE; STANA-KLEINSCHEK; RIBITSCH, 2001; WU; LIU, 2008). Por outro lado, problemas de poluição ambiental relacionados aos resíduos deixados no solo após aplicação de materiais de liberação controlada tem sido um desafio a se superar.

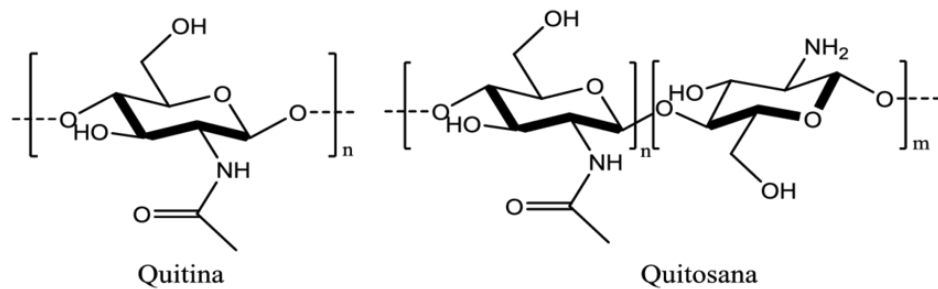
1.1.2 Polímeros biodegradáveis: Quitosana

Polímeros renováveis e biodegradáveis como amido (MUKERABIGWI *et al.*, 2015), quitosana (SANTOS, B. R. *et al.*, 2015) e celulose (MOHAMMED *et al.*, 2015) estão sendo explorados como materiais de revestimento para melhorar o desempenho de fertilizantes e

reduzir o efeito adverso no meio ambiente. Dentre eles, a quitosana, Figura 1, é um biopolímero natural oriundo da quitina, extraída do exoesqueleto de insetos e crustáceos, além de ser um dos polímeros naturais mais abundantes do planeta (COUTINHO, 2016).

Tanto a quitina, quanto a quitosana são copolímeros constituídos por unidades *N*-acetil-*D*-glicosamina e *D*-glicosamina em proporções variáveis, porém na quitina o primeiro tipo dessas unidades predomina, e a quitosana é composta por unidades *D*-glicosamina. Geralmente, é difícil de se obter quitosana com elevado grau de desacetilação, pois, à medida que este aumenta, a possibilidade de degradação do polímero também aumenta (SILVA, H. S. R. C.; SANTOS; FERREIRA, 2006).

Figura 1: Estrutura química da quitina e quitosana.



Fonte: Imagem de domínio público editada pela autora.

A quitosana tem tido uma área de aplicação muito extensa devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade (LORENA *et al.*, 2017). Uma de suas principais vantagens é a compatibilidade com materiais inorgânicos e poliméricos, possibilitando a obtenção de novos materiais com novas ou melhores propriedades (MESSA, L. L. *et al.*, 2016). Devido suas taxas de liberação e intumescimento em água, este biopolímero tem sido utilizado como material de revestimento no preparo de microesferas para liberação controlada de fertilizantes (COUTINHO, 2016; LORENA *et al.*, 2017; MESSA, L. L. *et al.*, 2016; WU; LIU, 2008).

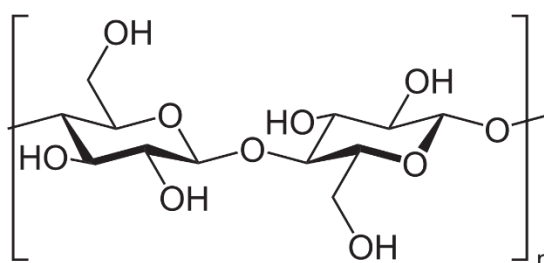
1.1.3 Fibra do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo fibroso da extração do caldo de cana-de-açúcar pelas moendas, e representa um dos mais importantes subprodutos da indústria

sucroalcooleira. É um material vegetal lignocelulósico, formado por microfibrilas de celulose unidas por uma matriz de lignina e hemicelulose (LIGOWSKI; SANTOS; FUJIWARA, 2015).

A hemicelulose apresenta uma estrutura complexa responsável por características como baixa cristalinidade, baixa massa molar e alta absorção de água pela fibra do bagaço (BEN SGHAIER *et al.*, 2012). Por sua vez, a lignina é constituída por macromoléculas, responsável por proporcionar rigidez à parede celular (BRITO *et al.*, 2009; COUTINHO, 2016). Finalmente, a celulose é o polímero de origem vegetal mais abundante, formado por um homopolímero linear composto de unidades de anidroglicose, as quais são ligadas entre si através de ligações β -(1-4)-glicosídicas (Figura 2), e possui estrutura fibrilar, além de ser um material renovável, de baixo custo e biodegradável. Quando usado como reforço de matrizes termoplásticas, fibras celulósicas agregam ao material baixa densidade e elevadas propriedades mecânicas (LIGOWSKI; SANTOS; FUJIWARA, 2015; LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO, 2006). A fibra do bagaço será utilizada neste trabalho com dois intuitos, reforço da matriz polimérica e fonte extra de fertilizante.

Figura 2: Unidade de repetição da celulose.



Fonte: Imagem de domínio público.

1.1.4 Tratamentos químicos de fibras vegetais

O isolamento de celulose a partir de fibras lignocelulósicas pode ser realizado através de diversos tratamentos químicos cuja finalidade é romper o complexo celulose-lignina-hemicelulose sem degradar as fibras de celulose (SILVA, R. *et al.*, 2009). Entretanto, um dos desafios enfrentados ao se trabalhar com fibras de resíduos agrícolas é que elas possuem grande variação de características e propriedades físico-químicas, as quais podem ser influenciadas por inúmeros fatores, incluindo o tipo e a origem da fibra (CHAKER *et al.*, 2013; COUTINHO, 2016; SUN *et al.*, 2004).

Processos químicos que reduzam ou eliminem o uso e geração de substâncias nocivas é de grande interesse em termos de química verde. Estudos têm mostrado que tratamentos utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e perácidos podem ser processos alternativos e promissores para a deslignificação de resíduos agroindustriais (DA SILVA, K. M. D. *et al.*, 2012; RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017). Um tratamento muito comum utilizado para fibras naturais é a mercerização. Este processo consiste de tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) para solubilização da hemicelulose (KIM; NETRAVALI, 2010), produzindo um material rico em celulose e lignina.

Tratamentos com peróxido de hidrogênio em meio alcalino são utilizados como deslignificantes. Nestes métodos, o íon peróxido ataca preferencialmente os grupos carbonila e etileno presentes na lignina. Como consequência, os componentes cromóforos como quinonas, cinamaldeído e cetonas de anel conjugado são convertidos em espécies não cromóforas. Além disso, devido ao peróxido de hidrogênio ser instável em meio alcalino e se decompor rapidamente, os íons formados reagem degradando a lignina e hemicelulose, deixando estas espécies solúveis no meio (SUN *et al.*, 2000).

1.1.5 Biossorção

Para que a fibra seja uma fonte extra de nutrientes, a mesma precisa passar por um processo de biossorção dos nutrientes NPK.

O emprego de biossorventes é uma alternativa eficaz e de baixo custo, pois trata-se de resíduos agroindustriais, industriais, florestais e urbanos que podem ser reutilizáveis em sistemas com grande capacidade de descontaminar grandes volumes de efluentes (MITTAL; KURUP; GUPTA, 2005; RASHED, 2013; PUTRA *et al.*, 2014)

Embasado na biossorção, os vegetais utilizados como biossorventes possuem grande facilidade de acesso e uma variedade de sítios de sorção disponíveis que facilitam a adsorção iônica (MARTIN-LARA, 2010; ALOMÁ *et al.*, 2012). As biomassas empregadas nesta pesquisa, são constituídas por celulose, hemicelulose e/ou lignina, os quais são capazes de adsorver metais por conter grupos funcionais como ácidos carboxílicos, álcoois, aminas, entre outros. Segundo Verma *et al.* (2012), estes grupos possuem grande afinidade por íons metálicos.

O termo “sorção” pode ser utilizado tanto para adsorção quanto para absorção. Entretanto, absorção é um mecanismo em que ocorre a incorporação de uma substância que se encontra em um estado e se insere a outra substância de um estado diferente, por exemplo, líquidos serem absorvidos por um sólido ou gases a serem absorvidos pela água. A adsorção é

um processo físico-químico em que ocorre ligações de íons ou moléculas em superfície de uma outra molécula. Por conseguinte, a biossorção é colocada como um subtermo de adsorção, em que o material sorvente é de origem biológica (ZUQUETTE; SILVA; GARCIA, 2008).

1.1.6 Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT)

Frente à sociedade de consumo atual e à globalização no mundo, uma educação que trabalhe assuntos científicos contextualizados com o conteúdo vem sendo cada vez mais necessária. A Alfabetização Científica e Tecnológica (ACT) surge como uma necessidade de compreender ciência e tecnologia para que possam atuar como cidadãos capazes de ler, entender e expressar suas opiniões sobre assuntos de natureza científica e tecnológica (SASSERON, 2016).

O objetivo dessa prática metodológica é de promover a autonomia do indivíduo para interagir em assuntos que envolvam ciência e tecnologia. Esse processo é uma exigência urgente para a sociedade, por ser um fator essencial do desenvolvimento humano, de modo que a defendam como sendo necessária para todos os cidadãos.

Para Fourez (2005) se posicionar perante uma situação, o indivíduo deve ter autonomia, comunicação e domínio.

i. **Autonomia:** relacionada com a necessidade de o indivíduo assumir uma posição fundamentada frente às situações concretas, sem ficar dependendo totalmente dos conhecimentos de especialistas ou receitas prontas. Quando o indivíduo apresenta conhecimentos para se posicionar de maneira autônoma frente a determinadas situações, mantém uma interação com os especialistas mais igualitária, além de poder se comunicar com outras pessoas envolvidas nessa situação. Esse objetivo trata-se, principalmente, do componente pessoal do indivíduo.

ii. **Comunicação:** para o indivíduo se posicionar frente a uma situação concreta, ele deve ter a capacidade de expressar suas ideias, utilizando adequadamente o domínio das palavras, conceitos e estruturas de representação, bem como organizar boas argumentações. Esse objetivo diz respeito ao componente cultural, social e teórica.

iii. **Domínio:** objetivo que implica no “saber-fazer” e no “poder-fazer”, considerando as possibilidades individuais e sociais, o domínio dos conhecimentos necessários e a responsabilidade. Refere-se ao indivíduo saber relacionar os conhecimentos com a situação-problema. Esse domínio pode ser observado pela coerência entre os conhecimentos expostos e as argumentações diante da situação enfrentada.

Nesse contexto, um indivíduo pode ser considerado alfabetizado científica e tecnologicamente:

[...] quando seus saberes lhe proporcionaram uma certa **autonomia** (possibilidade de **negociar** suas decisões frente às pressões naturais ou sociais), uma certa **capacidade de comunicação** (encontrar maneiras de se expressar), e um **certo domínio e responsabilidade**, frente a situações concretas (como o contágio, o processo de congelamento, um computador, um fax, um motor diesel, etc) (FOUREZ, 2005, p. 62).

É preciso destacar que o processo de ACT “[...] não consiste apenas na materialidade das situações, mas também na vida afetiva, social, ética ou cultural” (PAIVA, 2016).

Fourez (2008) propõe a Ilha Interdisciplinar de Racionalidade, trata-se de uma metodologia que permite estratégias sócio construtivas que podem ser trabalhadas em sala de aula. Além disso, usa problemas do conhecimento dos alunos para teorização do conteúdo, tornando o processo de ensino e aprendizado mais significativo.

1.1.7 A Ilha Interdisciplinar de Racionalidade (IIR)

Para trabalhar com as representações no ensino, Fourez (2005) propõe um Ensino de Ciências baseado no modelo de ensino interdisciplinar e contextualizado, de maneira que os estudantes possam criar modelos para descrever um projeto contextualizado para determinados destinatários utilizando representações científicas socialmente construídas (PAIVA, 2016).

