

Extração da Celulose do Bagaço de Cana-de-açúcar e Aplicação como Tecnologia de Fertilizantes de Eficiência Aprimorada

Extraction of Cellulose from Sugarcane Bagasse and Technology Application as Enhanced Efficiency Fertilizer

Armando J. Raszl,^{a,b} Diego G. Marques,^a Samara B. Moraes,^b Valquíria Campos^{a,*}

^aUniversidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, Departamento de Engenharia Ambiental, CEP 18087-180, Sorocaba-SP, Brasil

^bETEC Rubens de Faria e Souza, CEP 18030-005, Sorocaba-SP, Brasil

E-mail: v.campos@unesp.br

Recebido: 17 de Dezembro de 2023

Aceito: 2 de Maio de 2024

Publicado online: 7 de Maio de 2024

Enhanced efficiency fertilizers (EEF) are structures that can delay the availability of plant nutritional content, minimizing environmental pollution by reducing the loss of agricultural inputs during application. The literature on this subject highlights the use of several natural sources, due to their intrinsic characteristics of biodegradability, non-toxicity and interaction with soil. This paper describes a chemical route for the synthesis of an enhanced efficiency fertilizer, using sugarcane bagasse to produce a cellulose-based EEF. The results indicated that cellulose was converted from cellulose I to cellulose II, and that lignin, hemicellulose and other carbohydrates (polyoses) were eliminated, generating a mass loss of 61.14%. The esterification of cellulose with ethylenediaminetetraacetic acid dianhydride was proven, as was the incorporation of the macronutrient's nitrogen, phosphorus and potassium. The insertion of fertilizers into the cellulose matrix became evident by FTIR, where characteristic bands of NH_4^+ and H_2PO_4^- were identified, as well as the presence of K by MEV-EDS. Nutrients are gradually released into water at a rate of 15% for six hours. The results of this experiment are promising, since the synthesized product can complex the added nutrients and gradually release them into water.

Keywords: Macronutrients; organic-coated; NPK fertilizer release.

1. Introdução

O aumento populacional esperado para as próximas décadas reforça a necessidade de desenvolvimento tecnológico relacionado à produtividade agrícola, visando o fornecimento satisfatório de alimentos.¹ Estima-se, por exemplo, a necessidade do aumento de 70% na produção de grãos até 2050.² O uso de fertilizantes está altamente atrelado à produtividade agrícola, bem como, à manutenção da sustentabilidade do solo e a atenuação de impactos negativos nas monoculturas.³ Um tipo de fertilizante usado em agricultura intensiva é o fertilizante a base de nitrogênio, fósforo e potássio, referenciado como fertilizante NPK.⁴ Enquanto a crescente demanda de alimentos leva ao aumento no consumo de água, fertilizantes e pesticidas, o uso de grande quantidade de agroquímicos, por sua vez, está relacionado, diretamente, à impactos ambientais negativos, com interferência no ciclo de nitrogênio natural e acumulação de fosfatos, na água e no solo.^{5,6}

Uma característica indesejada no uso de fertilizante é a perda por volatilização e lixiviação, causando o desperdício entre 50 e 70% do produto empregado, resultando em perdas econômicas e acentuando o impacto negativo na dispersão dos nutrientes. Uma solução empregada na mitigação de impactos ambientais volta-se ao emprego de fertilizantes de eficiência aprimorada (FEA).² FEA são materiais que protegem os nutrientes e reduzem suas perdas a partir de liberação gradual às plantas, mais sincronizados com a necessidade de nutrientes pelas plantas. A liberação controlada do fertilizante diminui os impactos negativos de superdosagem, uma vez que ocorre a diminuição da lixiviação e a melhora da performance do fertilizante.⁷ A escolha de materiais na utilização como FEA envolvem variáveis como estabilidade química, custo-benefício, liberação gradual e controlada, bem como ser inerte aos compostos.⁸ O emprego de materiais naturais, como polímeros biodegradáveis, mostra-se uma solução ambientalmente favorável, em sistema de liberação de fertilizantes, já que seu uso resulta em menores impactos ambientais, em termos de produção e dispersão no meio ambiente, quando comparado com materiais sintéticos.⁵

O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) é um material fibroso, obtido como resíduo após a extração do suco, considerado bioproduto de fontes renováveis, com ampla disponibilidade

no Brasil. Sua composição lignocelulósica pode variar de acordo com a região, clima, solo e condições de plantio, com teores de 41 a 55% de lignina, 20 a 27,5% de hemicelulose e 18 a 26,3% de celulose.⁹ O bagaço de cana destaca-se na categoria celulósica, já que pode ser convertido em material de valor agregado, como fibras, compósitos em escala nano, compostos farmacêuticos, polpa de madeira solúvel, entre outros.¹⁰ O processo de tratamento do BCA para obtenção de polpa de celulose consiste, normalmente, da deslignificação e branqueamento a partir de materiais corrosivos, como sulfito de sódio, hidróxido de sódio, ou materiais branqueadores,¹¹ também chamado de mercerização.¹²

A celulose pode ser descrita como a repetição de milhares de unidades de D-glucose ligadas por ligações β -1,4 glicosídicas, com três grupos hidroxila em cada unidade: um primário no C-6, e dois grupos hidroxila secundários, nos carbonos C-2 e C-3.¹³ O material a base de celulose, com densidade de reticulações, compõe um dos principais tipos de hidrogéis utilizados nos últimos tempos, graças à característica hidrofílica da celulose. A celulose é descrita por possuir um estado cristalino estável e, por consequência, torna-se insolúvel em água e em outros solventes polares e apolares.¹⁴ Alguns dos solventes mais comuns para derivados de celulose são dimetilformamida/dioxohidrazina, dimetil sulfóxido, ácido trifluoroacético e ácido dicloroacético.¹⁵ Reportam-se, ainda, diversos possíveis solventes para o acetato de celulose, como acetona, clorofórmio, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetilformamida, ácido acético, entre outros.¹⁶ As propriedades potenciais da celulose motivam o estudo e a utilização deste material para fins agrícolas como, por exemplo, os FEA. Entretanto, embora abundante e descrito como um polímero de uso altamente recomendado, por conta da sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, a celulose pura apresenta alta taxa de liberação e propriedades mecânicas indesejáveis, sendo necessária modificações químicas para o uso satisfatório do material.¹⁷

Por conta da existência de diversos grupos hidroxila na estrutura principal da celulose, diversas formas de modificação química podem ser aplicadas, melhorando as propriedades de liberação controlada da celulose. Os principais métodos de modificação químicas, nas quais os grupos hidroxila na estrutura principal sofrem reações, são esterificação, éterificação e reticulação. A celulose esterificada, como acetato de celulose, é uma das formas mais úteis de derivados de celulose, com aplicações variadas, como membranas e FEA.¹⁷

Trabalhos empregando celulose na produção de FEA foram desenvolvidos, como nanofibras de celulose oxidadas via reação mediada por 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxila no cultivo de trigo,¹⁸ e a associação de nanofibras de celulose, amido e poli(3-hidroxobutirato) revestindo KNO_3 ,¹⁹ Senna *et al.*,²⁰ por exemplo, sintetizaram hidrogel a partir de acetato de celulose como FEA, para liberação de fertilizante NPK. A produção do

hidrogel ocorreu via esterificação, a partir do acetato de celulose solubilizado em dimetilformamida reticulada, com dianidrido etilenodiaminotetracético (EDTAD). Trirahayu *et al.*²¹ descrevem que, para síntese de FEA à base de celulose, existem as vantagens no emprego da rota de esterificação com termodinâmica mais favorável que hidrólise; isolamento e purificação do produto simplificado e a alta solubilidade do substrato e do produto, em solventes orgânicos. Como desvantagens destacam os altos custos e a necessidade da remoção de água, durante o processo.

