



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

OSMIR FABIANO LOPES DE MACEDO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE HIDROGÉIS
SUPERABSORVENTES COPOLIMERIZADOS EMPREGADOS
NA LIBERAÇÃO LENTA DE FERTILIZANTES**

***SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF
COPOLYMERIZED SUPERABSORBENT HYDROGELS
EMPLOYED IN THE SLOW RELEASE OF FERTILIZERS***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

OSMIR FABIANO LOPES DE MACEDO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE HIDROGÉIS
SUPERABSORVENTES COPOLIMERIZADOS EMPREGADOS
NA LIBERAÇÃO LENTA DE FERTILIZANTES**

Exame de Tese de doutorado
apresentado ao Programa de Pós-
Graduação em Química, da
Universidade Federal de Sergipe, para
a obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientadora: Prof. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão

Coorientadora: Dra. Grazielle Costa Cunha

***SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF
COPOLYMERIZED SUPERABSORBENT HYDROGELS
EMPLOYED IN THE SLOW RELEASE OF FERTILIZERS***

*Exam Doctorate thesis presented to
the PostGraduate Program in
Chemistry of the Federal University of
Sergipe to obtain Ph.D. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

M141s Macedo, Osmir Fabiano Lopes de
Síntese, caracterização e avaliação de hidrogéis
superabsorventes copolimerizados empregados na liberação lenta
de fertilizantes / Osmir Fabiano Lopes de Macedo ; orientadora
Luciane Pimenta Cruz Romão. – São Cristóvão, 2022.
103 f.; il.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2022.

1. Química. 2. Poliacrilâmida. 3. Acetato de celulose. 4.
Fertilizantes nitrogenados. I. Romão, Luciane Pimenta Cruz
orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da tese de doutorado de Osmir Fabiano Lopes de Macedo apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 20/01/2022.

Prof.ª Dr.ª Luciene Pimenta Cruz Romão
 Departamento de Química- UFS

Prof.ª Dr.ª Anna Michelle Garrido Pedrosa de Souza
 Departamento de Química- UFS

Prof.ª Dr.ª Iara de Fatima Gimenez
 Departamento de Química – UFS

Prof. Dr. Airon José da Silva
 Departamento de Engenharia Agrônômica - UFS

Dr. Alberto Carlos de Campos Bernardi
 Embrapa Pecuária Sudeste

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Janeiro, 2022

RESUMO

Neste estudo, uma nova série de hidrogéis superabsorventes compostos por poliacrilamida (pAAm), acetato de celulose (AC) e montmorilonita (MMT) adequados para liberação lenta de fertilizantes foi sintetizada e seus efeitos sinérgicos foram avaliados através de estudos de sorção e dessorção de um fertilizante nitrogenado, a ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Os resultados para o grau de intumescimento mostram um aumento, em peso, de 60% em pH 6,0 quando variou-se de 5 para 10% de MMT na composição do hidrogel. A presença da montmorilonita e acetato de celulose no hidrogel fez com que o sistema liberasse o nutriente de forma mais controlada do que com o hidrogel puro. A retenção de água no solo mostrou que os hidrogéis sintetizados retêm até 39% a mais de água quando comparado ao solo sem hidrogel e liberam em tempos de até 30 dias. Os hidrogéis apresentaram baixo percentual de recuperação do nitrogênio aplicado (cerca de 42% menos que o tratamento com uréia), demonstrando a eficiência na redução das perdas por lixiviação de nitrogênio. As medidas de liberação de ureia no solo (25%, 75% e 89% em 5, 20 e 30 dias), pelo hidrogel “C” (pAAm / 10% de MMT / 10% de CA) foram graduais e indicaram um comportamento de liberação lenta. Quando aplicado à cultura da alface, verificou-se melhorias em todas as variáveis estudadas quando comparadas ao controle. Excelentes resultados foram obtidos para a dessorção controlada de uréia, com destaque para os hidrogéis hidrolisados contendo 10% de montmorilonita e 10% de acetato de celulose. Os valores totais de nutrientes mostram que este material é potencialmente viável para aplicação na agricultura.

Palavras-chave: hidrogéis superabsorventes, poliacrilamida, montmorilonita, acetato de celulose, liberação lenta de fertilizante.

ABSTRACT

In this study, a new series of superabsorbent hydrogels composed of polyacrylamide (pAAm), cellulose acetate (CA), and montmorillonite (MMT) suitable for slow release of fertilizers were synthesized and their synergistic effects were evaluated through sorption and desorption studies of nitrogen fertilizer, urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). The results for the degree of swelling show a 60% increase in weight at pH 6.0 when varying from 5 to 10% of MMT in the hydrogel composition. The presence of montmorillonite and cellulose acetate in the hydrogel caused the system to release the nutrient in a more controlled manner than with the pure hydrogel. Soil water retention showed that the synthesized hydrogels retain up to 39% more water when compared to soil without hydrogel and release in times of up to 30 days. The hydrogels showed a low percentage of applied nitrogen recovery (about 42% less than the treatment with urea), demonstrating the efficiency in reducing nitrogen leaching losses. The measures of urea release in the soil (25%, 75% and 89% in 5, 20 and 30 days), presented by the hydrogel "C" (pAAm/10% MMT/10% CA) were gradual and indicated a slow release behavior. When applied to the lettuce crop, it was found that it favored improvements in all variables studied when compared to the control. In conclusion, excellent results were obtained for the controlled desorption of urea, highlighting the hydrolyzed hydrogels containing 10% montmorillonite and 10% cellulose acetate. The total nutrient values show that this material is potentially viable for application in agriculture.

Keywords: superabsorbent hydrogels, polyacrylamide, montmorillonite clay, cellulose acetate, slow fertilizer release.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Aplicação excessiva de fertilizantes.....	2
1.2	Nutrição de plantas	4
1.3	Fertilizantes de liberação lenta.....	11
1.4	Vantagens e desvantagens da liberação lenta.....	11
1.5	Hidrogéis superabsorventes e suas aplicações no solo.....	12
1.6	Classificação e tipos de hidrogéis	14
1.7	Poliacrilamida (pAAm).....	16
1.8	Acetato de celulose (AC).....	17
1.9	Montmorilonita (MMT)	19
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivos Gerais.....	21
2.2	Objetivos Específicos	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Reagentes utilizados	22
3.2	Experimental	22
3.2.1	Síntese do acetato de celulose.....	22
3.2.2	Síntese dos hidrogéis	23
3.2.3	Análise elementar	24
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	24
3.2.5	Grau de intumescimento (Qt).....	24
3.2.6	Cinética de intumescimento.....	26
3.2.7	Liberação de nitrogênio em meio aquoso.....	27
3.2.8	Liberação de nitrogênio em solo.....	28
3.2.8.1	Extração.....	29
3.2.8.2	Preparo dos reagentes para análise de nitrato e amônio utilizando o método kjeldahl.....	29
3.2.8.3	Processo de destilação	29
3.2.9	Capacidade de retenção de água e liberação de água no solo....	31
3.2.10	Teste de degradação em solo	33
3.2.11	Teste de lixiviação	34
3.2.12	Hidrogéis aplicados à cultura da alface	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