O autor propõe que seja feito em sala de aula algo que comumente fazemos em nosso cotidiano, construir representações, propondo etapas para isso. Sugere que a mediação dos conhecimentos ocorra através de negociações, entre o estudante-estudante e o estudante-professor, com o intuito de desenvolver a autonomia dos estudantes, e, trazer sentido e finalidade aos conhecimentos com a construção de sua autonomia, de comunicar-se com os outros e de participar da vida social (PAIVA, 2016).

A IIR está relacionada a uma situação-problema que pode ser elaborada pelo próprio professor que atenda o nível de conhecimento dos alunos, instigue os alunos a pesquisarem sobre a problemática, executável no intervalo de tempo disponível e passível de abordagens multidisciplinares (PAIVA, 2016).

Seguindo a proposta feita por Schmitz e Pinho-Alves (2004), o desenvolvimento de uma IIR, inicia-se na chamada Etapa Zero onde é recomendado que o professor elabore um planejamento de ensino, reconhecendo a realidade dos estudantes, determinando os objetivos, selecionando e organizando os possíveis conteúdos a serem tratados, procedimentos e recursos, além de estabelecer o plano de ensino e os critérios de avaliação (TRINDADE *et al.*, 2016).

Fourez (2005), também sugere etapas para orientar o desenvolvimento da IIR:

- i) **Elaboração de clichê da situação estudada:** trata-se de uma “tempestade de ideias” que ocorre após a apresentação da situação-problema. É quando os participantes elaboram questões sobre a situação, baseadas em suas hipóteses e ideias iniciais;
- ii) **Panorama espontâneo:** etapa na qual se busca ampliar o contexto do clichê. Faz-se um levantamento dos fatores que podem estar relacionados com o desenvolvimento

da IIR, como as pessoas envolvidas, as normas e as condições impostas pela situação, as posturas e tensões, as caixas-pretas, as bifurcações e as especialidades envolvidas com o tema;

iii) **Consulta aos especialistas e especialidades:** os especialistas considerados na etapa anterior são escolhidos e consultados conforme a necessidade. Essa consulta pode se dar por meio de palestras sobre o tema ou durante as aulas. É indicado que a explanação leve em conta as dúvidas e os pontos considerados importantes pela equipe. Nessa etapa, o tema é abordado sob o ponto de vista da especialidade consultada, trazendo novos conhecimentos aos estudantes;

iv) **Indo a campo:** trata-se do momento dedicado a visitas técnicas, realização de experimentos, pesquisas teóricas, entrevistas, entre outros, com o objetivo de articular aspectos teóricos com a prática;

v) **Abertura aprofundada de caixas pretas e busca de princípios disciplinares:** momento em que as caixas-pretas relacionadas às disciplinas específicas devem ser abertas. Isso pode ocorrer por meio das aulas;

vi) **Esquema global da situação estudada:** elabora-se uma síntese ou esquema geral da IIR. Pode ser feita por meio de um resumo ou de figuras que representem o que foi realizado e as decisões tomadas até o momento;

vii) **Abertura de caixas-pretas sem a ajuda de especialistas:** etapa na qual a autonomia do grupo se destaca. Trata-se de buscar conhecimentos, aprofundando-se em determinadas questões, sem a ajuda de especialistas da área;

viii) **Síntese da IIR produzida:** elabora-se uma síntese da IIR, que pode ser feita oralmente ou por escrito, considerando a resposta à situação-problema e a criação de um produto final, que pode ser um texto, uma maquete, um relatório, um cartaz, etc. Essa etapa, geralmente, induz os estudantes a uma negociação e a um comprometimento por parte dos participantes do projeto, resultando na construção da Ilha de Racionalidade (IIR) (PAIVA, 2016. p. 66-68.).

A partir do que foi exposto, este trabalho tem duas principais finalidades: (i) melhorar a eficiência de uso de fertilizante químico através de biocompósitos "verdes" preparados a partir de resíduos agroindustriais e (ii) contextualizar a química orgânica utilizando biopolímeros como principal temática através da metodologia de ensino de IIR.

2. OBJETIVO

Desenvolver e caracterizar materiais compósitos à base de quitosana e fibras de celulose como filmes para liberação prolongada do fertilizante a base de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK); promover a construção de conhecimento de química orgânica utilizando a contextualização de biopolímeros através da aplicação de IIR em alunos do terceiro ano do ensino médio.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar as interações entre as diferentes fibras e macronutrientes nitrogênio, fósforo e potássio;
- Avaliar e otimizar os parâmetros (concentração e homogeneidade) da mistura quitosana/fibras;

- Otimizar as condições de preparo (volumes, tempo de secagem, temperatura e espessura) do filme quitosana/celulose por técnica de *casting*;
- Caracterizar os materiais preparados por técnicas morfológicas (MEV), estruturais (FITR, DRX) e térmicas (TGA);
- Elaborar uma Ilha Interdisciplinar da Racionalidade juntamente com o conteúdo de química orgânica para contextualização dos alunos sobre o tema de biopolímeros;
- Promover a construção do conteúdo de biopolímeros através da IIR;
- Possibilitar que os alunos construam sua própria autonomia dentro do ensino;
- Iniciar um processo de ACT nos estudantes;
- Avaliar o crescimento de cada aluno no decorrer da atividade, a fim de garantir a interiorização do conhecimento;
- Desenvolver habilidades operacionais, como a interpretação de contextos e realização de debates, a autonomia, a comunicação e o domínio de conhecimentos científicos, tecnológicos e sociais.

3. MATERIAL E MÉTODOS DA PESQUISA CIENTÍFICA

3.1 Reagentes

Quitosana (Polymar S/A, grau de desacetilação mínimo de 85%), ácido acético glacial (CH_3COOH , 99%, J. T. Baker), cloreto de potássio (KCl, 99%, Synth), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99%, Synth), fosfato de sódio monobásico anidro (NaH_2PO_4 , 98%, Synth) e água destilada. Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação. Kit colorimétrico para amônia (Ammonia médium range reagente kit, HANNA instruments) e kit colorimétrico para fósforo (Fósforo UV – PP, Gold Analisa Diagnóstica Ltda).

3.2 Bagaço de cana-de-açúcar

3.2.1 Fibras de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

O bagaço utilizado foi obtido nas usinas da região de Araras. Inicialmente, a biomassa foi submetida à limpeza e processamento. Ela foi lavada abundantemente em água fria e, em seguida, com água destilada aquecida, com o intuito de extrair compostos solúveis e resíduos sólidos. Em seguida, a biomassa foi moída em moinho analítico para converter as fibras em partículas. Foram utilizadas as fibras com tamanho igual ou inferior a 0,12 mm.

3.2.2 Fibras de bagaço de cana-de-açúcar modificadas

No tratamento com peróxido alcalino, o bagaço inicialmente foi tratado com hidróxido de sódio (NaOH 4% m/v, 70 °C, 5 min) (GU; HSIEH, 2017), onde ocorre remoção principalmente de hemicelulose resultando na primeira fibra modificada, denominada celulignina. A deslignificação do bagaço alcalinizado foi realizada com peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 4% v/v, 45 °C, 6 h, pH 11.5) (MESSA, L.; FAEZ, 2020), visando a remoção ligninas restante, rendendo uma fibra com maior teor de celulose, denominada celulose alcalina. Por fim, as fibras celulignina e celulose alcalina foram secas em estufa (60 °C) até massa constante e caracterizadas.

Para a metodologia clorito acidificado, a deslignificação da fibra celulósica ocorreu em um meio reacional ácido, onde clorito de sódio (NaClO₂ 1,4% m/v, pH 3,5, 70 °C por 5 h) (MESSA, L.; FAEZ, 2020), se decompõe a dióxido de cloro, atuando como um oxidante nos anéis fenólicos, aumentando assim a dissolução e remoção de ligninas em água, (KOLAR; LINDGREN; PETTERSSON, 1983). A resultante fibra foi designada de holocelulose. Em sequência a deslignificação, o tratamento com hidróxido de sódio (NaOH 4% m/v, 70 °C, 5 min) foi empregado visando remover hemicelulose da fibra resultante, designada celulose ácida (KOLAR; LINDGREN; PETTERSSON, 1983; MESSA, L. L.; FAEZ, 2020). Por fim, as fibras holocelulose e celulose ácida foram secas em estufa (60 °C) até massa constante e caracterizadas.

Em resumo, quatro fibras contendo diferentes conteúdos de celulose, lignina e hemiceluloses foram obtidas a partir dos tratamentos descritos. As fibras resultantes foram: celulignina, holocelulose, celulose ácida e celulose alcalina. Ambas passaram pelo processo de sorção para entender qual possui melhor capacidade de sorção de nutrientes.

3.3 Procedimentos de sorção multielementar em fibras de bagaço de cana-de-açúcar modificadas quimicamente

As soluções multielementares dos íons N, P, e K foram preparadas na concentração de 10 mg L⁻¹ a partir da dissolução dos sais sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄), fosfato monossódico (NaH₂PO₄) e cloreto de potássio (KCl) em soluções aquosas. Em frascos erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 100 mL de solução multielementar de NPK e 50 mg de biomassa. A suspensão foi mantida sob uma agitação constante em uma mesa agitadora nos diferentes tempos de contato de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 150, 180, 240, 300, 360, 420, 480 min, adaptado do trabalho de Fonseca (CARDAN; FONSECA, 2015).

3.4 Quantificação da capacidade de biossorção

Para avaliar a sorção de nutrientes pelas fibras, a solução foi separada da biomassa por filtração simples, após determinado tempo, e o filtrado foi analisado por técnicas analíticas como fotometria de chama e espectrofotometria de UV-Vis.

Para a quantificação da concentração de K^+ em solução foi utilizada um equipamento fotométrico Digimed (modelo DM-62). Primeiramente uma curva padrão de potássio nas concentrações de 5-100 $mg L^{-1}$ foi preparada e o equipamento foi calibrado com o uso da mesma. Posteriormente, as amostras foram analisadas e isto permitiu avaliar a concentração de potássio de cada medida. Para a quantificação de nitrogênio e fósforo, kits colorimétricos foram utilizados para reação de complexação com os íons amônio e fosfato e, a partir disto, foi possível determinar o teor desses íons usando um espectrofotômetro UV-Vis Perkin Elmer. Em ambas as análises, inicialmente preparou-se curvas padrões de N e P nas seguintes concentrações 4, 6, 8, 10, 12 $mg L^{-1}$. Para a quantificação de P foi necessário tratar previamente as vidrarias com ácido nítrico 50% antes do procedimento. Após, o procedimento consistiu em reagir 1 mL de molibdato com 10 μL da amostra. Após estabilidade reacional, as medidas de absorbância das amostras foram realizadas em comprimento de onda de 340 nm. Em similar procedimento, a quantificação de N utilizou-se um kit colorimétrico de quantificação de íons amônio e as medidas de absorbância das amostras foram realizadas em comprimento de onda de 425 nm.

3.5 Capacidade de sorção

A capacidade de sorção para cada fibra foi calculada a partir da Equação 1. Onde: q_e é a quantidade de macronutriente sorvido por grama de biomassa ($mg g^{-1}$); C_i e C_f são as concentrações inicial e final do adsorbato ($mg L^{-1}$), respectivamente; m é a massa da biomassa (g) e; V é o volume da solução (L).

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

3.6 Preparação dos compósitos quitosana aditados com fertilizante NPK e fibras

A quitosana foi solubilizada em ácido acético (0,5% v/v) e mantida sob agitação magnética durante 24 h para garantir sua solubilização. Após esta etapa, foi adicionado fertilizante NPK e as fibras sorvidas com os nutrientes NPK. A mistura dos constituintes foi

feita com o auxílio do agitador magnético até atingir a completa homogeneidade do sistema. As misturas foram secas à 40 °C por 5 h pela técnica casting para a formação de filmes.