Diante deste cenário, este trabalho desenvolveu um substrato à base de celulose mercerizada, extraída do bagaço de cana-de-açúcar, solubilizada com dimetilformamida e modificada, quimicamente, com EDTAD, para promover a ancoragem de substâncias, com liberação aprimorada de nutrientes agrícolas no solo e favorecer a retenção de água.

2. Material e Métodos

2.1. Experimentos de abertura

Na extração da celulose o BCA utilizado foi coletado durante a safra 2021-2022 no município de Boituva, São Paulo. O procedimento foi executado segundo a metodologia de Karnitz Júnior,²² com modificações. O BCA foi lavado, seco a 60 °C por 24 h, triturado e peneirado em malha 48, 100, 250 e 270 (AG24/144, Bronzinox). O material retido na malha 270 foi escolhido no desenvolvimento deste trabalho. Essa fração foi denominada bagaço de cana padronizado (BCp). Em Erlenmeyer de 2 L foram adicionados 30 g de BCp e 1,5 L de solução aquosa de NaOH 20%. A mistura foi mantida sob agitação constante por 16 h a 25 °C, em agitador magnético, Tecnal® (TE-085). A mistura foi filtrada através de tecido de náilon da malha da peneira 270 e as partículas resultantes, foram lavadas com água destilada até que o pH do filtrado estivesse em torno de 7. O sólido resultante desse processo foi tratado, novamente, com solução de NaOH 20%. O filtrado obtido foi lavado com água destilada até pH neutro e, em seguida, com etanol 96% e acetona, obtendo-se o bagaço tratado duas vezes (BCT₂).

As amostras BCA e BCT₂ foram analisadas por difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises termogravimétricas (TG). A análise elementar das amostras foi realizada para conhecimento dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

2.2. Caracterização estrutural, morfológica e composição química dos materiais

As análises de difração de raios X, foram realizadas em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6100 e os parâmetros utilizados foram a velocidade de varredura de 2° a cada minuto e faixa varrida de $2\theta = 5 - 65^\circ$. O equipamento

faz uso de fonte com potência de 40 kV, corrente de 30 mA e um cátodo de cobre (1,5406 Å). As imagens de microscopia eletrônica de varredura do BCp e BCT₂ foram registradas em microscópio Hitachi (TM 3000), com tensão de aceleração de 15 kV e fonte de tungstênio.

Os espectros de absorção FTIR, foram obtidos combinando os materiais de análise com brometo de potássio (KBr), misturados e compactados em pastilhas. Os espectros foram registrados combinando 128 varreduras de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹. As análises TG foram realizadas em equipamento da TA Instruments, modelo TGA 55. Os parâmetros utilizados foram velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 25-700 °C. As análises foram realizadas em atmosfera inerte, com fluxo de gás nitrogênio 100 mL min⁻¹. A análise elementar foi realizada em equipamento Perkin-Elmer CHNS/O 2400 series II, conforme a ASTM D 5373,²³ para conhecimento dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio do BCp e BCT₂.

2.3. Síntese do dianidrido de EDTA

Na síntese do EDTAD, foram transferidos 310 mL de piridina anidra, 240 mL de anidrido acético e 180 g de EDTA ácido, previamente seco a 105 °C por 2 h, em frasco de 1000 mL. A mistura foi agitada por 24 h a 65 °C em banho de óleo mineral. O sólido resultante foi filtrado sob vácuo, antes de ser lavado com anidrido acético e éter etílico. O dianidrido produzido foi seco a vácuo e armazenado em dessecador.²² A pureza do EDTAD foi determinada através da retrotitulação, dissolvendo-se 0,5g de EDTAD em 40 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e titulados com HCl 0,5 mol L⁻¹. As Equações 1 e 2 foram utilizadas para o cálculo de pureza do EDTAD, a saber:

$$\%EDTAD = \frac{(V_1 \times M_{NaOH}) - (V_2 \times M_{HCl})}{n(EDTAD) \times 4} \times 100 \quad (1)$$

$$n(EDTAD) = \frac{m}{MM_{EDTAD}} \quad (2)$$

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

2.4. Estudo cinético e otimização de reagentes

Na definição das condições para a melhor incorporação do EDTAD no BCT₂, foram realizados ensaios de cinética de reação e proporção de reagentes, a fim de definir as melhores condições de síntese. Para determinar o tempo ideal de reação, em balões de 250 mL foram adicionados 500 mg de BCT₂ seco, 35 mL de dimetilformamida (DMF)

e 2500 mg do EDTAD, ou seja, com proporção de 1:5 de BCT₂ e EDTAD. Cada mistura foi aquecida a 75 °C em banho de óleo mineral, sob agitação vigorosa, nos intervalos de 12, 24, 36 e 48 h.

Após obtido o melhor tempo de reação, a definição da melhor proporção entre os reagentes foi determinada pela reação do BCT₂: EDTAD, nas razões de 1:1,5; 1:3; 1:5; 1:7, com adição proporcional de DMF a 75 °C, em banho de óleo mineral, sob forte agitação por 24 h. Após reagir com EDTAD, as amostras de BCT₂ foram filtradas a vácuo e lavadas com DMF, água destilada, solução saturada de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), água destilada novamente e etanol 96%, seco por 1 h a 100 °C e resfriado em dessecador. Estas amostras de BCT₂, uma vez modificadas, foram denominadas de CEDTA. A análise gravimétrica foi utilizada na determinação do ganho de massa de cada amostra, calculando as massas das amostras secas, antes e depois da reação, e aplicando a Equação 3.

$$\%GM = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

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

2.5. Síntese de CEDTA com incorporação de nutrientes NPK e ensaios de liberação em água

Após os cálculos de ganho de massa foram definidos o tempo de 24 h de reação e a proporção de 1 parte de BCT₂ para 3 partes de EDTAD, na síntese do CEDTA final. A incorporação de nutrientes (N, P e K) ocorreu em triplicata. Assim, em cada um dos balões de fundo redondo (500 mL) foi adicionado 5 g de BCT₂, 15 g de EDTAD e 210 mL de DMF. A mistura foi agitada por 24 h a 75 °C e após reação foram filtradas a vácuo, lavadas com DMF e água destilada. Na incorporação dos nutrientes, uma amostra foi imersa em solução de hidróxido de amônio 129,63 g L⁻¹ (6,66% de NH₄⁺), a outra amostra, em solução de cloreto de potássio (KCl) 95,31 g L⁻¹ (5% de K⁺) e a última amostra, imersa em solução de dihidrogenofosfato de sódio (NaH₂PO₄) 120,00 g L⁻¹ (9,7% de H₂PO₄⁻¹), por 12 h e então foram filtradas, lavadas com água destilada e etanol 96% e secas por 12 h em dessecador, como mostra a Figura 1. Posteriormente, amostras de CEDTA e CEDTA com os nutrientes N, P e K foram caracterizadas através de ensaios de DRX, FTIR e TG, além das análises de liberação de nutrientes.