4.1	Análise elementar	40
4.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	42
4.3	Grau de Intumescimento	48
4.4	Grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) para hidrogéis com diferentes concentrações de MMT	52
4.5	Grau de intumescimento em diferentes soluções salinas.	54
4.6	Estudo cinético	57
4.7	Comportamento de liberação de nitrogênio.	63
4.8	Capacidade de retenção de água e liberação de água no solo.	68
4.9	Teste de degradação dos hidrogéis em solo.....	72
4.10	Teste de lixiviação.....	74
4.11	Hidrogéis aplicados à cultura da alface.....	76
5	Conclusão.....	81
6	Referências Bibliográficas	83

*Dedico este trabalho à minha filha Liz, a
mais bela obra que vi.*

“A persistência é o caminho do êxito.”

(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, quero agradecer a Deus, por ter abençoado todos os dias da minha vida, por iluminar meus caminhos e me dar forças para seguir sempre em frente. Agradeço imensamente à professora Luciane Pimenta Cruz Romão pela oportunidade de tê-la como orientadora (no melhor sentido da palavra). Pessoa que tenho muita estima desde à época da graduação. Tenho muito orgulho de citá-la como uma das responsáveis pela minha formação profissional. Agradeço pela confiança, pela amizade, conselhos e paciência. Exemplo de simplicidade, compreensão e competência. Todos que trabalham com a senhora admiram sua dedicação e amor ao trabalho, à pesquisa com os alunos e orientados. Enfim, vai muito além do que o dever impõe. Elogios semelhantes também são externados à Dra Graziane Costa Cunha pela enorme ajuda. Aprendemos a trabalhar em grupo, a respeitar o próximo e, principalmente, que é muito mais fácil multiplicar quando sabemos dividir.

À EQUIPE LEMON (são muitos e não quero ser injusto esquecendo o nome de alguém), por terem tornado o dia a dia na pós-graduação tão prazeroso! Foi extremamente enriquecedor conhecer e conviver com cada um de vocês. E, de maneira especial, à Íris, exemplo de inteligência, simplicidade, bondade e caráter (além do fato de ter sido minha parceira em Porto Alegre). Torço pelo sucesso de todos.

Aos meus pais e irmãos pelo incentivo. Minha amada esposa e minha doce filhinha (é tudo por vocês).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAm - Acrilamida

AC - Acetato de Celulose

BAC - Butirato acetato de celulose

BIS - N,N'–metilenobisacrilamida

CLQM - Centro de Laboratórios de Química Multiusuários

COT – Carbono orgânico total

EEA - Estação Experimental Agronômica

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia

K_{is} – Constante da taxa de inchamento inicial

MC - Metil celulose

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT - Montmorilonita

PAC - Propionato acetato de celulose

pAAm – Poliacrilamida

PVC – Policloreto de vinila

TEMED - N,N,N',N'–tetrametilenodiamino

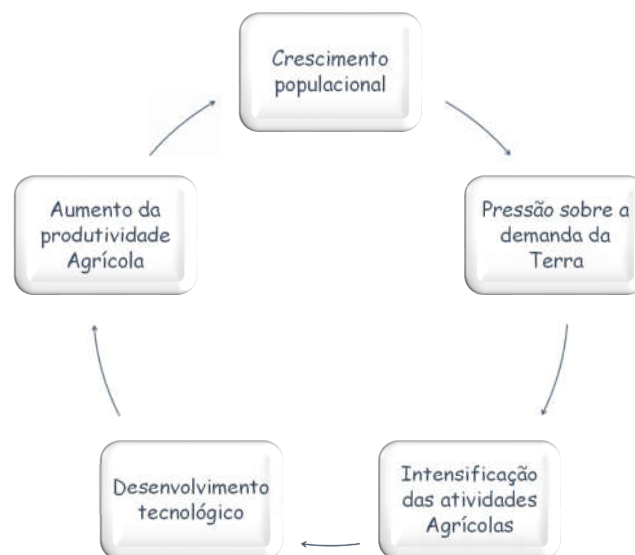
TFSA – Terra fina seca ao ar

1 INTRODUÇÃO

Estudos recentes têm sinalizado a necessidade de ampliação da produção mundial de alimentos em 70% até 2050 em razão do crescimento populacional. Para se ter uma ideia, a população do planeta Terra atingiu mais de 7,8 bilhões de pessoas em 2020 e, conforme as projeções de crescimento demográfico a população mundial deve chegar a 9,1 bilhões de pessoas em 2050. Estima-se que mais de 120 milhões de hectares de terra serão necessários para suprir tais necessidades [1].

A relação entre crescimento populacional e agricultura deve ser uma discussão de caráter circular. De um lado o homem providencia mão de obra e tecnologia para o cultivo e, do outro lado, a agricultura supre as carências alimentares e proporciona segurança para a expansão populacional. Quanto mais a população cresce, mais intensificadas serão as atividades agrícolas e maior a necessidade de aumento dos níveis de produção [2]. A Figura 1 mostra o processo anteriormente discutido.

Figura 1 - Esquema da relação em crescimento populacional e a agricultura.