3.7 Caracterização do material

Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica varredura (MEV), difração de raios-x (DRX) análise termogravimétrica (TGA) e por técnicas espectrométricas (FTIR e UV-vis)

3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo da morfologia de superfície das fibras celulósicas foi realizado através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural - DEMa/UFSCar. O recobrimento da amostra com ouro foi realizado através do equipamento de pulverização Balzer, modelo SCD 004 (Ouro/Carbono). A microscopia foi realizada num um microscópio eletrônico de varredura Inspect™ S50 (FEI Company). As amostras foram observadas e fotografadas na faixa de 100 a 1.000X de magnificação e tensão de aceleração de 15 kV.

A análise química elementar das fibras foi feita no microscópio Inspect™ S50 (FEI Company), acoplado ao analisador de espectroscopia de energia dispersiva (Silicon Drift Detector (SDD) Apollo X, EDAX), em uma área selecionada das amostras com de tensão de aceleração de 15 kV.

3.7.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos grupos funcionais presentes nas fibras *in natura*, tratadas quimicamente e no filme de quitosana com os sais dos nutrientes NPK, foi feita por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em um espectrômetro da marca BRUKER, modelo FT-IR Tensor II, disponível na Universidade Federal de São Carlos, *campus* Araras. As análises foram realizadas 64 varreduras, com resolução de 4 cm⁻¹ sobre a região de 400-4000 cm⁻¹. As amostras foram analisadas por feixe transmitido, em pastilha do pó misturado ao pó do KBr (1:100, mg/mg).

3.7.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de DRX das fibras do bagaço de cana-de-açúcar foram obtidos para os parâmetros de redes e a cristalinidade do material, determinando se após a sorção sua

crystalização foi alterada. Os difratogramas foram obtidos através de um difratômetro de Raios X de pó da marca RIGAKU, modelo MiniFlex 600, disponível na Universidade Federal de São Carlos, campus Araras, utilizando fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de ânodo de 15 mA. A varredura foi realizada na faixa angular de 2θ (2 a 90°), com passo angular de $10^\circ \text{ min}^{-1}$. O índice de cristalinidade (ICr) foi calculado a partir da intensidade do pico de difração em $2\theta = 22,6^\circ$ correspondente ao plano cristalográfico 200 (I_{200}), e a intensidade mínima entre os picos referente aos planos 200 e 110 (I_{am} , $2\theta = 18,7^\circ$), usando a equação (Eq. 2) proposta por Segal (CHAKER *et al.*, 2013)

$$ICr(\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (2)$$

3.7.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras foram analisadas em um equipamento Perkin Elmer, TG 4000 disponível na Universidade Federal de São Carlos, campus Araras, com uma razão de aquecimento de $20^\circ \text{C min}^{-1}$, em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de 40 a 800°C utilizando aproximadamente 10 mg de cada amostra. A análise foi aplicada às fibras de celulose pré-sorção e pós-sorção com o intuito de entender mudanças nos estágios de degradação após a sorção de nutrientes nas fibras.

3.8 Preparação dos compósitos quitosana sorvidos com fertilizante NPK

A quitosana foi solubilizada em ácido acético (0,5% v/v) e mantida sob agitação magnética durante 24 h para garantir sua solubilização. Após esta etapa, foi realizada a adição de 1g de fertilizante NPK e 1g da fibra sorvida com NPK na quitosana. A mistura dos constituintes foi feita com o auxílio do agitador magnético até atingir a completa homogeneidade do sistema com 5 mL da mistura quitosana/NPK/fibra foi seca à 40°C por 5 h para formação de filmes

3.9 Teste de entumescimento do filme em água

O comportamento do filme quando em contato com a água foi estudado visando avaliar a sua integridade física e capacidade de intumescimento. Para isso, cortou-se pedaços do filme com um raio aproximado de 1 cm e foi mantido submerso em água por 5 h. Após esse período, o filme foi retirado e deixado para secar ao ar.

4. METODOLOGIA DA ATIVIDADE PEDAGÓGICA

4.1 Início da Ilha Interdisciplinar da Racionalidade (IIR)

Para a aplicação desta atividade, parte-se de um pressuposto de que os alunos já terão conhecimento do que são polímeros, dos tipos de produtos que obtemos a partir dos mesmos (plásticos em geral) e seus impactos no meio ambiente.

Para a atividade, cada etapa dos desenvolvimentos da IIR está dividida em subtópicos para explicar melhor como cada etapa acontecerá.

4.1.1 Situação a ser estudada

Inicialmente, a atividade começará com a questão problema “Pensando que a sociedade cresce a cada dia, como você solucionaria o problema do plástico que vem se acumulando ano após ano?” A sala será dividida em 4 grupos para que eles possam trabalhar melhor ao decorrer das aulas.

4.1.2 Panorama espontâneo

A partir da problemática, serão levantados questionamentos aos estudantes, de como eles pensariam em resolver esse problema, para que eles planejem os próximos passos para conseguir achar soluções coerentes. Nesta etapa o professor é apenas um mediador da atividade para que eles não fujam da temática.

4.1.3 Consulta aos especialistas e especialidades

Para esta etapa da prática, os alunos terão que buscar com os professores possíveis respostas sobre os questionamentos que eles levantaram durante a última aula. Será permitido o uso de celulares, desde que os professores também sejam procurados.

Na aula seguinte, um convidado do professor iria até a escola palestrar sobre o assunto tratado, porém sem responder os questionamentos levantados anteriormente. Esse suporte de outro aluno na verdade, serviria para direcionar os alunos para o preparo de materiais verdes ou buscar soluções mais ambientalmente aceitas.

4.1.4 Indo a campo

Para este dia os alunos teriam que começar a propor soluções para o problema apresentado. Como a experimentação não seria possível já que nem todas as escolas estão equipadas com laboratório e para a problemática apresentada, um experimento não seria viável.

Com isso, para esta etapa irei propor que os alunos montem uma apresentação, oral ou digital, apontando possíveis soluções para a problemática a longo prazo. O professor fica apenas

como mediador novamente, sem dar respostas sobre se está certo ou errado, apenas questionamentos imparciais para direcionar a pesquisa deles.

4.1.5 Abertura aprofundada de caixas pretas e busca de princípios disciplinares

Com o intuito de trazer novos conceitos e para aumentar a curiosidades deles sobre o tema, esta aula será direcionada a leitura de artigos escolhidos pelo professor sobre o uso de biopolímeros como substituto dos plásticos convencionais.

Cada grupo receberá um artigo diferente onde eles terão que identificar como aquela pesquisa contribui para a solução da problemática e em seguida apresentar para a sala. Após as apresentações iniciaremos um debate de como a pesquisa é importante para o desenvolvimento de novas tecnologias e qual foi a concepção deles sobre esse novo conceito.

4.1.6 Esquema global da situação estudada

Para que todo progresso possa ser entendido por todos é necessário esquematizar as informações já recolhidas, os novos conhecimentos aprendidos e pontuar questões que faltam ser respondidas. Esta etapa trata-se mais como uma maneira dos alunos aprenderem a organizarem suas ideias e discutirem próximos passos.

Uma proposta para esta etapa são as construções de mapas conceituais. Para Moreira (2006), o mapa conceitual torna-se uma boa técnica de esquematização de conceitos por ser flexível e por sua funcionalidade em diversos temas. Para a criação do mapa, cada grupo ganhará uma cartolina e poderá esquematizar da maneira que julgar mais apropriada e, em seguida, apresentar para sala (MOREIRA, 2006).

Como fechamento da aula, inicia-se uma discussão sobre as possíveis questões ainda não respondidas e introduzirá a ideia de biopolímeros como uma pesquisa para ser realizada em casa e trazerem para a próxima aula algumas das descobertas feitas por eles e relacionar o que foi pesquisado com a questão problema da atividade.

4.1.7 Abertura de caixas-pretas sem a ajuda de especialistas

Após pesquisarem o conceito sem ajuda e com total autonomia, cada grupo terá que apresentar suas pesquisas sobre biopolímeros e relacioná-las com a problemática da atividade. Para isso, eles poderão escolher como apresentarão e, para aumentar a discussão sobre a temática, nesta etapa irei apenas corrigir termos técnicos ou conteúdo que sejam usados de maneira incorretas nas questões, mas não participarei ativamente nas discussões e sem levantar questões.

4.1.8 Síntese da IIR produzida

Para finalizar as etapas e poder entender melhor como aconteceu o processo de aprendizagem dos alunos, cada grupo terá que entregar um trabalho escrito contando como foi a experiência de pesquisar novos temas, conteúdos aprendidos, conceitos que já haviam aprendido e tiveram que retomar e montar um mapa conceitual de toda a trajetória do grupo, mas dessa vez, resolvendo o problema.

4.1.9 Análise de dados

A análise dos dados obtidos na apresentação e no trabalho será realizada com base na metodologia de análise de conteúdo, que se define em:

Um conjunto de técnicas de análise de comunicação visando obter, por procedimentos sistemáticos e objetivos de descrição do conteúdo das mensagens, indicadores (quantitativos ou não) que permitam a inferência de conhecimentos relativos às condições de produção/recepção destas mensagens (SANTOS, F. M., 2012).

A finalidade da Análise de Conteúdo é a descrição objetiva, sistemática e quantitativa do conteúdo. A análise consiste em três etapas, a saber: organização do material, descrição analítica e busca de resultados (SANTOS, F. M., 2012).

Na organização do material será realizada a leitura dos trabalhos, a fim de examinar os relatos contidos nos trabalhos.

Na segunda etapa, algumas categorias no decorrer do texto apontaram determinado processo de aprendizagem no decorrer da atividade permitam analisar de forma semelhante todos os trabalhos. Os aspectos estarão dispostos no decorrer do texto elaborado pelos alunos, como autonomia perante a atividade, se o aluno descreve com propriedade o conteúdo e se a leitura é de fácil entendimento.

Na última etapa, se o grupo conseguir resolver a problemática e o quanto o grupo conseguiu se aprofundar na proposta de biopolímeros.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PESQUISA CIENTÍFICA

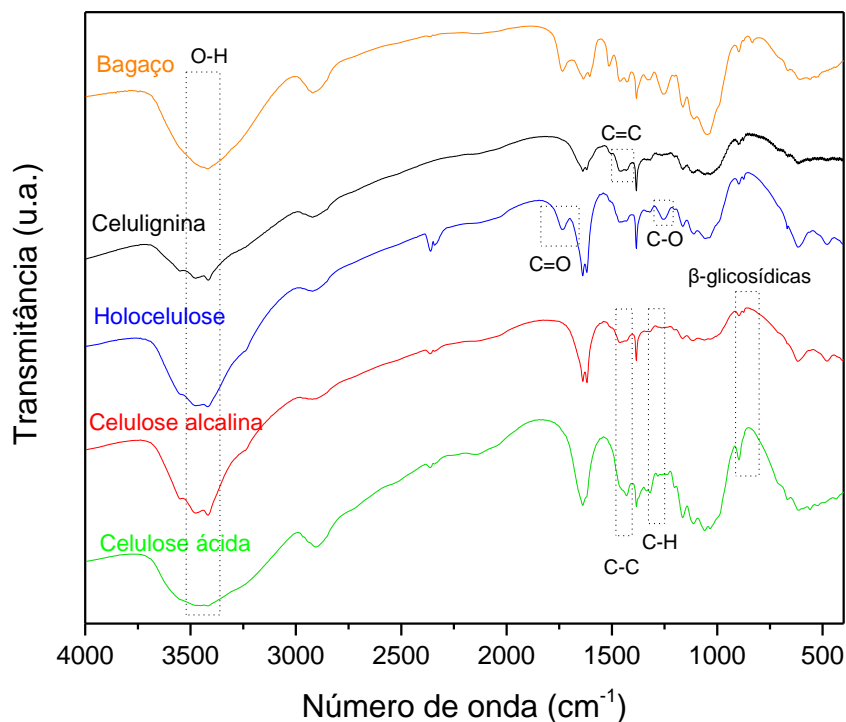
Na Figura 3 é mostrado o espectro de FTIR das amostras de bagaço, celulignina, holocelulose, celulose alcalina e celulose ácida. O bagaço apresentou uma banda ampla na região de $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ referente a vibrações de alongamento O-H devido as hidroxilas encontradas em celulose, lignina e hemicelulose (SUN et al., 2004). Além disso, pode-se observar duas bandas características de hemicelulose, em 1256 cm^{-1} proveniente do estiramento

do anel aromático e C-O e outra na região de 1734 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento C=O devido aos grupos carboxílico e acetil, como também vibrações em torno de 1513 cm^{-1} devido estiramentos C=C de compostos aromáticos, característicos de lignina (COUTINHO, 2016).