Para as análises dos nutrientes, as amostras contendo N, P e K foram misturas na proporção de 1:1:1 obtendo-se assim, o composto final (CEDTA_{NPK}). As análises foram realizadas de acordo com o Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizante e Corretivos 2017.²⁴

A análise do teor de fósforo consistiu-se na solubilização desse nutriente em solução fortemente ácida e posterior

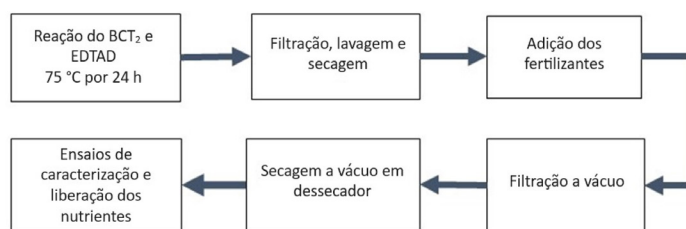


Figura 1. Síntese do substrato com NPK. Fonte: Karnitz Júnior²²

precipitação do íon ortofosfato, como fosfomolibdato de quinolina, o qual foi filtrado, seco e pesado.

O potássio foi determinado através da fotometria de chama, onde a amostra dissolvida em água quente, teve sua emissão medida no fotômetro de chama, previamente, ajustado com solução padrão de K_2O na concentração de 16 mg L^{-1} .

A determinação de nitrogênio foi realizada pelo método de liga de Raney, onde foi pesado 1 g de amostra, transferido ao tubo digestor, adicionado 5 mL de água destilada, 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL de solução de $H_2SO_4 - K_2SO_4$. Após fervura foi adicionado 1,0 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e 15,0 g de K_2SO_4 . A amostra foi digerida em bloco digestor a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e após digestão completa, o nitrogênio foi destilado com adição de 10 mL de solução de NaOH a 45%. O destilado foi recolhido em ácido bórico e titulado com ácido clorídrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nos ensaios de liberação de nutrientes em água, um grama de amostra de $CEDTA_{NPK}$ foi entornado em 100 mL de água destilada e mantido sob agitação constante, durante 6 h. A mistura foi filtrada e a água foi analisada para quantificação de N, P e K conforme os métodos descritos anteriormente.

3. Resultados e Discussão

3.1. Mercerização

O processo de purificação do bagaço de cana-de-açúcar, envolveu o tratamento alcalino com hidróxido de sódio, chamado de mercerização. Nesse processo ocorre a desprotonação de grupos hidroxila, fazendo com que os oxigênios adquiram carga negativa, atraindo os íons sódio (Na^+) provenientes do NaOH. Com as fibras expostas, a solução alcalina tem maior ação, degradando a hemicelulose e reduzindo o teor de lignina,²⁵ obtendo-se assim uma celulose mais pura. O tratamento também aumenta a porosidade e a área superficial do material.^{26,27} Desta forma, espera-se que após tratamento ocorra perda de massa do material, conforme a Tabela 1.

Segundo Silva *et al.*,²⁸ a biomassa da cana-de-açúcar compreende de 26,6 a 54,3% de celulose, o que é consistente com os dados de perda de massa, encontrados na amostra de estudo, que apresentou 38,86% de celulose pura. De acordo com Kim *et al.*,²⁹ a celulose possui formas alotrópicas, com vários graus de cristalinidade, a celulose *in natura* é

Tabela 1. Perda de massa do bagaço de cana após tratamento com NaOH

Tratamento	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda (%)
1	30,00	11,51	61,63
2	30,00	11,83	60,58
3	30,00	11,39	62,00
4	30,00	11,74	60,87
5	30,00	11,81	60,62
Média	$30,00 \pm 0,01$	$11,66 \pm 0,17$	$61,14 \pm 0,57$

denominada celulose I e a mercerização da celulose nativa, produz a celulose II. Essas formas alotrópicas e outras modificações ocorridas durante a mercerização foram identificadas, por difratometria de raios X do BCp e do BCT_2 (Figura 2).

As fibras do bagaço de cana-de-açúcar são formadas por uma fase amorfa de lignina, associada a fibrilas de celulose, por meio da hemicelulose. A celulose é semicristalina, isto é, possui fases amorfas e cristalinas. Na celulose natural predomina a fase cristalina tipo I, como observado na Figura 2A, através de reflexões de maior intensidade, correspondentes ao plano (002) com ângulo aproximado de $22,4^\circ$ e (101), com ângulo aproximado de $15,5^\circ$ e $17,5^\circ$.³⁰

A mercerização favorece o aumento no teor de celulose uma vez que remove, parcialmente, lignina e hemicelulose da superfície da fibra, entretanto, também promove a transformação da celulose I em II, como visto na Figura 2B. O difratograma de raios X mostra picos de planos cristalográficos (hkl) da fibra do bagaço de cana, nos ângulos de Bragg (2θ) 12 (110), 20 (110) e 22 (020), com ocorrências mais largas, características de regiões amorfas da fibra, confirmando que a mercerização provocou a diminuição da cristalinidade da fibra, confirmado também por Karnitz Júnior²² e Kim *et al.*²⁹ As amostras BCp e BCT_2 foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e as eletromicrografias encontram-se na Figura 3.