Fonte: Autoria própria

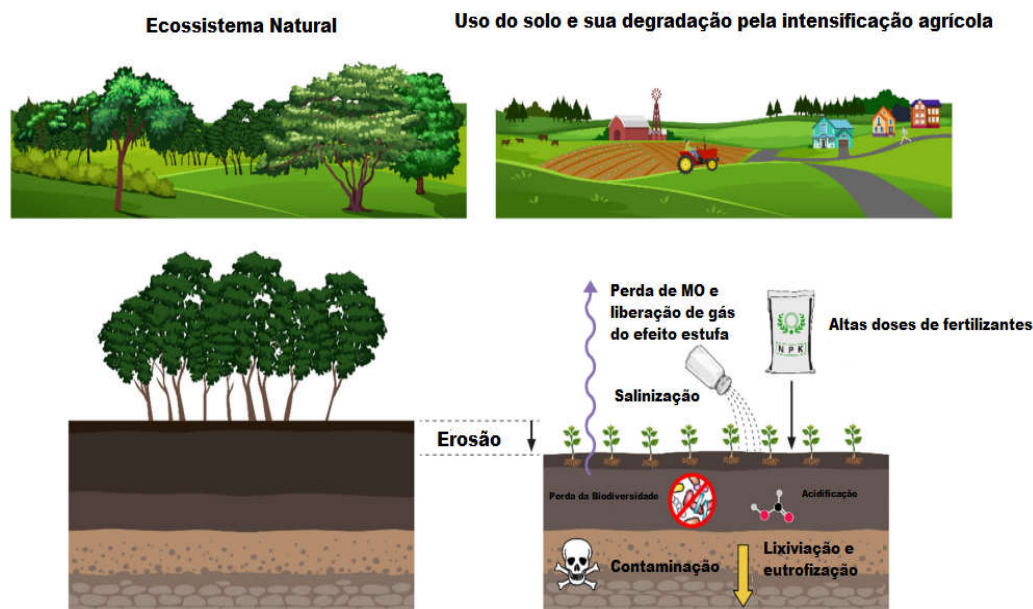
A intensificação da produção agrícola a fim de suprir a necessidade alimentar da população, tem modificado a capacidade dos solos em fornecer seus muitos serviços ecossistêmicos. Na verdade, estima-se que, no geral, 33% dos solos estão atualmente moderado a altamente degradados devido à erosão, salinização, acidificação, contaminação ou compactação [3] e que 52% das terras agrícolas já são moderada ou severamente afetadas pela degradação do solo [4]. De fato, presume-se que a perda de solo devido à degradação custe ao mundo US \$ 400 bilhões por ano [3]. Dessa forma, prevê-se que a degradação da terra nos próximos 25 anos poderia reduzir potencialmente a produtividade alimentar global em 12%, aumentando os preços dos alimentos em 30 % [3, 4].

1.1 Aplicação excessiva de fertilizantes

A atual intensificação da produção agrícola tem sido possibilitada, em grande parte, pela aplicação de fertilizantes ao solo (Figura 2). Estes são substâncias químicas utilizadas para aumentar o rendimento da cultura. Dependendo da natureza e da origem, os fertilizantes são geralmente classificados em orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos e simples ou complexos (essa classificação refere-se apenas aos três macronutrientes [5].

Estima-se que, historicamente, 30-50% do aumento na produtividade da cultura foi alcançado através da aplicação de fertilizantes nitrogenados [5]. Dos fertilizantes aplicados ao solo, o nitrogênio é o mais importante, seguido por fósforo e potássio.

Figura 2 - Esquema da intensificação agrícola e seus efeitos no ambiente.



Fonte: Adaptada de KOPITTKEA (2018) [5].

Embora a aplicação de fertilizantes nitrogenados alimente grande parte da população humana, sua eficiência diminuiu acentuadamente conforme o aumento do seu uso. A comparação da produção global de cereais com a produção global de fertilizantes nitrogenados mostra que os ganhos mais eficientes na produtividade foram obtidos quando as taxas de aplicação de nitrogênio foram mais baixas e, a eficiência diminuindo com o aumento da porcentagem do fertilizante. De maneira semelhante, a eficiência do uso diminuiu de 68% em 1961 para 47% em 2010 [6], o que significa que menos da metade do fertilizante nitrogenado produzido é realmente absorvido pelas plantas, e o restante é perdido no ambiente.

O uso ineficiente de fertilizantes nitrogenados, além de ser economicamente indesejável, causa impactos adversos substanciais sobre o solo e o ambiente mais amplo. Em primeiro lugar, o nitrogênio não absorvido pelas plantas é lixiviado, acidificando o solo. Globalmente, a adição de nitrogênio

reduziu o pH do solo em uma média de 0,26 unidades [7] e o resultado de solos ácidos é a redução do crescimento das plantas e o rendimento das colheitas.

Em segundo lugar, fertilizantes nitrogenados contribuem substancialmente para as emissões de óxido nitroso, com potencial de aquecimento global de gases de efeito estufa 298 vezes maior do que o dióxido de carbono. Na verdade, os solos são responsáveis por 50% do total global de óxido nitroso derivados de atividades humanas, e, com a taxa de emissão de óxido nitroso dos solos aumentando exponencialmente com o aumento da taxa de fertilizantes nitrogenados a tendência é que esses números aumentem [8].

Finalmente, a aplicação excessiva de fertilizantes nitrogenados tem outros impactos ambientais adversos não diretamente relacionados ao solo, como a eutrofização de corpos d'água e o consumo de combustíveis fósseis, necessário para produzir os fertilizantes por meio do processo Haber-Bosch, que consome muita energia [5].

Assim, a aplicação excessiva de fertilizantes nitrogenados ao solo resulta na degradação tanto do meio ambiente como um todo.

1.2 Nutrição de plantas

Semelhante aos seres humanos e animais, as plantas também requerem nutrientes para o seu crescimento e desenvolvimento. De maneira geral, dependem de um fluxo contínuo de sais minerais essenciais ao desempenho das principais funções metabólicas das células [9].

Primariamente, os nutrientes são adquiridos na forma de íons inorgânicos e entram na biosfera predominantemente através do sistema radicular da planta. Alternativamente, a aquisição pode ser através da cutícula das folhas. Depois de absorvido, os íons são transportados para as diversas partes da planta, onde são assimilados e utilizados em importantes funções biológicas [9, 10].

Analisando-se quimicamente um solo, qualquer elemento que se encontre na forma assimilável pode ser absorvido. Porém, a presença de um elemento químico no tecido vegetal não quer dizer que este seja fundamental para a nutrição da planta. Assim sendo, se faz necessário separar os elementos que são essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, daqueles que sem ser essenciais, são benéficos. Para tanto, alguns critérios de essencialidade dos nutrientes foram estabelecidos segundo Bünemann [11] :

- O elemento participa de algum composto ou de alguma reação, sem a qual a planta não vive;
- Na ausência do elemento a planta não completa o seu ciclo de produção;
- O elemento não pode ser substituído por nenhum outro.

Os elementos que compõem a água (H_2O) e qualquer molécula orgânica (C, O, H) obviamente têm sua essencialidade comprovada. Esses elementos são absorvidos pelas plantas a partir da água absorvida pelas raízes e do CO_2 absorvido via fotossíntese. Além desses três, mais seis são absorvidos e exigidos em quantidades superiores aos demais: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), (estes ditos primários), enxofre (S), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), (ditos secundários) formando os chamados macronutrientes [10].

Os nutrientes primários geralmente tornam-se deficientes no solo antes dos demais por que as plantas os usam em quantidades relativamente grandes. Já os micronutrientes, que são exigidos em quantidades inferiores aos nove anteriormente citados, são: ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), boro (B), molibdênio (Mo), cobalto (Co) e cloro (Cl) [9, 10].