Após o tratamento peróxido alcalino a composição química do bagaço foi modificada. Primeiramente, tratando o bagaço com NaOH, as bandas características de hemiceluloses em 1734 cm^{-1} e 1256 cm^{-1} desapareceram no espectro FTIR da Celulignina, evidenciando a remoção de hemicelulose das fibras do bagaço. Em sequência, o processo deslignificação com H_2O_2 resultou na diminuição da intensidade da banda em 1513 cm^{-1} , o que indica a remoção parcial de lignina, como pode ser visto no espectro da celulose alcalina. A sequência destes tratamentos rendeu um material celulósico contendo teores de lignina residual.

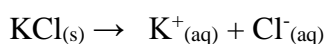
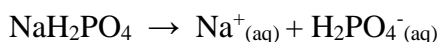
Para o tratamento utilizando NaClO_2 acidificado, após a deslignificação a banda em 1513 cm^{-1} foi completamente removida, indicando a remoção de lignina, enquanto, bandas características de hemiceluloses, uma em 1256 e outra em 1734 cm^{-1} , permaneceram no espectro da amostra holocelulose. Em sequência a deslignificação, o tratamento com NaOH removeu significativamente os conteúdos de hemicelulose devido ao desaparecimento das bandas em 1734 cm^{-1} e 1256 cm^{-1} . O segundo tratamento $\text{NaClO}_2/\text{NaOH}$ mostrou ser mais eficiente do que o primeiro, pois foi possível constatar que bandas de hemicelulose (em 1256 e outra em 1734 cm^{-1}) e lignina (em 1513 cm^{-1}) não estão presentes no espectro do sólido resultante (celulose ácida). Adicionalmente, o espectro da celulose ácida mostrou claramente bandas características de celulose, como as bandas em 1400 e 1300 cm^{-1} , bem como o aumento de intensidade da banda em 897 cm^{-1} atribuída as ligações β -glicosídicas, sugerindo a celulose ácida ser uma amostra típica de celulose purificada (SUN *et al.*, 2004; CHAKER *et al.*, 2013).

Figura 3: Espectro de FTIR das fibras após as etapas dos tratamentos químicos.



Na figura 4 é apresentado o comportamento de sorção dos micronutrientes pelas fibras celulignina, holocelulose, celulose alcalina e celulose ácida. O pH é um dos parâmetros mais importantes envolvidos no processo de biossorção de metais, isso porque a especiação do metal na solução e a carga dos sítios ativos na superfície podem mudar dependendo deste valor (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010). Estudos anteriores apontaram que biossorventes possuem maior facilidade para adsorver os íons metálicos em meio básico, pois em meio ácido os íons H^+ competem com os íons metálicos pelos grupos hidroxila e carbonila, de forma que a adsorção seja menor, ou seja, quanto maior o pH melhor a adsorção do biossorvente pelos íons metálicos. Intrigantemente, Pino et al. (2012) obteve resultados satisfatórios na adsorção de íons Fe^{3+} e Al^{3+} em meio ácido com pH 4 (DA SILVA, K. M. D. et al., 2012; PINO, 2005). Adicionalmente, Han (2003) e Ma (2011) demonstram que há diferentes sítios nas fibras que interagem com os íons. Desta forma, pode ocorrer tanto interação química como ancoramento físico, o que explica a sorção de íons de cargas opostas (HAN et al., 2003; MA et al., 2011). No experimento em questão, a fonte dos nutrientes NPK para a sorção partiram da dissociação dos sais sulfato de amônio $((NH_4)_2SO_4)$, fosfato monossódico

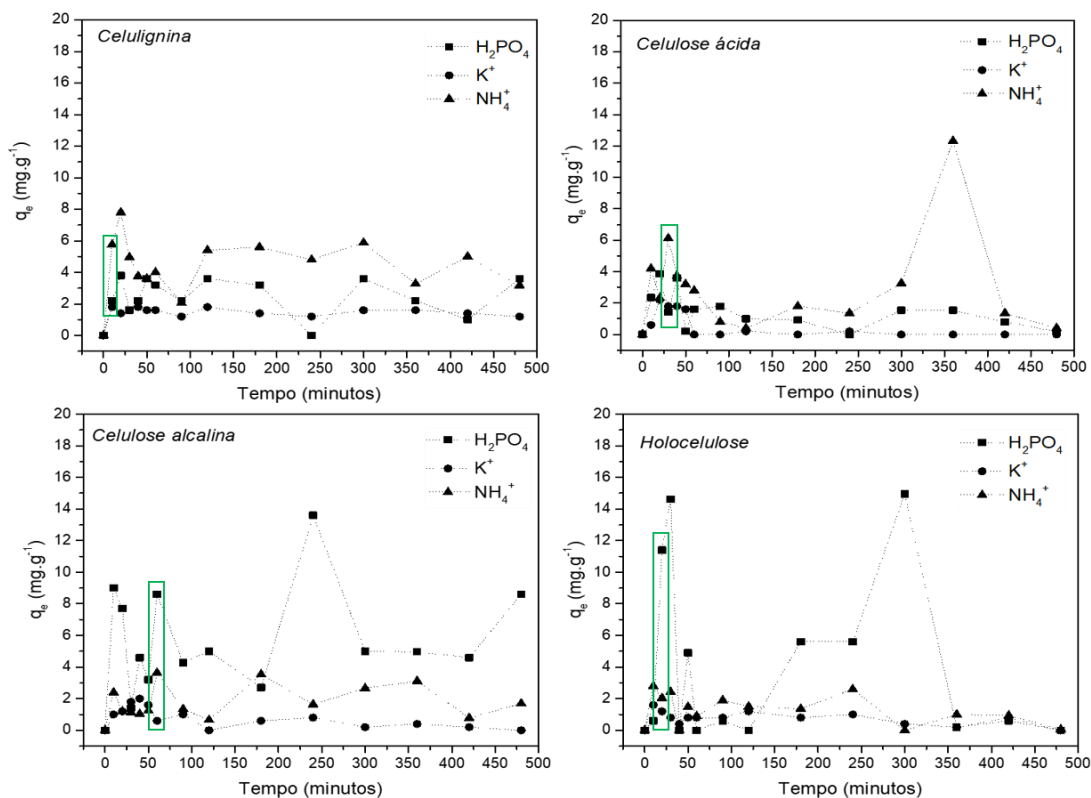
(NaH_2PO_4) e cloreto de potássio (KCl). De acordo com o pH da solução (pH 4-5), os íons principais envolvidos no processo de sorção pelas fibras foram NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+ , como mostrado a seguir:



A fibra celulignina apresentou valores de capacidade de sorção de 8 mg g^{-1} para NH_4^+ , 4 mg g^{-1} para H_2PO_4^- e 2 mg g^{-1} para K^+ durante 20 minutos iniciais do experimento. Já a fibra holocelulose apresentou uma sorção superior para o íon fosfato ($\sim 15 \text{ mg g}^{-1}$), enquanto que a capacidade de sorção para os demais íons foi de 2 mg g^{-1} de K^+ e 3 mg g^{-1} de NH_4^+ no mesmo período do teste. Dentre as fibras mais purificadas, a celulose ácida apresentou valores semelhantes referente à capacidade de sorção para os três macronutrientes até 50 min, tendo sorvido 4 mg g^{-1} de H_2PO_4^- , 7 mg g^{-1} de NH_4^+ e 2 mg g^{-1} de K^+ . Além disso, observou-se um maior efeito de sorção para o íon amônio em 350 min. A celulose alcalina foi a única das quatro fibras que mostrou maior interação com o íon fosfato, apresentando valores de sorção de aproximadamente 13 mg g^{-1} , além disso tal fibra foi capaz de sorver 4 mg g^{-1} NH_4^+ em 90 min e 2 mg g^{-1} para K^+ em 30 min. A partir desses resultados, o tempo ideal de sorção em que cada fibra apresentou maior capacidade de sorção pôde ser determinado.

Levando em consideração a sorção máxima das fibras com os três nutrientes juntos e nos seus maiores picos podemos observar resultados promissores. A celulignina no tempo de 20 min sorveu 14 mg g^{-1} dos íons H_2PO_4^- , NH_4^+ e K^+ e em 300 min sorveu um total de $11,9 \text{ mg g}^{-1}$. A holocelulose foi a fibra que apresentou o melhor desempenho de sorção no tempo de 30 min sorvendo $18,21 \text{ mg g}^{-1}$ e $15,45 \text{ mg g}^{-1}$ em 300 min. Para a celulose alcalina os picos de maiores sorções foram em 60 e 240 min, sorvendo respectivamente, $11,3$ e 16 mg g^{-1} . Por fim, a celulose ácida sorveu $9,6$ e $13,7 \text{ mg g}^{-1}$ dos íons nos tempos de 30 e 360 min. A figura 4, mostra o tempo de sorção em que cada fibra apresentou uma sorção mais igualitária entre os nutrientes e representa o tempo que as fibras foram caracterizadas.

Figura 4: Sorção de íons K^+ , NH_4^+ e H_2PO_4 por fibras de bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificadas.



Na figura 5, são apresentados difratogramas de DRX para as amostras bagaço, celulignina, holocelulose, celulose alcalina e celulose ácida. Todas fibras apresentaram padrão de DRX semelhantes com picos de difração em $2\theta = 15,97^\circ$, $22,16^\circ$ e $34,58^\circ$, correspondente aos planos cristalográficos 110, 200 e 004, respectivamente, característicos da celulose monoclinica I β (JIANG; HSIEH, 2015). Os difratogramas da holocelulose e do bagaço possuem os picos 110 e 200 menos definidos, o que é um indicativo de menor cristalinidade, já a celulignina, celulose alcalina, e celulose ácida possuem tais picos mais definidos. Os valores de índice de cristalinidade (ICr) calculados para as fibras celulignina (66%) e holocelulose (53%) foi maior do que o bagaço bruto (52%), enquanto que as fibras mais purificadas, celulosas alcalinas (71%) e celulose ácida (69%), apresentam os maiores valores de ICr (Figura 4, Tabela). Este aumento da cristalinidade está associado principalmente à remoção dos constituintes amorfos (hemiceluloses e lignina) das fibras vegetais com os tratamentos utilizados. O aumento do índice de cristalinidade já foi reportado por Zhao et al. (2010) que avaliaram a cristalinidade de fibras celulósicas submetidas a tratamentos químicos similares aos deste trabalho. Os autores

relataram que a cristalinidade do bagaço passou de 53,3 % para 58,5 % após hidrólise alcalina e, então, para 67,9 % após o tratamento com perácido. Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com a literatura. Adicionalmente, a pequena diminuição da cristalinidade encontrada para fibras após a sorção provavelmente está associada a retenção de íons na superfície dos materiais. Esse comportamento também foi observado por Shrestha (2016), onde observou que após o processo de adsorção as fibras apresentaram cristalinidade menor do que as fibras pré-sorção, isso porque os sítios de ligação antes desocupados foram preenchidos com outras substâncias durante a sorção (SHRESTHA, 2016).