Com base nas imagens da Figura 3A é possível verificar que a superfície do BCp é lisa e uniforme, com superfície fibrilar mais definida e após tratamento alcalino (BCT_2), verifica-se na Figura 3B modificações morfológicas, evidenciado pelo desfibrilamento, ou seja, pelo rompimento das fibrilas, devido a remoção de lignina e hemicelulose, que são responsáveis pela sustentação das fibras da celulose.³¹ Tem-se superfície mais rugosa, com as fibras de celulose mais expostas, desordenadas e com

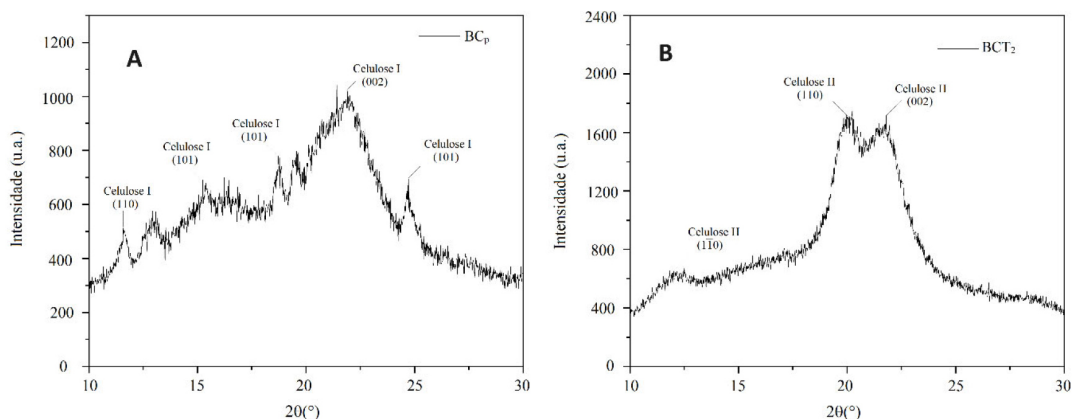


Figura 2. Difratogramas de raios X do bagaço de cana-de-açúcar BCP (a) e do bagaço de cana mercerizado BCT₂ (b)

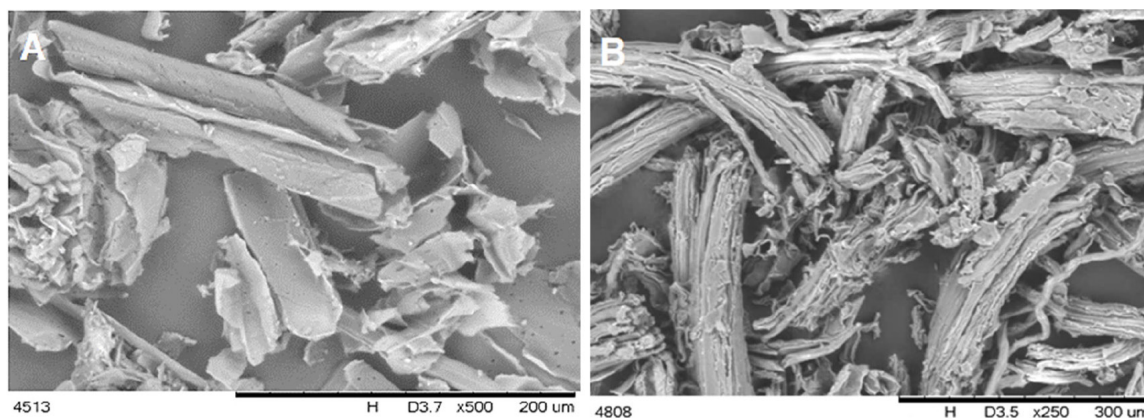


Figura 3. Eletromicrografias de varredura de amostras BCP (a) e do BCT₂ (b)

maior espaço entre elas, comprovando que o tratamento alcalino, enfraqueceu as ligações de hidrogênio, entre as fibras celulósicas, expondo-as e diminuindo sua cristalinidade, deixando as fibras volumosas³² e corroborando com os difratograma, com a diminuição da cristalinidade e presença de fase amorfa. Foi utilizado a espectroscopia de absorção na região do infravermelho para identificar os grupos funcionais presentes no BCP e BCT₂ (Figura 4).

Observa-se na Figura 4A bandas características da

celulose, hemicelulose e lignina. A banda próxima a 3300 cm⁻¹ pode ser atribuída às ligações de hidrogênio, existentes entre a molécula de glicose e umidade do meio. De acordo com Gonzaga,³³ a presença dessa banda refere-se vibração axial das hidroxilas da celulose. Lima,³⁴ por sua vez, atribui as bandas entre 3300-3500 cm⁻¹ aos grupos hidroxila, ligados aos carbonos 2, 3 e 6 da glicose (monômero da celulose). Gonzaga,³³ destaca a banda 2912 cm⁻¹ como característica de ligações C-H, dos hidrocarbonetos saturados da celulose e hemicelulose.

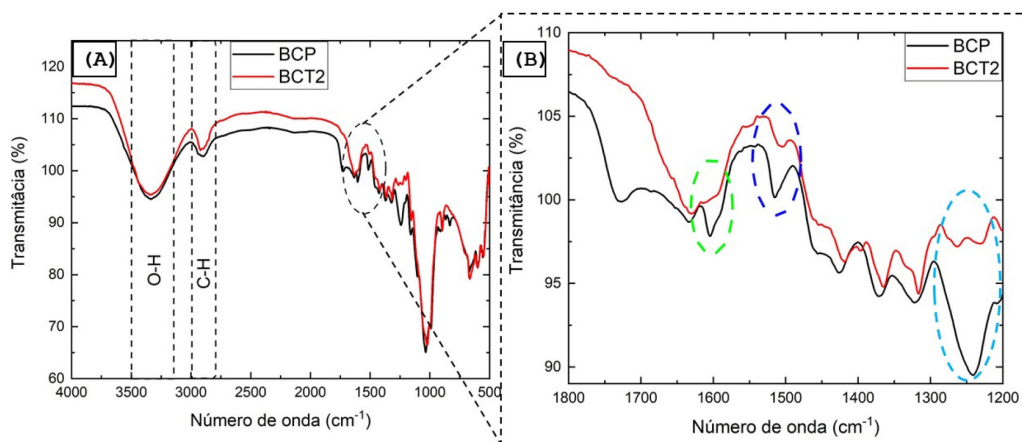


Figura 4. Espectros de FTIR do BCP e BCT₂ obtidos em pastilhas de KBr

A presença de celulose também pode ser identificada pela banda de 1429 cm^{-1} e a hemicelulose, pelas bandas presentes em 1245 e 1735 cm^{-1} .³⁵ Os números de onda próximos a 1500 cm^{-1} (vibração do anel aromático) e a 1600 cm^{-1} (vibração do anel aromático e carbonilas, $\text{C}=\text{O}$), são característicos da presença de lignina.² De acordo com Jia *et al.*,³⁶ as bandas em 1728 , 1633 e 1604 cm^{-1} são características de grupos carboxílicos. Após o tratamento, essas bandas combinaram-se em uma única banda centrada em 1630 cm^{-1} . Isto pode indicar a diminuição na variedade de grupos carboxílicos presentes no material,³⁷ gerando uma estrutura mais homogênea. A redução na intensidade das bandas em 1241 e 1515 cm^{-1} indica mudanças estruturais no bagaço de cana tratado.³⁸ Já a banda em 833 cm^{-1} corresponde à deformação angular fora do plano em C-H que é característica de unidades aromáticas *p*-hidroxifenil (H) da lignina. A diminuição na intensidade de absorção desta banda, indica a remoção de unidades H da estrutura do bagaço de cana após o tratamento alcalino. A diminuição dessa banda de absorção em materiais lignocelulósicos degradados foi observada por outros autores.^{36,39}

3.2. Síntese do dianidrido de EDTA

Na verificação da eficiência da reação na obtenção do EDTAD, foi realizada a determinação da pureza do produto sintetizado, através do método de retrotitulação, que consiste na adição de uma quantidade de NaOH de concentração conhecida, que reage com o dianidrido, sobrando um excesso de NaOH que é titulado com solução de HCl. A análise foi efetuada em triplicata e a média dos resultados foi de 96,59%. Na Tabela 2 estão dispostos os dados, resultados e desvio padrão da análise.