É importante destacar que cerca de 90 % da matéria seca de uma planta consiste de C, H e O, e, de maneira geral, no estudo da fertilidade do solo esses três elementos não são considerados, uma vez que o solo não é a maior fonte destes [12].

São identificados 17 nutrientes essenciais para plantas, dos quais seis são nutrientes importantes, oito são micronutrientes e três são nutrientes

estruturais. Estes apresentados na Tabela 1, juntamente com as formas em que as plantas absorvem:

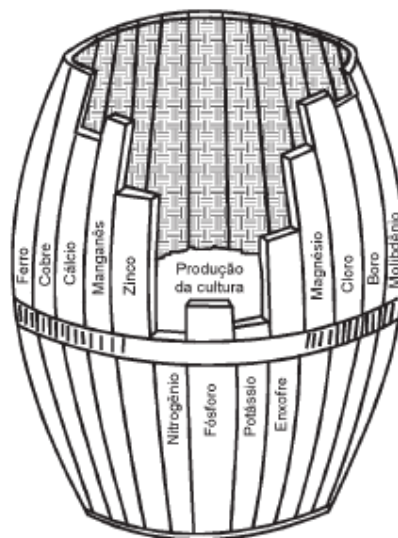
Tabela 1 - Nutrientes essenciais às plantas.

Nutrientes	Formas em que as plantas absorvem
Elementos estruturais	
Carbono (C)	CO_2
Hidrogênio (H)	H_2O
Oxigênio (O)	O_2
Nutrientes primários	
Nitrogênio (N)	NO_3^- , NH_4^+
Fósforo (P)	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}
Potássio (K)	K^+
Nutrientes secundários	
Cálcio (Ca)	Ca^{2+}
Magnésio (Mg)	Mg^{2+}
Enxofre (S)	SO_4^{2-}
Micronutrientes	
Boro (B)	H_2BO_3^-
Cloro (Cl)	Cl^-
Níquel (Ni)	Ni^{2+}
Cobre (Cu)	Cu^{2+}
Ferro (Fe)	Fe^{2+} , Fe^{3+}
Manganês (Mn)	Mn^{2+}
Molibdênio (Mo)	MoO_4^{2-}
Zinco (Zn)	Zn^{2+}

Fonte: Adaptada de TIMILSENA (2015) [9]

O efeito benéfico da adição de elementos minerais no crescimento das plantas foi idealizado pela primeira vez pelo químico alemão Justus von Liebig, que ficou conhecida como “Lei dos Mínimos”, descrita pela Figura 3:

Figura 3 - Ilustração da Lei do mínimo.

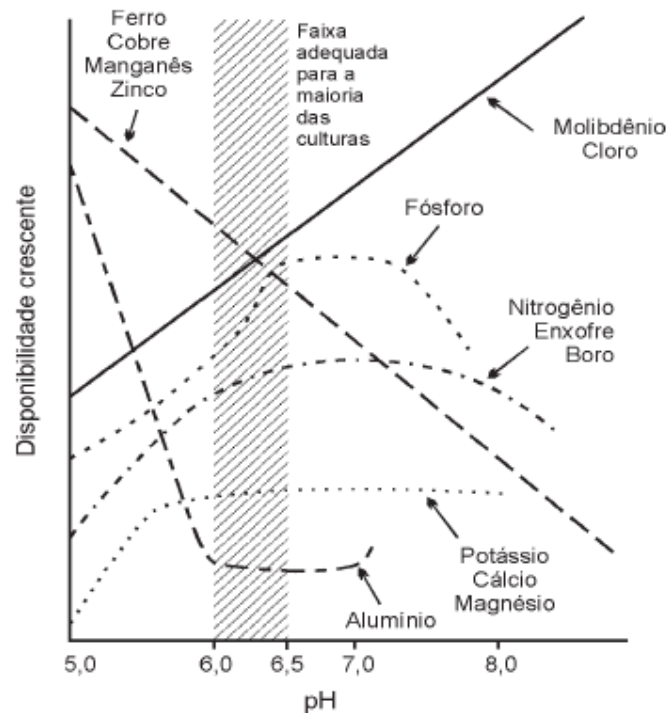


Fonte: Adaptada de REETZ (2017) [12]

Cada tábua do barril representa um nutriente essencial para o crescimento e desenvolvimento das plantas. No exemplo, se o solo deficiente em NPK for corrigido pela adubação com esses nutrientes, a deficiência de enxofre passará a ser o próximo fator limitante. Corrigindo a deficiência de enxofre, a de Zn será a limitante e assim sucessivamente [12].

A disponibilidade dos nutrientes também sofre influência do pH do solo. O nitrogênio é melhor aproveitado pela planta em solo com pH acima de 5,5. A disponibilidade máxima verifica-se na faixa de pH do solo entre 6 e 6,5 para depois diminuir. O fósforo tem melhor disponibilidade para as plantas em pH 6 a 6,5. O potássio é melhor aproveitado em pH do solo maior que 5,5. Para fins práticos, considera-se a faixa de pH entre 6,0 e 6,5 adequada para a maioria das plantas cultivadas no Brasil (Figura 4) [11, 12].

Figura 4 - Disponibilidade de nutrientes versus pH do solo



Fonte: LOPES (1998) [13]

A aplicação de calcário (calagem) é a alternativa encontrada para corrigir o pH do solo (em se tratando de solo ácido) e aumentar a disponibilidade da maioria dos nutrientes essenciais para as plantas [13].

Caso algum elemento esteja em falta na planta, esta poderá apresentar sintomas que indicam as deficiências. Esta indicação depende da função do elemento deficiente na planta e da mobilidade no vegetal. As deficiências nutricionais das plantas têm vários sintomas perceptíveis e que em alguns casos são semelhantes, independente da espécie da planta [9, 10].

O mais comum na maioria das plantas é a redução do crescimento, entretanto ocorrem outros sintomas como a alteração de coloração, partindo da ponta da folha passando pela nervura central até a base, ou da margem para a nervura central, ou entre as nervuras [13].