Figura 5: Difratomogramas de raios-X e valores de índice de cristalinidade (ICr) calculados para as fibras derivadas do bagaço de cana-de-açúcar pré- (linha contínua) e pós-sorção linha tracejada.

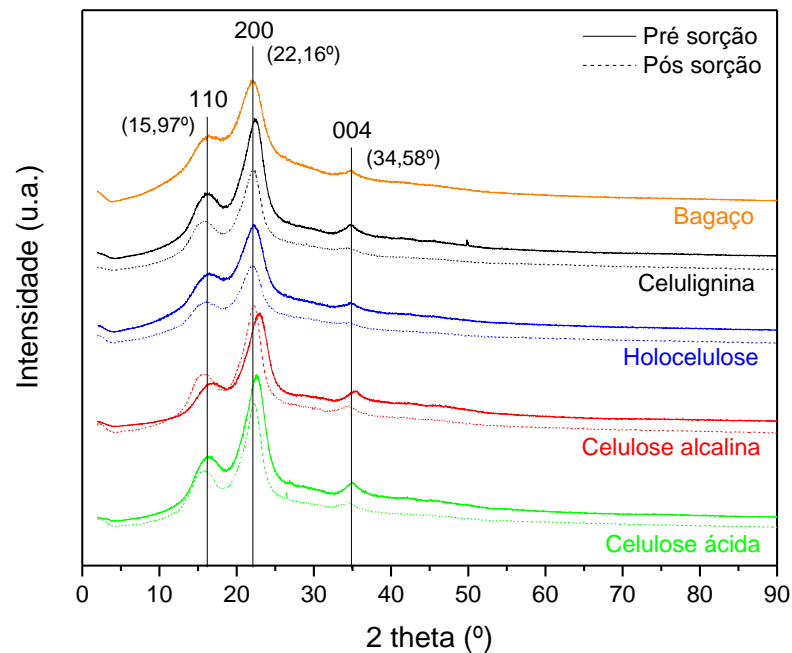


Tabela 1: Tabela contendo as porcentagens do índice de cristalinidade das fibras.

Amostras	Índice de cristalinidade (ICr)	
	pré-sorção	pós-sorção
Bagaço	52%	-
Celulignina	66%	61%
Holocelulose	53%	49%
Celulose Ácida	69%	63%
Celulose Alcalina	71%	63%

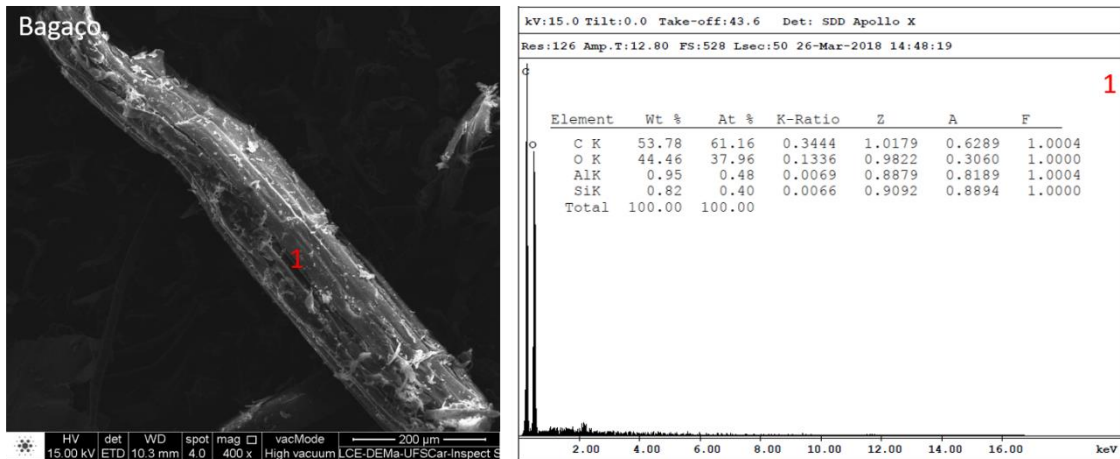
As fibras do bagaço (Figura 6) apresentaram superfície rugosa composta por inúmeros feixes fibrilares alinhados na direção do eixo da fibra, formando uma estrutura altamente compactada. A compactação da fibra se deve pela presença de lignina e hemicelulose (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). As regiões mais claras sugerem resíduos de materiais aderidos à superfície das fibras como extrativos, pectinas e partículas de sílica, conforme já relatado na literatura (BEN SGHAIER *et al.*, 2012). Os tratamentos químicos realizados nas fibras tinham como intuito purificar as fibras removendo hemicelulose, lignina e pectinas. As micrografias das fibras pré-sorção (Figura 6B, C, D) mostram que a aérea superficial delas foi modificada devido aos tratamentos químicos empregados ao bagaço, causando a desestruturação do feixe bem como sua desfibrilação em fibras individuais. Tal processo pode auxiliar no processo de sorção dos nutrientes, pois uma vez que a individuação das fibras ocorre, aumenta a superfície de contato.

No espectro de EDS é mostrado os picos dos principais componentes presentes nas fibras. As fibras celulignina e celulose alcalina (Figura 6B e 6D) apresentaram cerca de 46-48% de carbono e 51-52% de oxigênio, pequeno teor de sódio (0,2-0,8%) devido aos tratamentos químicos empregados, e impurezas de alumínio (1,0%). Após a sorção, aproximadamente 1,12% de nitrogênio, 0,25% de fósforo e apenas 0,07% de potássio foi verificado na fibra celulignina (Fig. 6B), enquanto a celulose alcalina (Fig. 6D) mostrou 1,42% de nitrogênio, 0,22% de fósforo, e 0% de potássio. No espectro de EDS das fibras holocelulose e celulose ácida (Figuras 6C e 6E), os componentes principais como carbono (47-49%) e oxigênio (50-52%) foram observados, além uma pequena quantidade de sódio (0,6%) e cloro (0,9-1,0%) devido à presença residual de clorito de sódio utilizado no processo de purificação. Após o processo de sorção, verificou-se conteúdos de 1,03% de nitrogênio, 0,3% de fósforo e 0,26% de potássio para a holocelulose (Fig. 6C), enquanto que cellulose ácida (Fig.

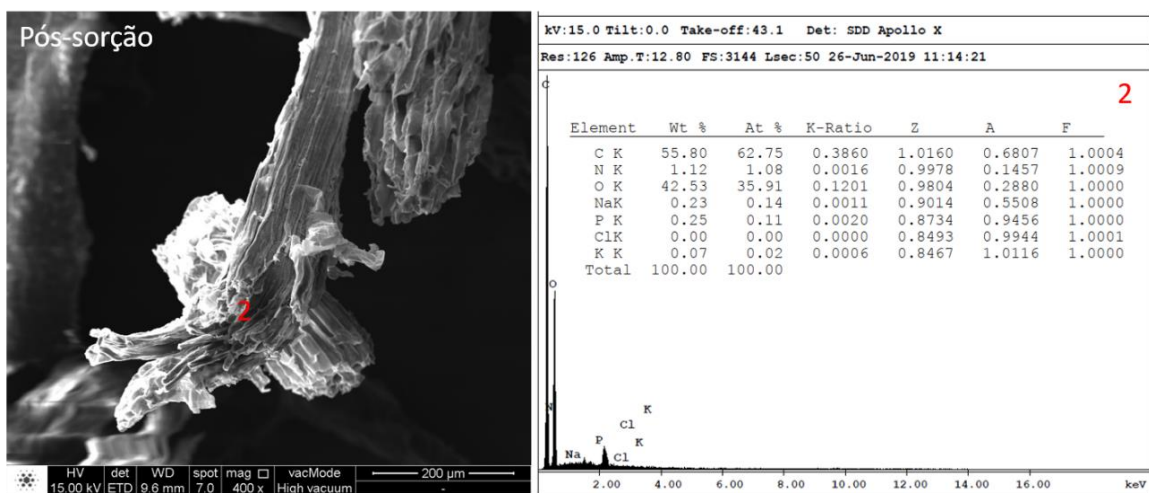
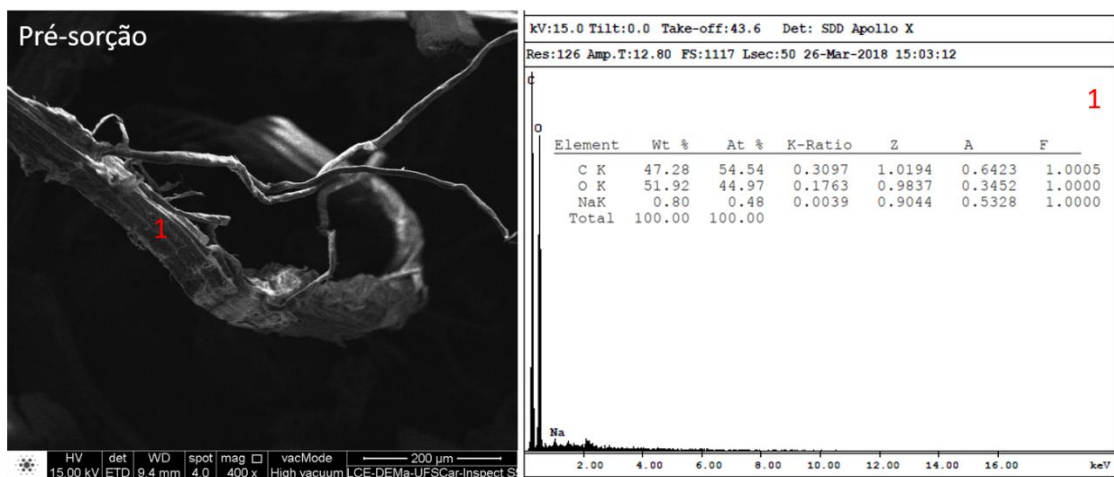
5E) apresentou 1,13% de nitrogênio, 0,13% de fósforo e 0,19 de potássio. Tais valores de nutriente adsorvidos pelas fibras tendem ser distintos dos valores encontrados a partir do experimento de sorção devido as limitações da análise semi-quantitativa de EDS, principalmente para elementos químicos com baixo número atômico, com no caso do nitrogênio. Contudo, os dados de EDS suportam a sorção dos nutrientes pelas fibras.

Figura 6: Micrografias e imagens de EDS de (A) bagaço; (B) celulignina; (C) holocelulose; (D) celulose alcalina; (E) celulose ácida. Imagens pré-sorção representam as fibras antes do processo de sorção e as imagens pós-sorção são as fibras contendo nutrientes sorvidos.