Tabela 2. Análise de pureza do EDTAD

Amostras	Massa EDTAD (g)	V _{HCl} (L)	Pureza (%)
1	0,506	24,70	96,78
2	0,509	24,70	96,15
3	0,502	24,80	96,85
Média	0,506 ± 0,004	24,70 ± 0,05	96,59 ± 0,31

Os grupos funcionais identificados nos espectros de infravermelho (Figura 5) sugerem a incorporação destes durante a síntese do EDTAD. A Tabela 3 apresenta as bandas encontradas no espectro da EDTAD e suas atribuições correspondentes.⁴⁰

Observa-se no espectro, em torno de 1823 cm^{-1} , a banda de estiramento assimétrico própria dos grupos carbonila do anidrido de ácido carboxílico e a banda de estiramento simétrico, dos grupos carbonila a 1785 cm^{-1} , demonstrando a presença de EDTAD.⁴⁰ A banda em torno de 3458 cm^{-1} é característica do estiramento de grupos OH, que é proveniente do EDTA ácido que não reagiu, contribuindo para diminuição da pureza do produto sintetizado.

Tabela 3. Bandas presentes no espectro do EDTAD e suas atribuições

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

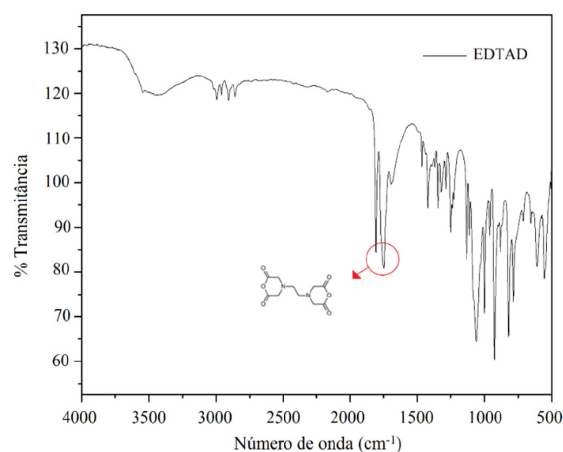


Figura 5. Espectro de FTIR do EDTAD obtido em pastilha de KBr

3.3. Estudo cinético e otimização de reagentes

Os ensaios de cinética e otimização de reagentes foram realizados para obtenção de melhores parâmetros, na reação de esterificação entre o BCT_2 e EDTAD. Nesses ensaios têm-se o melhor tempo de reação, proporção entre os reagentes e escolha do melhor método, com relação ao melhor resultado de ganho de massa, posterior a reação. Primeiramente, fixada a proporção de 1:5 de BCT_2 e EDTAD, variou-se o tempo de 12 a 48 h, em seguida, com o tempo de 24 h, variou-se a proporção de 1:1,5 a 1:7 de BCT_2 e EDTAD. Na Tabela 4 estão disponíveis os resultados obtidos para os dois parâmetros testados.

De acordo com os dados obtidos, o ganho de massa entre 24 e 36 h não apresentou diferença considerável (0,15% de aumento), desta forma torna-se mais vantajoso a escolha do tempo de 24 h de reação. Quanto à otimização dos reagentes,

Tabela 4. Percentual de ganho de massa em relação à cinética e otimização de reagentes

Tempo de reação (h)	12	24	36	48
% ganho de massa	20,00	32,50	32,55	25,86
Proporção BCT_2 e EDTAD	1:1,5	1:3	1:5	1:7
% ganho de massa	22,30	35,87	35,15	34,62

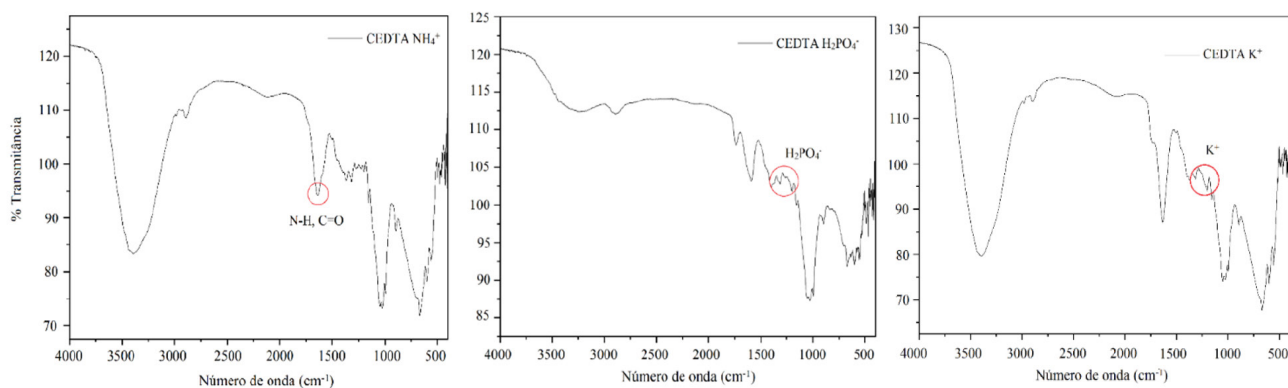


Figura 6. Espectros de FTIR do CEDTA com NH_4^+ , com H_2PO_4^- e com K^+ , em pastilha de KBr

a proporção 1:3 de celulose para EDTAD foi a que resultou maior ganho de massa. Assim, na produção do CEDTA foram utilizados três equivalentes em massa de EDTAD em relação ao BCT_2 , com reação de 24 h.

3.4. Síntese $\text{CEDTA}_{\text{NPK}}$

Posteriormente aos ensaios de cinética e otimização dos reagentes, três amostras de 5 g de BCT_2 foram esterificadas com o EDTAD e então, inserido o NH_4^+ na primeira amostra, o H_2PO_4^- na segunda e K^+ na terceira, obtendo-se assim o CEDTA_{N} , CEDTA_{P} , CEDTA_{K} , com ganho de massa de 31, 26 e 85%, respectivamente. O valor mais alto encontrado na porcentagem de ganho de massa do CEDTA_{K} pode ser atribuído à absorção de umidade depois da secagem.