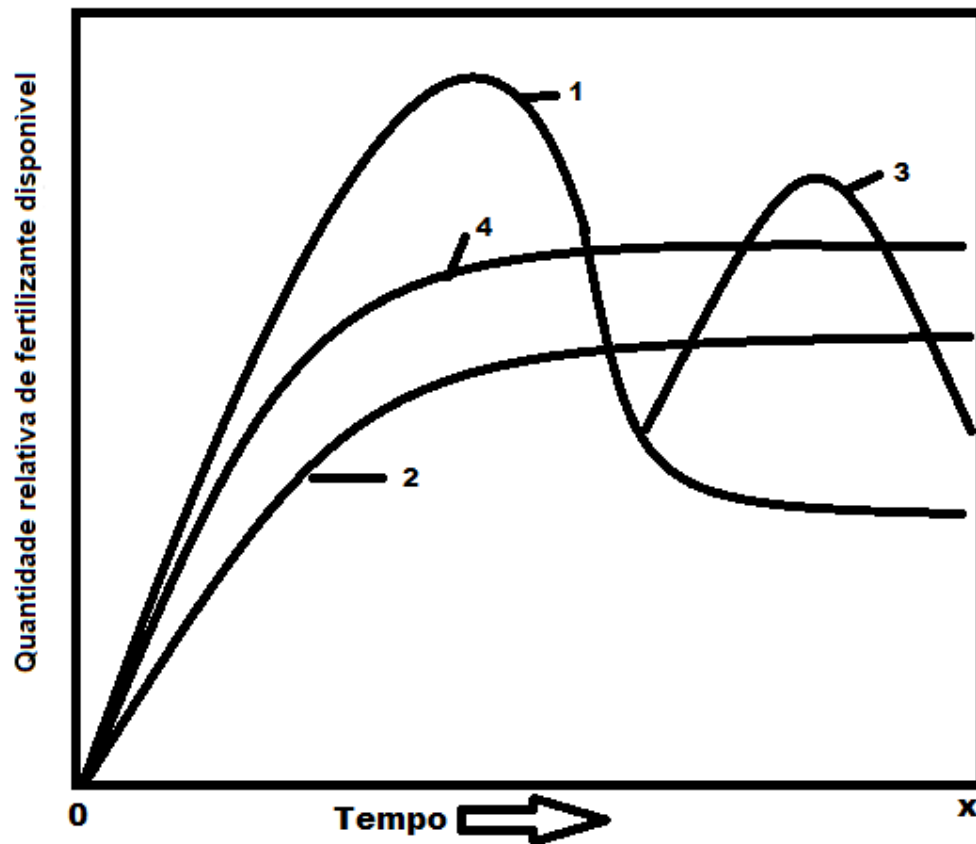
Estes sintomas podem aparecer tanto nas folhas novas quanto nas folhas mais velhas, indicando a mobilidade do nutriente na planta e a habilidade da planta em translocar estoques existentes deste nutriente [12].

Os nutrientes são necessários não apenas para o desenvolvimento saudável do corpo da planta, mas também para o desenvolvimento de flores, frutos e sementes saudáveis. Portanto, a disponibilidade de nutrientes no solo determina a quantidade e a qualidade da cultura produzida. Assim, é necessário um reabastecimento regular de nutrientes no solo para manter a fertilidade do solo, manter ou aumentar o rendimento e manter ou melhorar a qualidade da colheita [12, 13].

Alimentos, rações, fibras e combustíveis obtidos de plantas são muito afetados por três fatores: clima, fertilidade do solo, e irrigação. Embora o controle sobre o clima seja difícil, a deficiência dos nutrientes do solo pode ser remediada, em grande medida por seleção racional de tipos e doses de fertilizantes e método de aplicação [9, 13].

Porém apenas uma pequena parte do fertilizante aplicado ao solo é realmente utilizada pelas plantas. Além disso, a administração ou o fornecimento de nutrientes é muitas vezes inconsistente com a planta como mostrado na Figura 5:

Figura 5 - Diagrama esquemático da demanda e fornecimento de nutrientes por uma planta durante o seu crescimento (OX é um ciclo de cultura). 1, aplicação convencional; 2, exigência real; 3, várias aplicações (requerido para fertilizantes convencionais); 4, fertilizantes de liberação lenta.



Fonte: Adaptada de TIMILSENA (2015) [9]

Pensando nisso, como forma de aumentar a eficiência e diminuir os custos com a fertilização, tem-se feito uso de uma classe de materiais poliméricos denominados hidrogéis [9]. Estes são constituídos de estruturas poliméricas reticuladas podendo absorver grandes quantidades não só de água mas de fluidos biológicos, conservando esse volume líquido em sua estrutura tridimensional sem se dissolver, tornando-se uma excelente escolha para o melhor uso e aproveitamento de água, bem como a redução do uso de fertilizantes, haja vista sua potencialidade não só em reter o fertilizante em seu interior, como em liberá-lo de forma lenta para o meio [10, 11].

1.3 Fertilizantes de liberação lenta

Fertilizantes de liberação lenta têm como objetivo evitar um excedente de nutrientes disponíveis no solo. Isso tende a aumentar a eficiência do uso desses nutrientes e minimizar efeitos adversos no ambiente. Materiais biocompatíveis e biodegradáveis, tais como celulose, quitosana, alginatos de cálcio e amido podem ser usados diretamente ou modificados como materiais de revestimento para encapsulação de fertilizantes [14].

Vários fertilizantes de liberação lenta foram comercializados nas últimas décadas. De maneira geral, apresentam-se de três formas [14, 15]:

- as formulações do tipo matriz que constituem a maior categoria devido ao fato de sua fabricação ser simples. O conteúdo ativo é disperso em uma matriz e se difunde através dos poros da mesma.
- Os fertilizantes revestidos são a segunda maior categoria e baseiam-se num núcleo de fertilizante circundado por materiais. A liberação dos nutrientes do fertilizante é controlada por difusão através de uma concha que protege o fertilizante.
- A terceira categoria de fertilizantes de liberação lenta é a de produtos de liberação quimicamente controlada, como ureia-formaldeído e polifosfatos. O lançamento do fertilizante é controlado pela taxa de degradação, que é afetada por diversos fatores, como temperatura, pH, íons, peso molecular do polímero e microrganismos no solo.

1.4 Vantagens e desvantagens da liberação lenta

Existem muitas vantagens do uso de materiais de liberação lenta, tais como: o fornecimento regular e contínuo de nutrientes às plantas; menor frequência de aplicações no solo; redução da perda de nutrientes devido à lixiviação, volatilização e imobilização; mitigação de danos à raiz por alta

concentração de sais; maior comodidade no manuseio de fertilizantes; contribuição para a redução da poluição ambiental por NO_3^- ; melhoria da saúde ecológica para a atividade agrícola (menos contaminação das águas subterrâneas e superficiais) e redução dos custos de produção [14-16].

Entretanto existem desvantagens que precisam ser superadas. Por exemplo, materiais que liberem nutrientes prematuramente e rapidamente (efeito de explosão), o que pode danificar a planta ou resultar em uma não liberação durante os períodos de alta demanda da safra. Materiais de liberação lenta podem ser um problema por causa de resíduos indesejados de materiais sintéticos no solo [14, 17].