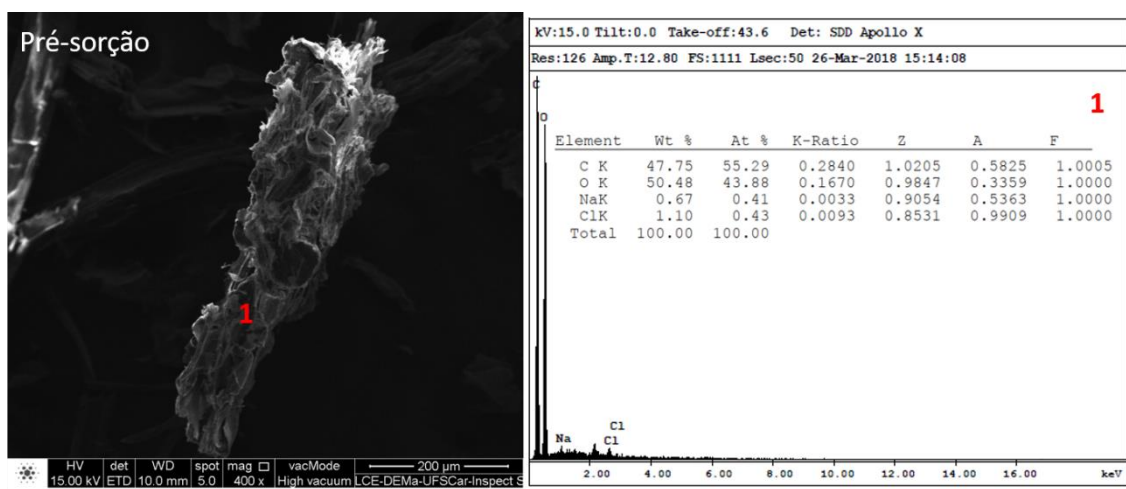
A

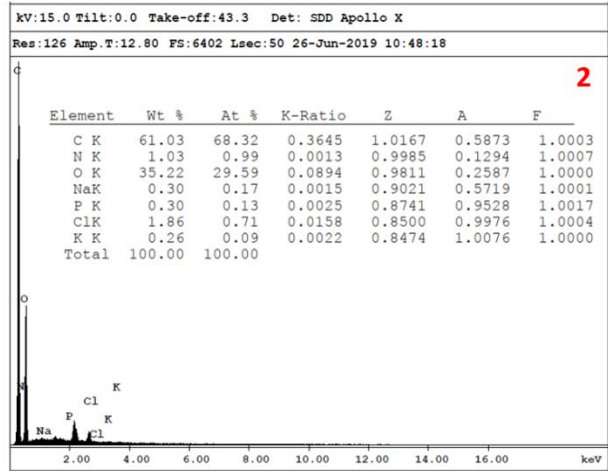


B

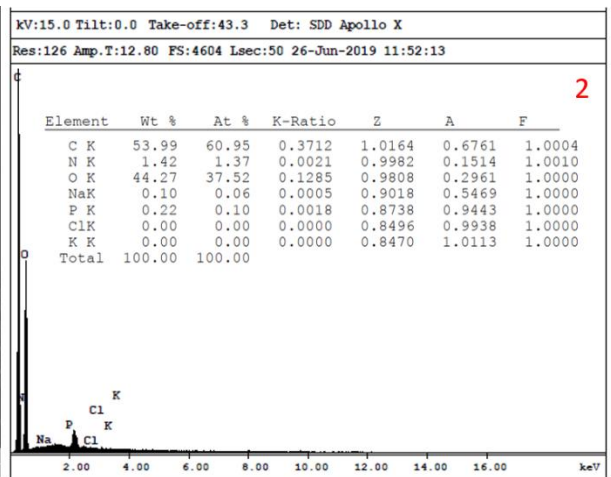
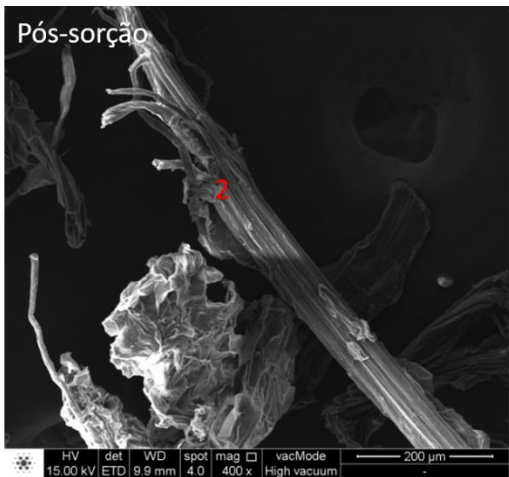
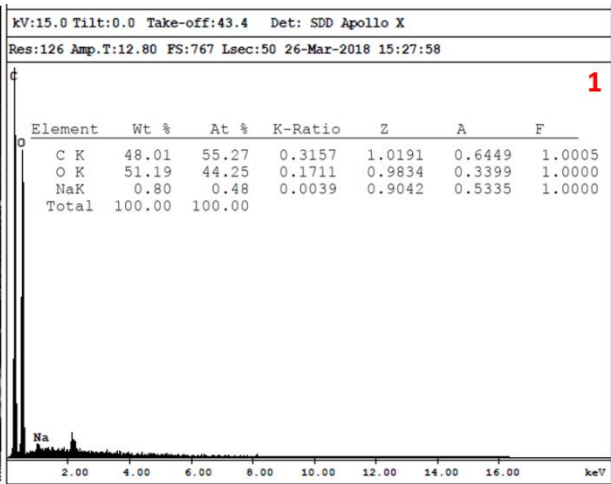
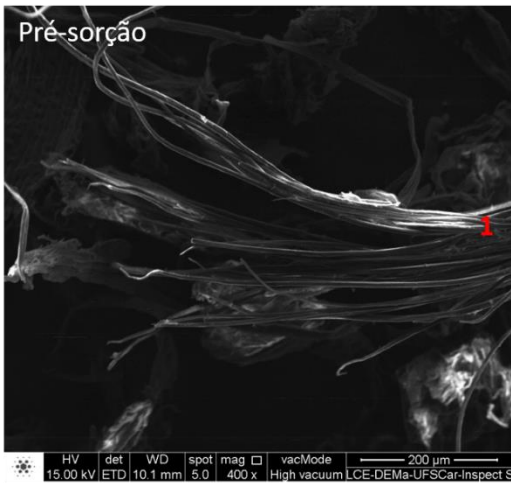


C

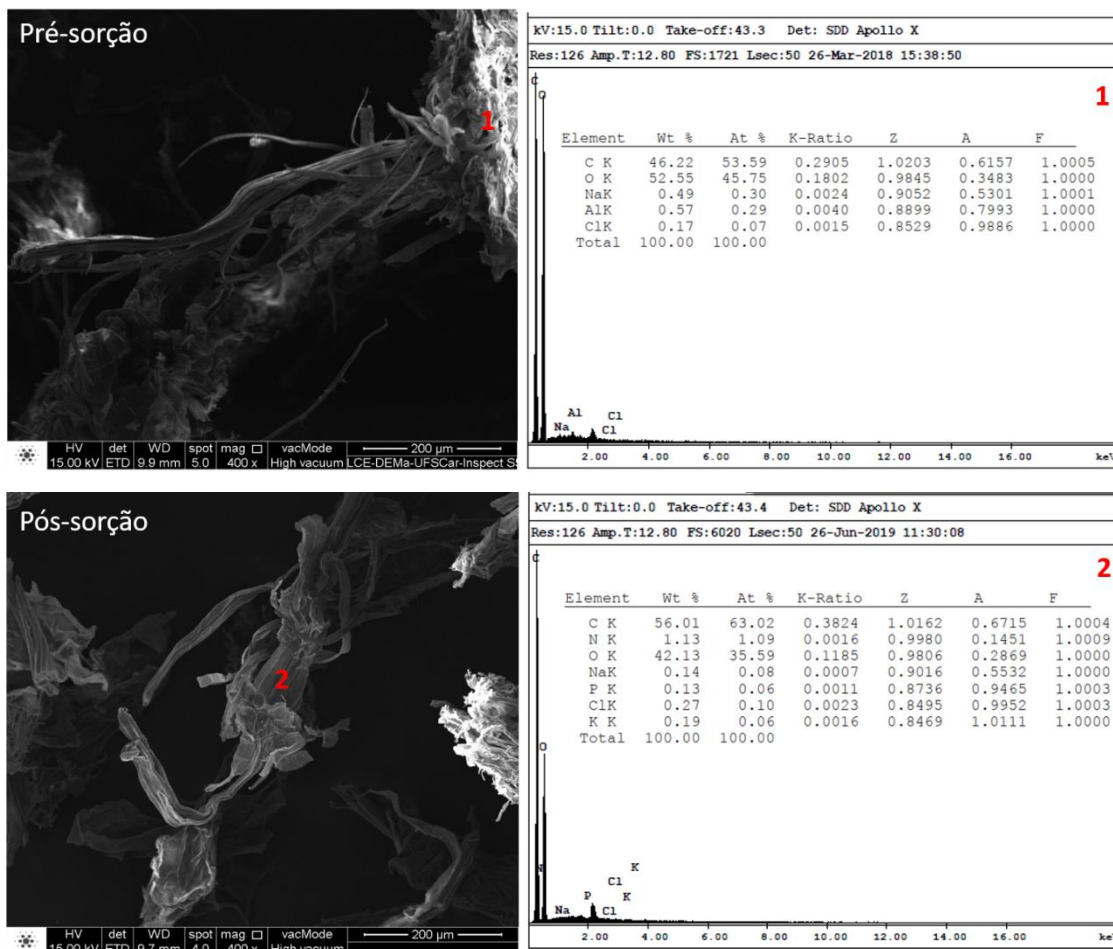




D



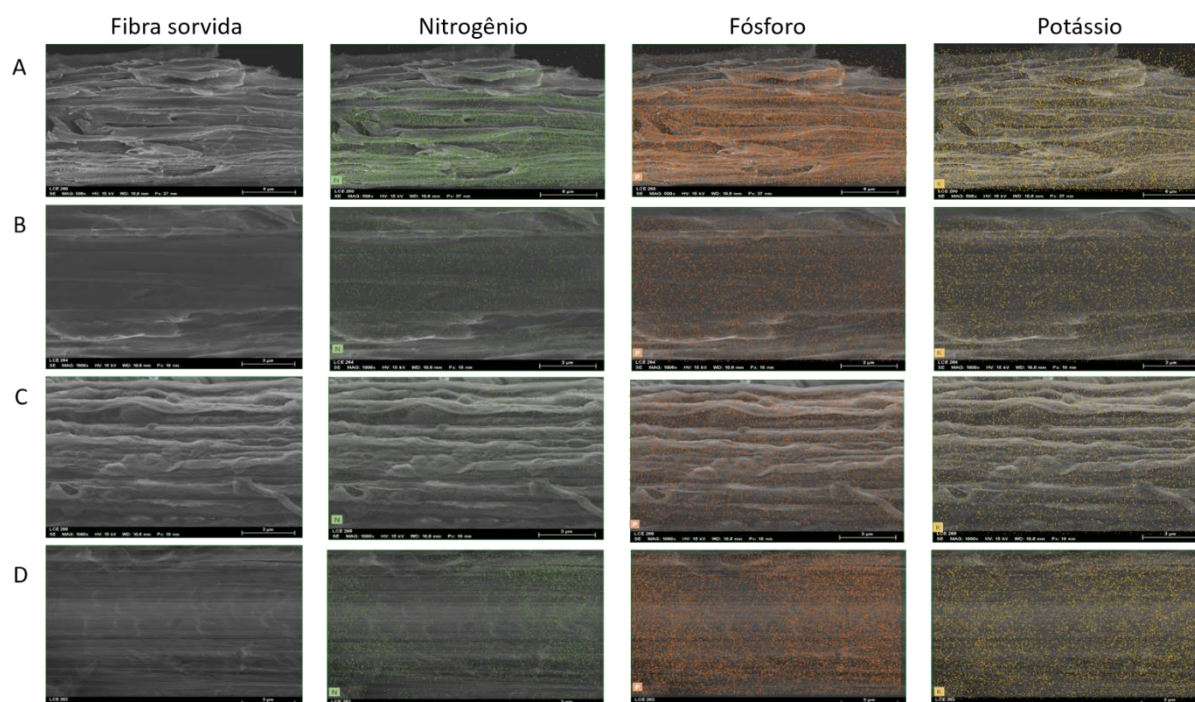
E



Na figura 7, é apresentado o mapeamento químico de superfícies para as fibras após o processo de sorção visando visualizar a dispersão química dos nutrientes no material. A diferença composicional é demonstrada por tons na cor verde, de laranja e amarelo na imagem. Através do mapeamento, conseguimos observar os nutrientes oriundos do processo de sorção estão presentes nas fibras, novamente comprovando a sorção.