Os espectros de FTIR da amostra de celulose carregada com NH_4^+ (Figura 6) exibem uma banda larga entre $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, que é atribuída ao estiramento das ligações N-H e O-H. Observa-se que essa banda teve aumento significativo, quando comparada ao espectro da celulose e do EDTAD, indicando a incorporação do NH_4^+ na matriz celulósica.⁴¹ A banda em 1625 cm^{-1} referente aos dobramentos das ligações N-H, também teve um aumento significativo. Corradini *et al.*⁴² também argumentam que a banda na faixa de 1648 e 1550 cm^{-1} correspondente ao estiramento C=O de amida I e as vibrações de deformação N-H de amida II.

Na Figura 6 também foram verificadas interações com leve aumento da intensidade da banda em torno de 1320 cm^{-1} comparando com os outros espectros, que pode estar relacionado com interação entre H_2PO_4^- .⁴³ Para CEDTA_{K} as interações em torno de 1200 cm^{-1} estão de acordo com Contieri,⁴³ podendo ser atribuída ao íon potássio (K^+), identificado neste trabalho por espectrometria de energia dispersiva (MEV-EDS).

A análise de raios X no CEDTA com os fertilizantes foi realizada, para verificar se o processo de esterificação do BCp com o EDTAD, provocou alterações morfológicas na estrutura da celulose. Na Figura 7 tem-se a forma alotrópica da celulose II, obtida após tratamento com NaOH, onde manteve-se inalterada após esterificação. No difratograma

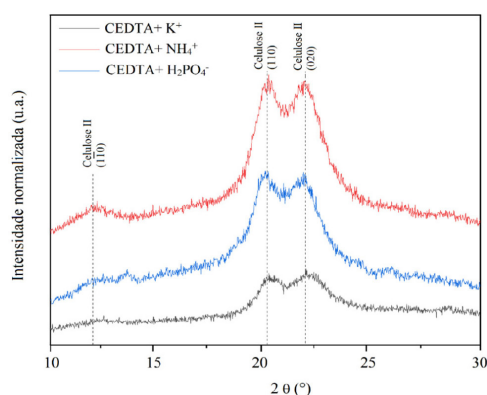


Figura 7. Resultados de caracterização do produto a partir dos difratogramas de raios X do $\text{CEDTA}_{\text{NPK}}$

do $\text{CEDTA}+\text{K}^+$, observou-se um pico em *ca.* $28,3^\circ$ atribuído ao KCl que foi inserido na matriz celulósica.⁵ O NH_4^+ e o H_2PO_4^- foram identificados pela técnica de FTIR. Na comparação da estabilidade térmica do BCp, BCT_2 e $\text{CEDTA}_{\text{NPK}}$ foram analisadas as curvas termogravimétricas, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ C min}^{-1} \pm 2$, que são apresentadas na Figura 8.

A primeira etapa da perda de massa ocorreu a 100°C , correspondendo à evaporação do material volátil, principalmente água, com perda de 5% no BCp e 7% no

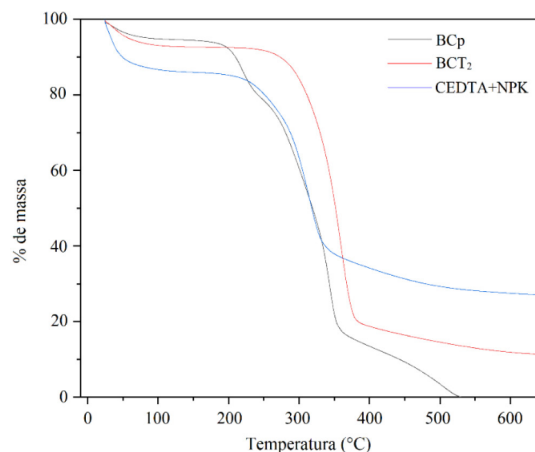


Figura 8. Gráficos das curvas TG do BCp, BCT_2 e $\text{CEDTA}_{\text{NPK}}$, sob atmosfera inerte de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$

BCT₂. A primeira etapa do CEDTA_{NPK} ocorreu a 50 °C com perda de massa de 12%. A degradação da lignina e dos carboidratos ocorreu entre 200 e 355 °C no BCp, 300 a 380 °C no BCT₂ e 225 a 350 °C no CEDTA_{NPK}, com perdas de massa de 82, 80 e 60%, respectivamente. Quando o BCp é comparado ao BCT₂, a resistência ao calor do BCT₂ aumenta devido ao tratamento com NaOH. Este fato evidencia a degradação da lignina e da hemicelulose, bem como da alteração alotrópica da celulose I para celulose II.⁴⁴ Observa-se na Figura 8 que o BCp apresentou, ainda, um quarto estágio de decomposição entre 350 e 550 °C. Lu e Chen,⁴⁵ em ensaio de TG em atmosfera de nitrogênio com bagaço de cana, observaram a temperatura de decomposição térmica (*burnout temperature*) entre 462-517 °C, enquanto Cardoso *et al.*⁴⁶ obtiveram analogamente, a faixa de temperatura de decomposição térmica para o mesmo material entre 357 e 377 °C. Ao comparar BCT₂ com CEDTA_{NPK}, fica claro que este último apresenta menor resistência térmica, o que pode ser atribuído à adição de EDTAD, como cadeia lateral na matriz celulósica, uma vez que aumenta o espaço entre as cadeias poliméricas, reduzindo as forças intermoleculares e a cristalinidade. Observa-se também que o CEDTA_{NPK} apresentou maior massa residual, quando comparado aos demais, pela presença de maior teor de inorgânicos, devido a acoplagem do EDTAD e a adição dos fertilizantes.²²

3.5. Quantificação de NPK absorvidos pelo CEDTA

Na verificação se os fertilizantes NPK foram complexados com o EDTA, uma amostra de CEDTA_{NPK} foi analisada de acordo com o método descrito no “Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos”,²⁴ e os resultados são apresentados na Tabela 5. Na síntese do CEDTA_{NPK}, foi adicionado 100 mL de solução a 10% de cada fertilizante em 5 g de amostra de CEDTA. Já na observação do comportamento do produto sintetizado, com relação à liberação de nutrientes, foi realizado o ensaio de liberação dos fertilizantes em água, após 6 h de agitação de acordo com Senna.⁴⁵

Tabela 5. Resultados da determinação de NPK no CEDTA_{NPK} e % de nutrientes liberados em água, após 6 h de agitação

Parâmetro	CEDTA _{NPK} (%)	Liberção H ₂ O (%)
N	1,10	0,01
P ₂ O ₅	2,60	0,03
K ₂ O	4,80	0,05

Foi observado que após 6 h de agitação, o teor de NPK liberado em água foi pequeno, sugerindo que a complexação dos nutrientes no EDTA acoplado ao bagaço de cana, fez com que o produto seja característico de liberação lenta, um resultado bastante promissor na agricultura. A análise elementar foi realizada nas amostras BCp triturado e peneirado em malha 270, o BCT₂ que se refere à celulose

tratada duas vezes com NaOH, além do produto CEDTA_{NPK} (Tabela 6).