Outra desvantagem pode ocorrer durante o processo de desenvolvimento do material devido à falta de métodos padronizados para validar o perfil de liberação do nutriente e a dificuldade de medir os impactos dos nutrientes no solo [15].

1.5 Hidrogéis superabsorventes e suas aplicações no solo

Além de fertilizantes, todos os processos agrícolas exigem um sistema de manutenção de irrigação, a fim de fornecer nutrientes suficientes ao solo. Em áreas áridas, os processos de irrigação são particularmente caros, tornando assim a aplicação de certos materiais inviável [18].

O uso de hidrogéis superabsorventes tornou-se uma alternativa atraente para contornar este problema porque eles fornecem necessária redução de custos e irrigação contínua.

Na presença de água, estes são capazes de inchar e reter soluções aquosas, mantendo a umidade do solo por períodos mais longos. Surpreendentemente, a utilização destes hidrogéis superabsorventes em processos agrícolas foi discutida na Academia a partir dos anos 60 [14,18].

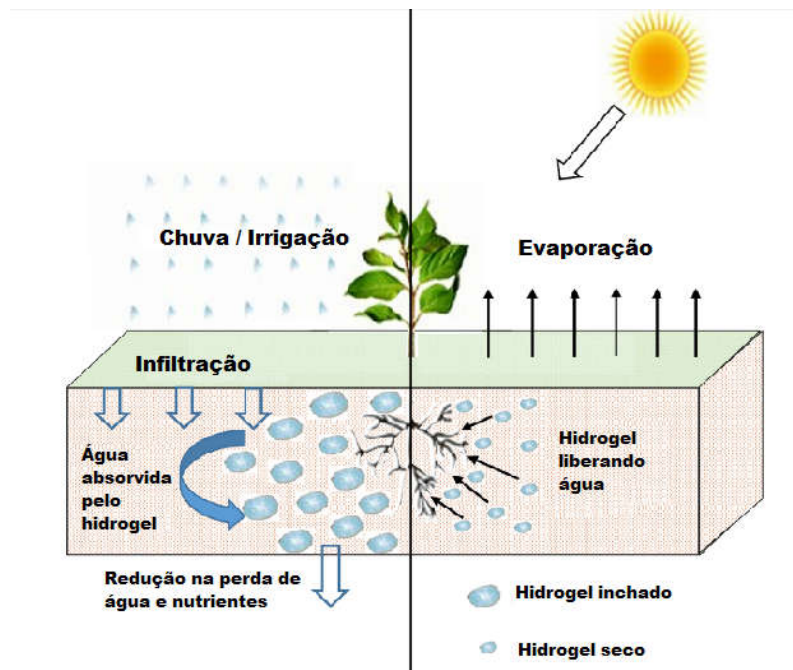
A literatura descreve extensivamente o uso de hidrogéis superabsorventes em aplicações biológicas, como lentes de contato [10], fraldas para bebês e absorventes internos [14, 15]. Surgiram recentemente como uma excelente alternativa ao encapsulamento de drogas para sistemas de entrega [10].

Erickson [19] relatou pela primeira vez, em 1984, a aplicação de um hidrogel superabsorvente como um condicionador de solo. Redenbaugh [20], por sua vez, estudou sua funcionalidade de encapsular e liberar lentamente agroquímicos ao solo.

Dentre o grande número de polímeros de origem natural ou sintética, destacam-se as macromoléculas hidrofílicas que possuem a propriedade de absorver grande quantidade de água e fluidos biológicos, e, por consequência, potencial para a formação de hidrogéis, as quais são constituídas de estruturas poliméricas reticuladas podendo absorver grandes quantidades não só de água, mas de fluidos biológicos, conservando o volume líquido em sua estrutura tridimensional, sem se dissolver [21, 22].

A combinação de hidrogéis e fertilizante produz os hidrogéis fertilizantes de liberação lenta, criados principalmente para melhorar a nutrição das plantas, reduzir o impacto ambiental dos fertilizantes convencionais, diminuir as perdas por evaporação e frequência de irrigação. Eles agem por absorção de água e nutrientes, retendo-os e liberando-os lentamente. Podem ser descritos como “mini reservatórios”, que fornecem água e fertilizante para plantas através da diferença de pressão osmótica, tal qual a Figura 6 [21]:

Figura 6 – Esquema de atuação dos hidrogéis superabsorventes no solo.



Fonte: Autoria própria

Como resultado, as plantas ainda podem acessar água e fertilizantes por um período prolongado, resultando em melhores taxas de desempenho e crescimento [16, 17, 21].

1.6 Classificação e tipos de hidrogéis

A classificação dos hidrogéis depende dos materiais (polímeros) envolvidos, a fonte destes, o método de reticulação, sua resposta a estímulos e sua carga iônica. Polímeros envolvidos na formação de hidrogéis são naturais, sintéticos ou uma combinação de naturais e sintéticos. Estes polímeros podem formar hidrogéis de homopolímero, hidrogéis de copolímero, hidrogéis de copolímero em bloco, terpolímeros e assim por diante. Além disso, os hidrogéis são preparados por reticulação, sendo a reticulação física, química ou ambas, simultaneamente [14, 16].

Os hidrogéis baseiam-se no tipo de forças de reticulação entre as cadeias poliméricas e podem ser classificados em hidrogéis químicos, hidrogéis físicos e uma combinação de ambos por reticulação simultaneamente (híbrido) [14, 15].

Se a reticulação entre as cadeias poliméricas é devido a forças não covalentes (forças secundárias), como ligações de hidrogênio, forças iônicas, interações de Van der Waals, polieletrólito complexação, estereocomplexação e forças hidrofóbicas, os hidrogéis formados através destas interações são classificados como hidrogéis físicos [14-16].

Os hidrogéis físicos mostram uma resposta reversível a mudanças ambientais porque as interações secundárias entre as cadeias poliméricas não são muito fortes. Eles são desordenados, frágeis e mecanicamente fracos quando expostos a estímulos externos. Devido a interações fracas, os hidrogéis físicos geralmente se dissolvem em solventes orgânicos e água durante o aquecimento [15].

Hidrogéis químicos, também conhecidos como hidrogéis permanentes, envolvem ligações covalentes entre as cadeias poliméricas. Esses hidrogéis não se dissolvem no meio circundante e, portanto, não mostram uma resposta reversível (transição sol-gel) como os hidrogéis físicos, devido a presença de forte ligação covalente entre as cadeias macromoleculares [15, 16].