O mapeamento para celulignina sugere a presença de nutrientes por praticamente toda a área da fibra e com quantidades elevadas de NPK, em contraste ao que foi observado nos resultados de EDS onde a fibra obteve resultados razoáveis de sorção. A holocelulose apresenta resultados um pouco mais semelhantes com o de EDS, em que a sorção de fósforo e potássio são elevadas. O EDS da celulose alcalina mostrou maior porcentagem de nitrogênio, contudo, no mapeamento o fósforo é o nutriente que mais se destaca. Por fim, a celulose ácida possui nutrientes um pouco menos homogêneos, o fósforo e o potássio estão mais intensos, também em contraste ao achado a partir do apresentado no EDS onde suas porcentagens são medianas.

Figura 7: Mapeamento químico de superfícies para (A) Celulignina (B) Holocelulose (C) Celulose alcalina e (D) Celulose ácida, após o processo de sorção.

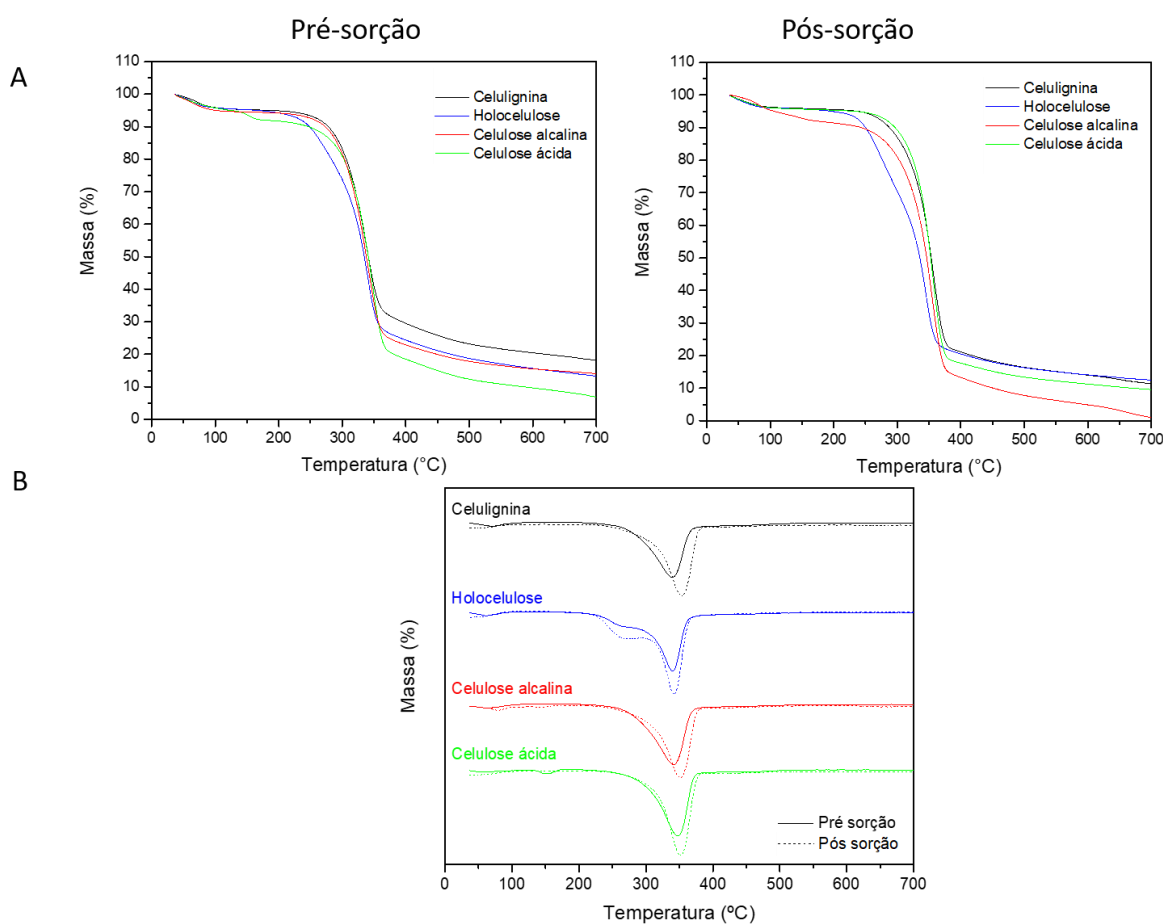


Os resultados contidos na Figura 8 mostram a degradação térmica das fibras pré e pós-sorção. As curvas de TGA indicam dois estágios de decomposição térmica para todas as fibras. O primeiro estágio de perda de massa ocorreu aproximadamente em 125°C, devido a evaporação de água, correspondendo aproximadamente 5% da massa. O segundo estágio de perda de massa referente degradação ocorreu entre ≈ 250 e 400°C, referente a degradação das fibras celulósicas.

Frente aos resultados de dTGA, a temperatura máxima de degradação para celulignina aumentou de 340 para 356 °C após o processo de sorção, enquanto a holocelulose teve estabilidade térmica aumentada de 341°C a 343 °C. Celulose ácida teve a maior temperatura de degradação (345 °C), e após a sorção sua estabilidade aumentou a 350 °C. Similarmente, celulose alcalina teve a estabilidade térmica aumentada de 340 °C a 353 °C após sorção. Tais resultados indicaram que a temperatura máxima de degradação das fibras foi melhorada após a sorção dos nutrientes, o que provavelmente está relacionado à retenção dos íons provenientes do fertilizante NPK nas fibras. No entanto, devido à complexidade da composição do

fertilizante NPK, estudos adicionais serão incluídos para entender melhor tal comportamento térmico das fibras sorvidas.

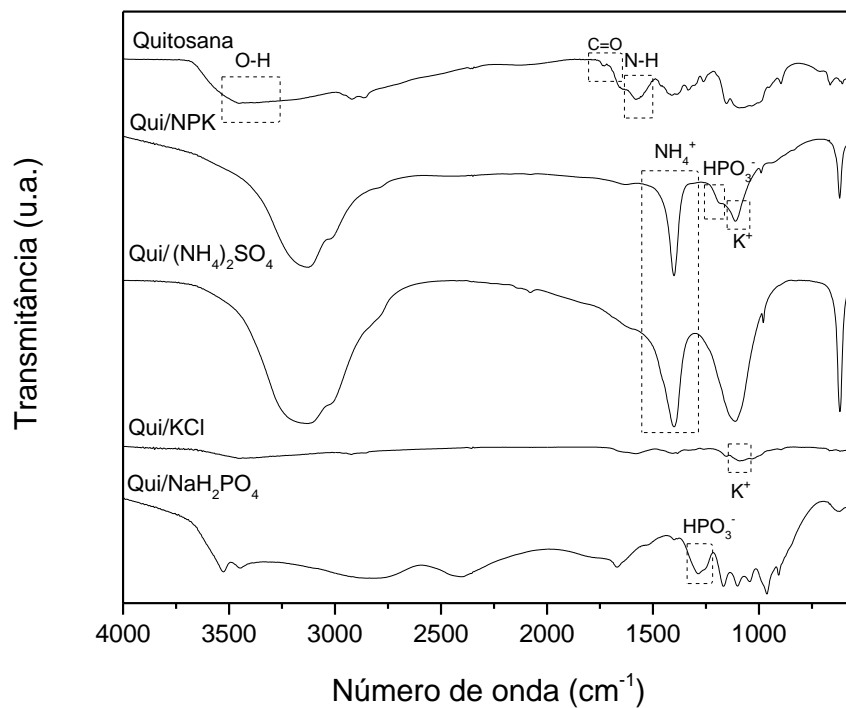
Figura 8: Curvas de TGA e DTG. O gráfico A) curvas de TGA pré e pós-sorção e B) DTG das fibras pré e pós-sorção.



Na figura 9 é mostrado FTIR das amostras de quitosana (Qui) pura e contendo os sais para entender melhor a interação quitosana com NPK fertilizante. Para quitosana pura as principais bandas observadas foram: a banda em torno de 3400 cm^{-1} correspondente ao estiramento axial dos grupos hidroxila (O-H), e amina (N-H) na região da banda a 1648 e 1550 cm^{-1} correspondente ao estiramento C=O de amida I e as vibrações de deformação N-H de amida II (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010). Para as interações com Qui- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a banda na região de 1400 - 1500 cm^{-1} corresponde a deformação do amônio (NH_4^+) e ésteres (COO) (MESSA, L. *et al.*, 2016). Já para Qui- NaH_2PO_4 , verificou-se interações com

o aumento da intensidade da banda em 1300 cm^{-1} o que pode estar relacionado com interação entre H_2PO_4 . Para Qui-KCl houve interações características em 1200 cm^{-1} , contudo a banda ficou pouco evidente, pois o sal em questão é semelhante ao utilizado para as pastilhas (KBr) e ambos possuem ligações químicas semelhantes que não absorvem radiação na região do infravermelho. Comparando os espectros de Quitosana e Qui-NPK, a banda relacionada ao grupo amino protonado (em 1565 cm^{-1}), foi deslocada e sua intensidade foi significativamente reduzida após a incorporação de NPK que pode estar ligada às interações eletrostáticas entre grupos amino protonados em quitosana e fosfatos, ânions sulfato ou cloreto do fertilizante NPK. Por fim, é possível observar bandas características de todos os sais adicionados a quitosana na banda de Qui-NPK comprovando a presença dos mesmos na sua composição (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010).

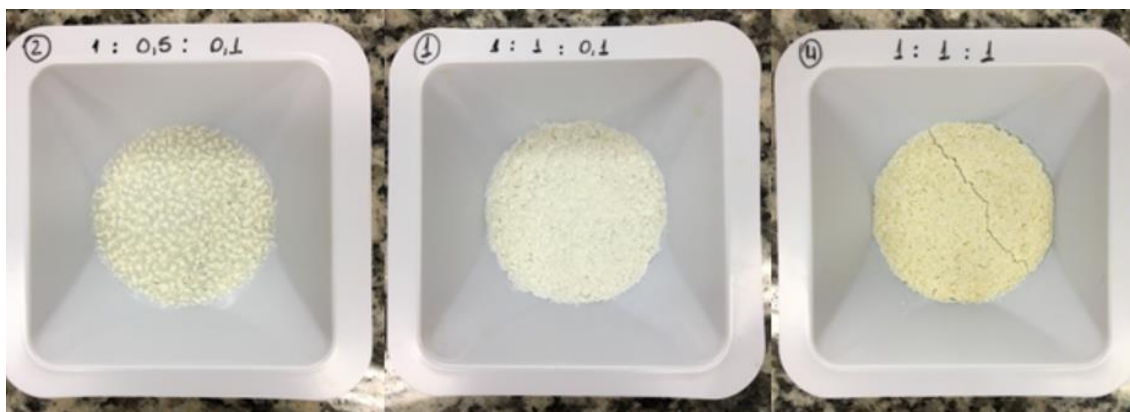
Figura 9: Espectro de FTIR dos filmes contendo Quitosana, Qui- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Qui- NaH_2PO_4 , Qui-KCl e Qui-NPK.



Para a produção de um filme homogêneo e com resistência adequada, diferentes proporções de quitosana:fertilizante:fibra foram testadas. Os critérios de rigidez resistência para o filme é necessário quando em meio aquoso, para que não perdesse sua integridade e assim, prevenindo o direto contato dos nutrientes com o meio de liberação. Homogeneidade também foi levada como um critério, pois é necessário que os nutrientes e as fibras estejam igualmente espalhados e recobertos pela quitosana.