Tabela 6. Análise elementar do bagaço de cana triturado (BCp), bagaço de cana modificado BCT₂ e do produto CEDTA_{NPK}

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)
BCp	41,02	5,98	0,32
BCT ₂	43,79	6,75	3,07
CEDTA _{NPK}	44,03	6,97	3,42

Observou-se um aumento considerável no teor de nitrogênio, após esterificação. Este fato também colabora para comprovar a introdução do EDTAD ao CEDTA com incorporação de funções aminas no material modificado. Já o aumento no teor de carbono refere-se à incorporação do anidrido ao material.

4. Conclusões

Neste trabalho, tem-se a modificação química do bagaço de cana-de-açúcar, para promover a ancoragem de substâncias, na retenção e liberação aprimorada de nutrientes agrícolas no solo. Os fertilizantes de eficiência aprimorada são sistemas capazes de retardar a disponibilidade do conteúdo nutricional de espécies vegetais, além de atenuar a poluição ambiental, ao reduzir a perda de agroquímicos, durante o seu emprego no solo. O efeito da mercerização foi satisfatório, que resultou em 61,14% de perda de massa, motivada por solubilização da hemicelulose, da lignina e outros carboidratos. A análise de difratometria de raios x comprovou a conversão da celulose I contida no bagaço de cana-de-açúcar, em celulose II mediante o tratamento com solução de NaOH 20 %, com matriz amorfa de polioses e lignina. Através da análise de espectros de infravermelho pode-se observar a degradação da lignina e hemicelulose, conforme esperado.

A síntese do EDTAD ácido, alcançou teor de 96,59%. As bandas FTIR validaram a formação de EDTAD, com banda de estiramento assimétrico do grupo carbonila de anidrido de ácido carboxílico em, aproximadamente, 1823 cm⁻¹ e a banda de estiramento em torno de 1785 cm⁻¹. Nos estudos de cinética e proporção de reagentes do BCT₂ com o EDTAD, as melhores condições encontradas no ganho de massa foram no tempo de 24 h, com a proporção de 1:3 de celulose para EDTAD e posterior inserção do NPK, com ganho de massa de 31, 26 e 85%, respectivamente. O valor mais alto encontrado como ganho de massa do CEDTA_K, pode ser atribuído à elevada absorção de umidade posterior ao procedimento de secagem. A análise termogravimétrica teve como principal objetivo descrever o comportamento térmico do BCp, BCT₂ e CEDTA_{NPK}, destacando estágios de perda de massa de seus componentes. As análises de TG mostraram que o BCT₂ apresenta maior resistência térmica, quando comparado ao BCp e CEDTA_{NPK}, demonstrando novamente, que a esterificação foi bem-sucedida.

A inserção de fertilizantes na matriz celulósica tornou-se evidente através de FTIR, onde foram identificadas bandas características de NH_4^+ e de H_2PO_4^- , além da presença de K^+ por MEV-EDS. Com relação à liberação de nutrientes em água, posterior a 6 h de agitação, tem-se um substrato de celulose com liberação lenta de nutrientes e, portanto, promissor no uso em fertilização de solos, de modo eficiente.

Referências Bibliográficas

- Dimkpa, C. O.; Fugice, J.; Singh, U.; Lewis, T. D.; Development of fertilizers for enhanced nitrogen use efficiency – Trends and perspectives. *Science of the total Environment* **2020**, *731*, 139113. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Chiaregato, C. G.; Souza, C. F.; Faez, R.; The fertilizer release into water and soil as the biodegradation process in the sustainable material enhancing the fertilizer efficiency. *Environmental Technology & Innovation* **2021**, *22*, 101417. [[Crossref](#)]
- Chen, H.; Zhao, J.; Jiang, J.; Zhao, Z.; Guan, Z.; Chen, S.; Chen, F.; Fang, W.; Zhao, S.; Effects of Inorganic, Organic and Bio-Organic Fertilizer on Growth, Rhizosphere Soil Microflora and Soil Function Sustainability in Chrysanthemum Monoculture. *Agriculture* **2021**, *11*, 1214. [[Crossref](#)]
- Ajala, O. A.; Ajibade, F. O.; Oluwadipe, O. R.; Nwogwum N. A.; Adelodun, B.; Guadie, A.; Ajibade, T. F.; Lasisim K. H.; Adewumi, J. R.; Microbial Impact in climate-smart agricultural practices, In: Microbiome under changing climate. *Woodhead publishing* **2022**, 203. [[Crossref](#)]
- Bi, S.; Pan, H.; Barinelli, V.; Eriksen, B.; Ruiz, S.; Sobkowicz, M. J.; Biodegradable polyester coated mulch paper for controlled release of fertilizer. *Journal of Cleaner Production* **2021**, *294*, 126348. [[Crossref](#)]
- Skrzypczak, D.; Witek-Krowiak, A.; Dawiec-Liśniewska, A.; Podstawczyk, D.; Mikula, K. Chojnacka, K.; Immobilization of biosorbent in hydrogel as a new environmentally friendly fertilizer for micronutrients delivery. *Journal of Cleaner production* **2019**, *241*, 118387. [[Crossref](#)]
- Guom X.; Li, S.; Wang, D.; Huang, Z.; Sarwar, N.; Mubeen, K.; Shakeel, M.; Hussain, M.; Effects of water and fertilizer coupling on the physiological characteristics and growth of rabbiteye blueberry. *PLOS ONE* **2021**, *16*, e0254013. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Vejan, P. Khadiran T.; Abdullah, R.; Ahmad, N.; Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture. *Journal of Controlled Release* **2021**, *339*, 321. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Mokhena, T. C.; Mochane M. J.; Motaung, T. E.; LInganiso, L. Z.; Thekiso, O. M.; Songca, S. P.; Sugarcane Bagasse and Cellulose Polymer Composites, Em *Sugarcane - Technology and Research*, Oliveira, A. B. *InTech*, 2018. [[Crossref](#)]
- Escobar, E. L. N.; Suota, M. J.; Ramos, L. P.; Corazza, M. L.; Combination of green solvents for efficient sugarcane bagasse fractionation. *Biomass and Bioenergy* **2022**, *161*, 106482. [[Crossref](#)]
- Suzuki, S.; Yada, R.; Hamano, Y.; Wada, N.; Takahashi K.; Green synthesis and Fractionation of cellulose acetate by controlling the reactivity of polysaccharides in sugarcane bagasse. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2020**, *8*, 9002. [[Crossref](#)]
- Pecina, F. L.; Santos, B. E.; Oliveira, D. B.; Marcjo, L. A. S.; Uso de biomassa celulósica mercerizada no tratamento de efluentes contaminados com corantes reativos têxtil. *Revista Engenharia de Interesse Social* **2022**, *7*, 1. [[Crossref](#)]
- He, X.; Lu, W.; Sun, C.; Khalesi, H.; Mata, A.; Andaleeb, R.; Fang, Y.; Cellulose and cellulose derivatives: different colloidal states and food-related applications. *Carbohydrate Polymers* **2021**, *255*, 117334. [[Crossref](#)]
- Gabutosi, N.; Nosrati, P.; Koder, H. M.; Kuczera S.; Behrens MA.; Johansson EG, Olusson U.; Stable, metastable and unstable cellulose solutions. *Royal Society Open Science* **2017**, *4*, 170487. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Sjahro, N.; Yunus, R.; Abdullah, L. C.; Rashid, S. A.; Asis, A. J.; Akhlisah, Z. N.; Recent advances in the application of cellulose derivatives for removal of contaminants from aquatic environments. *Cellulose* **2021**, *28*, 7521. [[Crossref](#)]
- Majumder, S.; Matin, M. D. A.; Sharif, A.; Arafat, M. T.; Understanding solubility, spinnability and electrospinning behavior of cellulose acetate using different solvent systems. *Bulleting of Material Science* **2019**, *42*, 171. [[Crossref](#)]
- Pang, L.; Gao, Z.; Feng, H.; Wang, S.; Wang, Q.; Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications. *Journal of Controlled Release* **2019**, *316*, 105. [[Crossref](#)]
- Liu S.; Wu, S.; Sun, X.; Yue, Y.; Tubanam B.; Yang, R.; Cheng, H. N.; Novel alginate-cellulose nanofiber-poly(vinyl alcohol) hydrogels for carrying and delivering nitrogen, phosphorus and potassium chemicals. *International Journal of Biological Macromolecules* **2021**, *172*, 330. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- França, D.; Angelo, L. M.; Souza, C. F.; FAEZ, R.; Biobased poly(3-hydroxybutyrate)/Starch/Cellulose nanofibrils for nutrients coating. *ACS Applied polymer Materials* **2021**, *3*, 3227. [[Crossref](#)]
- Senna, A. M.; CARMO, J. B.; Silva, J. M. S.; Botaro, V. R.; Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2015**, *3*, 996. [[Crossref](#)]
- Trirahayu, D. A.; Putra, R. P.; Hidayat, A. S.; Perdana, M. I.; Safitri, E.; Synthesis and performance Evaluation of cellulose-based slow-release fertilizer: A Review. Kovalen: *Jurnal Riset Kimia* **2022**, *8*, 1. [[Crossref](#)]
- Karnitz Júnior, O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, 2007. [[Link](#)]
- ASTM. American Society for Testing and Materials. ASTM D5373. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke, 2021. [[Link](#)]
- Brasil. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Manual De Métodos Analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Brasília, DF: MAPA, 2017. 240. [[Link](#)]