A reticulação química ocorre por vários meios, utilizando pequenas moléculas (formaldeído, glutaraldeído (GA), genipina, éter diglicidílico e N, N' - metilenobisacrilamida). O mecanismo envolvido para estabilizar a rede através da reação de condensação ou mecanismo de radical livre é que as pequenas moléculas formam ligações covalentes com os polímeros. No caso de reações de condensação, o reticulador deve conter dois grupos funcionais normalmente (GA) [16], mas um grupo monofuncional contendo um reticulador (formaldeído) também pode ser usado [15]. No mecanismo de radical livre, o reticulador deve conter pelo menos duas ligações duplas para se ligar com a cadeia polimérica em cada lado.

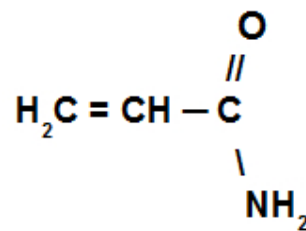
A reticulação química confere características como excelentes propriedades térmicas, mecânicas, químicas e de superfície para o além de ser

responsável por manter a estrutura da rede de hidrogéis de forma integral estado inchado [14-16].

1.7 Poliacrilamida (pAAm)

Dentre os polímeros mais amplamente usados em liberação lenta/controlada, destaca-se a poliacrilamida (pAAm) (Figura 7) [14] .

Figura 7 - Estrutura Química do monômero acrilamida.



Fonte: Autoria própria.

A pAAm é derivada do monômero acrilamida, de origem sintética, e devido a sua alta hidrofiliabilidade e propriedades mecânicas satisfatórias, são aplicados em diversas áreas desde a biomédica, farmacêutica e agrícola. Na área agrícola é utilizada para liberação de fertilizantes, agrotóxicos e também, como condicionador de solo [9,10].

Callaghan et al. [21] testaram a poliacrilamida como polímero superabsorvente aplicado em solos do Sudão. Concluíram que o polímero aumentou o período de sobrevivência das plantas aumentando a capacidade de campo do solo.

Islam et al. [22], aplicaram poliacrilamida granulada em solo em condições de irrigação sob irrigação moderada a baixas. Concluiu que a presença do polímero foi capaz de aumentar a eficiência da irrigação em 8,1% sob condições

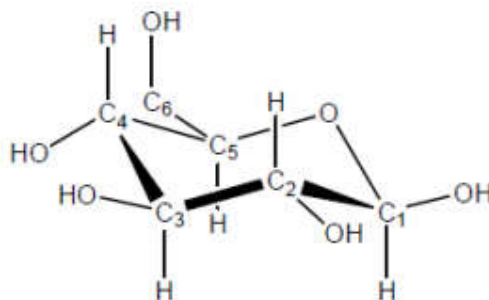
moderadas e, 15,6% sob condição seca. Além disso, a presença de poliacrilamida foi capaz de reduzir a atividade de enzimas antioxidantes, que sob estresse hídrico prejudicam a capacidade da planta em fixar carbono e, consequentemente, seu crescimento.

Outros polímeros utilizados são: borracha natural; polietileno; copolímeros de ésteres e copolímeros de ácido acrílico; polissacarídeos; e materiais à base de celulose [23].

1.8 Acetato de celulose (AC)

A celulose (Figura 8) tem sido amplamente estudada nas últimas décadas devido a sua não toxicidade, biodegradabilidade e capacidade renovável [23, 24]. É um homopolímero natural, linear, fibroso com configuração sindiotática e insolúvel em água. É o material natural mais abundante do mundo e o principal componente da madeira e das fibras vegetais [22].

Figura 8 - unidades de (β) D-glucopirranose.



Fonte: LEHNINGER (2002) [25]

Devido a sua alta cristalinidade (podendo chegar em alguns casos a 95%), não é solúvel em solventes convencionais por conta das ligações de hidrogênio formadas na molécula. Entre os polímeros derivados de fontes renováveis, a

celulose é altamente desejável como matéria-prima na produção de hidrogéis superabsorventes biodegradáveis. No entanto, a sua baixa solubilidade em solventes convencionais pode ser um problema. Isso pode ser contornado convertendo-a em ésteres de celulose. São vários os ésteres de celulose, tais como: o acetato de celulose (AC) (o mais comum), propionato acetato de celulose (PAC), butirato acetato de celulose (BAC) entre outros [25].

Ésteres de celulose como agentes de reforço às características hidrorretentoras de um hidrogel foram estudados por Bortolin e colaboradores [26]. Os autores observaram que essa prática resultou na alteração do tamanho dos poros e na formação de microestruturas tridimensionais bem orientadas, o que contribuiu para a melhoria das propriedades mecânicas, estruturais e hidrofílicas do hidrogel estudado.

Cannazza et al. [27] sintetizaram materiais à base de celulose aplicados como uma alternativa ambientalmente sustentável. Utilizaram carboximetilcelulose de sódio e hidroxietilcelulose como materiais de partida para a síntese do material. Os testes mostraram uma eficiência no inchaço, retenção de água e condicionamento do solo muito semelhantes aos obtidos com materiais a base de acrilato.

Senna et al. [28] sintetizaram um hidrogel derivado do acetato de celulose o qual mostrou ser um excelente substrato para liberação lenta e retenção de água no solo, redutor de lixiviação de fertilizantes, além de ser atóxico, biodegradável no solo e ecológico.

O acetato de celulose, um dos derivados da celulose com maior importância comercial, possui propriedades bastante interessantes: é um polímero neutro, tem a capacidade de formação de filmes transparentes, tem um baixo custo, pode ser obtido a partir de materiais que são descartados, totalmente atóxico e solúvel em solventes comuns, podendo ser aplicado na síntese de materiais absorventes como reticulante [23, 24].

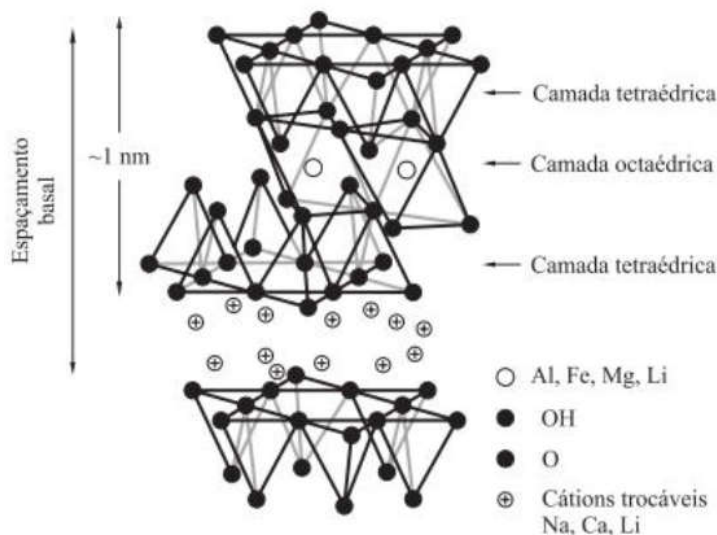
A princípio, a fabricação de materiais de liberação lenta/controlada era feita exclusivamente com polímeros sintéticos. Estudos mais recentes, por outro lado, preocupam-se com a aplicação de polímeros biodegradáveis, copolímeros e compósitos como materiais para liberação controlada de fertilizantes no solo.