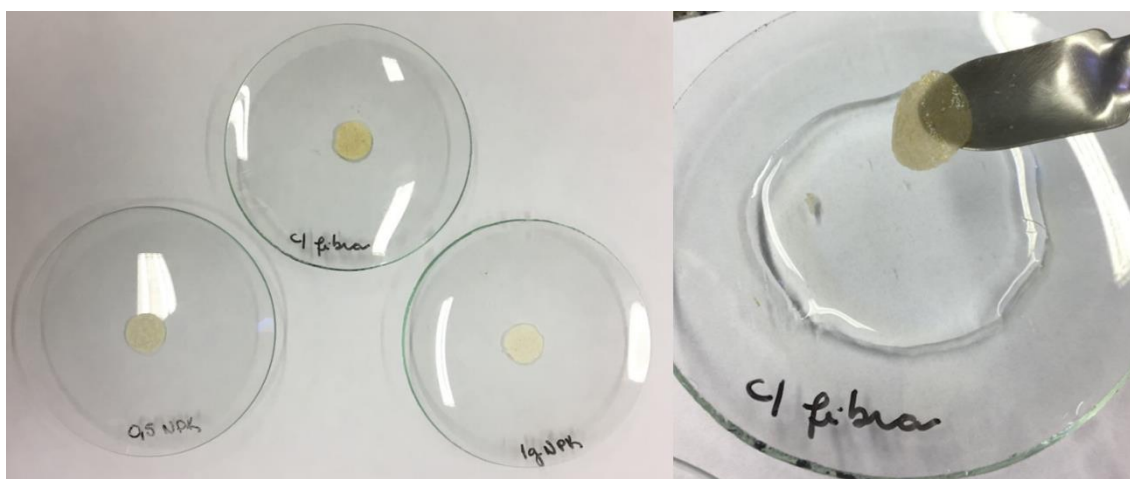
Os filmes que obtiveram os resultados mais promissores foram as proporções de quitosana, nutrientes e fibras sorvidas, respectivamente, 1:0,5:0,1; 1:1:0,5 e 1:1:1. A fibra utilizada para o teste foi a celulignina, por esta ter apresentado resultados satisfatórios em todas as análises de sorção. Dentre as formulações testadas, a proporção 1:1:1 foi a que obteve uma maior homogeneidade e rigidez, como pode ser visto na Figura 10. Na foto, o filme está rachado, pois durante sua retirada da forma ele acabou se dobrando.

Figura 10: Imagem dos filmes à base de quitosana, NPK fertilizante e fibras sorvidas nas proporções de quitosana, NPK e fibra, respectivamente: 1:0,5:0,1; 1:1:1 e 1:1:0,1.



Iniciou-se os testes em meio aquoso para garantir que o filme com proporção 1:1:1 iria se manter inteiro, e se a quitosana manteria sua capacidade de intumescimento apesar da grande quantidade de sais NPK e fibras adicionadas. O teste mostrou que mesmo depois de 5 h em água o filme manteve seu aspecto físico, podendo assim ser submetido a testes de liberação sistemas aquosos. Adicionalmente, o mesmo filme manteve sua integridade mesmo manipulando-o enquanto molhado.

Figura 11: Teste de entumecimento em água dos filmes com proporções de quitosana, NPK e fibra, respectivamente: 1:0,5:0,1; 1:1:1 e 1:1:0,1. E filmes após 5 horas imerso.



A pandemia do coronavírus acabou por influenciar na finalização por completo do trabalho, e não pudemos avaliar o comportamento do filme frente à liberação dos nutrientes.

6. CONCLUSÃO

6.1 Conclusão pesquisa científica

Filmes de quitosana reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar foram facilmente preparados pela técnica casting. Em adição ao efeito de reforço, as fibras do bagaço de cana-de-açúcar foram hipotetizadas como uma fonte extra do fertilizante NPK. As fibras foram tratadas quimicamente para melhorar o processo de sorção do fertilizante, criando sítios de interação, sendo favorecida presença de lignina e/ou hemiceluloses nas fibras modificadas. As fibras celulignina, holocelulose e celulose alcalina sorveram um máximo de 14,0, 18,21 e 16,0 mg g⁻¹ de nutrientes, respectivamente, enquanto a celulose mais purificada sorveu um máximo de 13,7 mg g⁻¹. Análises TG mostraram o aumento da temperatura máxima de degradação de todas as fibras após a sorção, a celulignina aumentou de 340 para 356 °C, a holocelulose foi 341°C a 343 °C, a celulose ácida 345 °C para 350 °C e a celulose alcalina foi de 340 °C a 353 °C após sorção. Por outro lado, os resultados de DRX revelaram a redução da cristalinidade após a sorção, a celulignina reduziu 5%, a holocelulose 4%, enquanto a celulose ácida e a alcalina reduziram 3% e 8%, respectivamente.

A análise do FTIR da quitosana e NPK mostrou que existe uma interação entre a quitosana com os nutrientes, como em 1400-1500 cm^{-1} o amônio, em 1300 cm^{-1} com o ácido fosfórico e 1200 cm^{-1} com o potássio. A proporção otimizada para a formulação do filme foi 1g de quitosana, 1g de fibra e 1g de NPK, onde o filme apresentou maior homogeneidade entre fibras, fertilizante e foi totalmente recoberto pela matriz polimérica. o filme suportou intumescimento sem perder sua integridade após 5 h.

Por fim, compósitos de quitosana contendo fibras celulósicas como reforço desenvolvidos neste trabalho, apresentaram resultados favoráveis para um potencial sistema para a liberação de nutrientes do fertilizante NPK. Os resultados deste trabalho contribuem para destacar o uso de resíduos agrícolas e polímeros naturais para o desenvolvimento de novos materiais ambientalmente amigáveis, visando a utilização mais sustentável de produtos e processos.

6.2 Conclusão atividade pedagógica

Infelizmente, devido a pandemia, meus estágios tiveram que ser realizados de maneira remota o que prejudicou a aplicação do projeto de ensino que eu desenvolvi. Contudo, o mesmo auxiliou para o meu desenvolvimento criativo e a aperfeiçoar minhas práticas pedagógicas.

7. REFERÊNCIAS

- ABDUL, H. P.S. *et al.* A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 150, p. 216–226, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.028>
- BEN SGHAIER, A. E. O. *et al.* Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated Agave americana L. fiber. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 257–266, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.09.012>
- BHARATH, K. N.; BASAVARAJAPPA, S. Applications of biocomposite materials based on natural fibers from renewable resources: A review. **Science and Engineering of Composite Materials**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 123–133, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/secm-2014-0088>
- BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **International dental journal**, [s. l.], v. 59, n. 5, p. 289–296, 2009. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19998664>
- CHAKER, A. *et al.* Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. **Cellulose**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 2863–2875, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0036-y>
- CORRADINI, E.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H C. A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. **Express Polymer Letters**, [s. l.],

v. 4, n. 8, p. 509–515, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.64>

COUTINHO, F. S. Fibras e fibrilas de celulose: processo de isolamento a partir do sisal e avaliação das características dos compósitos com matriz de quitosana. **Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**, [s. l.], 2016.

DA SILVA, K. M. D. *et al.* Caracterização Físico - Química Da Fibra De Coco Verde Para a Adsorção De Metais Pesados Em Efluente De Indústria De Tintas. **Engevista**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 43, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.22409/engevista.v15i1.387>

GU, J.; HSIEH, Y. L. Alkaline cellulose nanofibrils from streamlined alkali treated rice straw. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 1730–1737, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02495>

HAN, J. S. *et al.* Removal of Phosphorus Using Chemically Modified Lignocellulosic Materials. **6 th Inter-Regional Conference on Environment-Water “Land and Water Use Planning and Management”**, [s. l.], p. 1–11, 2003.

HUANG, Yaoyao *et al.* Selective biosorption of thorium (IV) from aqueous solutions by ginkgo leaf. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 1–26, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193659>

JAMNONGKAN, T; KAEWPIROM, S. Controlled-release fertilizer based on chitosan hydrogel: phosphorus release kinetics. **Sci J UBU**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 43–50, 2010.

JIANG, F.; HSIEH, Y. L. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 122, p. 60–68, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.064>

KOLAR, J. J.; LINDGREN, B. O.; PETTERSSON, Birgitta. Chemical reactions in chlorine dioxide stages of pulp bleaching - Intermediately formed hypochlorous acid. **Wood Science and Technology**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 117–128, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00369129>

KREZE, T.; STANA-KLEINSCHKE, K.; RIBITSCH, V. The sorption behaviour of cellulose fibres. **Lenzinger Berichte**, [s. l.], v. 80, p. 28–33, 2001. Disponível em: https://www.lenzing.com/fileadmin/template/pdf/konzern/lenzinger_berichte/ausgabe_80_2001/LB_2001_Kreze_07_ev.pdf

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C.; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polímeros**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 70–75, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1605>

LORENA, F. *et al.* Quitosana: da Química Básica à Bioengenharia. **Química nova**, [s. l.], v. 39, p. 312–320, 2017.

LUZ, S M.; GONÇALVES, A R.; DEL´ARCO, A. P. Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Celulose de Bagaço e Palha de Cana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 101–110, 2006.

MA, Z. *et al.* Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 171, n. 3, p. 1209–1217, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.027>

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. **Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization**. [S. l.: s. n.], 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030>

MESSA, L. L. *et al.* Híbridos de quitosana-Argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. **Química Nova**, [s. l.], v. 39, n. 10, p. 1215–1220, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160133>

MESSA, L. L.; FAEZ, R. Spray-dried chitosan/nanocellulose microparticles: synergistic effects for the sustained release of NPK fertilizer. **Cellulose**, [s. l.], v. 27, n. 17, p. 10077–10093, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03482-2>

MESSA, Lucas Luiz; FAEZ, Roselena. Spray-dried chitosan/nanocellulose microparticles: synergistic effects for the sustained release of NPK fertilizer. **Cellulose**, [s. l.], v. 2, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03482-2>

MOHAMMED, L. *et al.* A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 2015, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2015/243947>

MOREIRA, M. Mapas conceituais e diagramas. **Porto Alegre: Ed. do Autor**, [s. l.], p. 103, 2006. Disponível em: http://www.if.ufrgs.br/~moreira/Livro_Mapas_conceituais_e_Diagramas_V_COMPLETO.pdf

MUKERABIGWI, J. F. *et al.* Urea fertilizer coated with biodegradable polymers and diatomite for slow release and water retention. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 1085–1094, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9703-2>

PAIVA, C. Avaliação da promoção da alfabetização científica e tecnológica em vivências de Ilha Interdisciplinar de Racionalidade. **Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.**, [s. l.], p. 5, 2016.

PINO, G. A. H. Biossorção De Metais Pesados Utilizando Po Casca De Coco Verde. [s. l.], p. 113, 2005.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. Hemachandra. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 79, n. April 2016, p. 558–584, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.094>

RYAN, T. L.; J., Roberts; SOLO E SEGURANÇA ALIMENTAR. [s. l.], n. 19, 2015.

SANTOS, B. R. *et al.* Chitosan-montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 127, p. 340–346, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.064>

SANTOS, F. M. A VISÃO DE LAURENCE BARDIN. **Revista Eletrônica de Educação**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 383–387, 2012. Disponível em: <http://www.reveduc.ufscar.br/index.php/reveduc/article/viewFile/291/156>

SHRESTHA, S. Chemical, Structural and Elemental Characterization of Biosorbents Using FE-SEM, SEM-EDX, XRD/XRPD and ATR-FTIR Techniques. **Journal of Chemical**

Engineering & Process Technology, [s. l.], v. 7, n. 3, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000295>

SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 776–785, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422006000400026>

SILVA, R. *et al.* Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>

SUN, J. X. *et al.* Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 84, n. 2, p. 331–339, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.008>

TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A. Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 50, n. 16, p. 4634–4639, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf0116808>

TRINDADE, J. R. S. *et al.* Ilhas interdisciplinares de racionalidade no ensino de ciências: uma experiência didática no PARFOR na Ilha do Marajó, Pará, Brasil. **Amazônia: Revista de Educação em Ciências e Matemáticas**, [s. l.], v. 12, n. 24, p. 85, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.18542/amazrecm.v12i24.3194>

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 72, n. 2, p. 240–247, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.020>