25. Talebnia, F.; Karakashev, D.; Angelidaki, I.; Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 4744. [[Crossref](#)]
26. Kumar, P.; Barrett, D.M.; Delwiche, M.J.; Stroeve, P.; Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 3713. [[Crossref](#)]
27. Castro, A. M.; Pereira Junior, N.; Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. *Química Nova* **2010**, *33*, 181. [[Crossref](#)]
28. Silva, J. C.; Tomazello Filho, M.; Oliveira, J. T. S.; Castro, V. R.; Influência de idade e da posição radial nas dimensões das fibras e dos vasos da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. *Revista Árvore* **2007**, *31*, 1081. [[Crossref](#)]
29. Kim, I. S.; Kim, J. P.; Kwak, S. Y.; Ko, Y. S.; Kwon, Y. K.; Novel regenerated cellulosic material prepared by an environmentally-friendly process. *Polymer* **2006**, *47*, 1333. [[Crossref](#)]
30. Lazarinni, R. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 2020. [[Link](#)]
31. Alves, E. D.; Pinheiro, O. S.; Costa, A. O. S.; Costa Junior, E. F.; Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. *Revista Liberato* **2015**, *16*, 101. [[Crossref](#)]
32. Ambjörnsson, H. A.; Schenzel, K.; Gergård, U.; Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by NIR FT Raman spectroscopy in combination with multivariate analytical methods. *BioResources* **2013**, *8*, 1918. [[Link](#)]
33. Gonzaga, F. M.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014. [[Link](#)]
34. Lima, P. R. L.; Santos, R. J.; Ferreira, S. R.; Toledo Filho, R. D.; Caracterização e Tratamento de Resíduos de Fibra de Sisal para Uso em Compósitos à Base de Cimento. *Engenharia Agrícola* **2014**, *34*, 812. [[Link](#)]
35. Chaitanya, S.; Singh, I.; Sisal fiber-reinforced green composites: Effect of ecofriendly fiber treatment. *Polymer Composites* **2017**, *39*, 4310. [[Crossref](#)]
36. Jia, Z.; Sun, Y.; Wang, S.; Fan, X.; Yu, H.; Wang, H.; Li, L.; Jiang, E.; Wu, C.; Xu, X.; Hydrothermal and photocatalytic synergistic pretreatment to improve the full utilization of corn stalk. *Bioresource Technology* **2022**, *363*, 127989. [[Crossref](#)]
37. Reddy, Y. N.; Kirar, S.; Thakur, N. S.; Patil, M. D.; Bhaumik, J.; Sunlight Assisted Photocatalytic Valorization of Lignin Using Recyclable Light Harvesters. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2023**, *11*, 4568. [[Crossref](#)]
38. Srisasiwimon, N.; Chuangchote, S.; Laosiripojana, N.; Sagawa, T.; TiO₂/Lignin-Based Carbon Compositated Photocatalysts for Enhanced Photocatalytic Conversion of Lignin to High Value Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2018**, *6*, 13968. [[Crossref](#)]
39. Sharma, B.; Larroche, C.; Dussap, C-G.; Comprehensive assessment of 2G bioethanol production. *Bioresource Technology* **2020**, *313*, 123630. [[Crossref](#)]
40. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, J. D.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 7th ed., LTC: Rio de Janeiro, 2005.
41. Lawrie, G.; Keen, I.; Drew, B.; Temple, A. C.; Rintoul; Fredericks, P. M.; Grøndahl, L.; Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized Using FTIR and XPS, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2533. [[Crossref](#)]
42. 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* **2010**, *4*, 509. [[Crossref](#)]
43. Contieri, G. A.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal de São Carlos, 2021. [[Link](#)]
44. López, R.; Poblano, V. M.; Avalos, M.; Alvarez-Castillo, A.; Costa, V. M.; Alkaline surface modification of sugar cane bagasse. *Advanced Composite Mater* **2000**, *9*, 99. [[Crossref](#)]
45. Lu, J.; Chen, W.; Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. *Applied Energy* **2015**, *160*, 49. [[Crossref](#)]
46. Morais, L. C.; Maia, A. A.; Resente, P. R.; Rosa, A. H.; Nunes, L. J. R.; Thermochemical Conversion of Sugarcane Bagasse: A Comprehensive Analysis of Ignition and Burnout Temperatures. *Clen Technologies* **2022**, *4*, 1127. [[Crossref](#)]
47. Senna, A. M.; *Tese (Doutorado)*. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2015. [[Link](#)]