Assim, outros materiais foram propostos como alternativas para reduzir custos e melhorar a absorção e biodisponibilidade dos agroquímicos e soluções nutritivas, e, dentre os materiais incluem-se os minerais argilosos, tais como sepiolita, montmorilonita, atapulgita [11].

1.9 Montmorilonita (MMT)

A montmorilonita (Figura 9) é um argilomineral com elevada área superficial e alta capacidade de troca iônica. É constituída de camadas estruturais de duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina. Essas estruturas estão ligadas por átomos de oxigênio comuns presentes em ambas as folhas [29, 30].

Figura 9 - Estrutura da Montmorilonita.



Fonte: HASHEMIFARD (2011) [31]

Essas camadas são sustentadas por forças polares relativamente fracas e forças de Van der Waals. Entre as placas existem lacunas (galerias), as quais possuem cátion trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ que têm função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na MMT estão presentes nas galerias e, os outros 20% encontram-se na superfície [29].

Quando as lamelas individuais de MMT são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível. Materiais sintetizados com argilominerais vêm atraindo grande atenção para a agricultura e horticultura, devido a sua alta capacidade de retenção de água, assim como, a sorção e liberação de agroquímicos e agrotóxicos [30, 31].

Bortolin et al. [26] sintetizaram um hidrogel usando poliacrilamida (pAAm), montmorilonita (MMT) e metilcelulose (MC) para a liberação lenta de fertilizantes. O melhor resultado para a dessorção controlada de uréia foi para um hidrogel hidrolisado contendo 50% de MMT cálcico. Este sistema obteve melhores resultados de dessorção, liberando quantidades maiores de nutriente e quase 200 vezes mais lento que a uréia pura, isto é, sem hidrogel.

Olad et al. [32] polimerizaram ácido acrílico na presença de montmorilonita e fertilizante. Os resultados mostraram que os hidrogéis sintetizados têm comportamentos de intumescimento sensíveis ao pH e ao sal, além de boas propriedades de retenção de água. Os estudos de liberação de fertilizantes também mostraram que a presença de MMT fez com que o sistema de formação liberasse o nutriente de maneira mais controlada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Sintetizar, caracterizar e avaliar o efeito de hidrogéis superabsorventes de Poliacrilamida/Acetato de celulose/Montmorilonita (pAAm/AC/MMT) na liberação lenta de fertilizantes.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar uma série de hidrogéis variando a razão de MMT;
- Caracterizar as amostras por Espectroscopia vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e análise elementar (CHN);
- Avaliar o grau de intumescimento (Q) e o comportamento cinético dos hidrogéis em soluções com diferentes valores de pH e em diferentes soluções salinas de cátions comumente encontrados no solo, na forma de seus cloretos;
- Identificar os fatores que interferem na capacidade de intumescimento
- Verificar o perfil de liberação de ureia em água e solo;
- Analisar a capacidade de retenção e liberação de água dos hidrogéis em solo;
- Averiguar a taxa de degradação dos hidrogéis em solo;
- Verificar a percentagem de recuperação de nitrogênio pelo teste de lixiviação;
- Aplicar os hidrogéis em plantação de alface;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes utilizados

A argila empregada neste trabalho foi a Montmorilonita (Bentonita sódica) (PROQUIMIOS). Acrilamida (DINÂMICA), acelerador da reação N,N,N',N'-tetrametilenodiamino (TEMED – SIGMA ALDRICH – 0,57mol L⁻¹), iniciador persulfato de potássio (K₂S₂O₈ - VETEC), reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (BIS - METAQUÍMICA) e hidróxido de sódio (NEON). Ácido clorídrico (HCl), PA (ALPHATEC), álcool etílico PA (ALPHATEC), ureia (SIGMA ALDRICH , 99 %), ácido cítrico (NEON), acetato de celulose (sintetizado pelo autor), ácido acético glacial, PA (NEON), ácido sulfúrico (H₂SO₄), PA (ALPHATEC), anidrido acético, PA (ALPHATEC) e 4-(dimetilamino)benzaldeído (SIGMA ALDRICH, 98%).

3.2 Experimental

3.2.1 Síntese do acetato de celulose

A rota utilizada para a formação do acetato de celulose foi baseada em Rodrigues Filho et al. [33] e Cerqueira [34]. 25mL de ácido acético glacial foram adicionados à um béquer contendo 1,0 g de pó de serra (madeira muiracatiara). Agitou-se a mistura por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se à mistura, 0,3 mL de ácido sulfúrico concentrado e 9 mL de ácido acético glacial, mantendo a mistura sob agitação por 25 minutos. Posteriormente introduziu-se 25 mL de anidrido acético e agitou-se a mistura por 30 minutos ainda em temperatura ambiente, seguido então de 24h de repouso. Em seguida adicionou-se lentamente água destilada à mistura e, o acetato de celulose formado começou a precipitar. O material foi lavado com água destilada até não mais verificar-se a formação de precipitado. Então foi filtrado à vácuo e o sólido (acetato de celulose) retido no papel filtro foi levado à secagem em estufa por 90 minutos à 105°C.

3.2.2 Síntese dos hidrogéis

Foram sintetizados 4 tipos de hidrogéis (A, B, C e D), variando-se a quantidade de MMT adicionada a eles (0, 5, 10 e 20%). A síntese dos hidrogéis foi realizada da seguinte forma (adaptado de [35]): o monômero acrilamida (2,0 g) foi misturado à 0,2 g de acetato de celulose seguido da dissolução deste em água destilada (30 mL) (para produzir o hidrogel “A” e para os demais hidrogéis (B, C e D), adicionou-se à mistura a dispersão de argila (MMT) *in natura* (30 mL), 5, 10 e 20% m/m em relação ao monômero. O iniciador $K_2S_2O_8$ foi adicionado (0,0162 g) à solução. A mistura foi colocada sob agitação até a dissolução completa do iniciador, seguida da adição do reticulante BIS (9×10^{-3} g) e o acelerador TEMED (100 μ L). Manteve-se o sistema sob agitação até a formação de um gel. Após a formação do gel o sistema permaneceu em repouso por 15 h para que se completasse a reação (Figura 10). Posteriormente, foi cortado em pequenos pedaços e depois lavado com água destilada até completa retirada do monômero que não reagiu. O material foi seco em estufa a 70 °C, por 24h.

Figura 10 – Hidrogel superabsorvente sintetizado contendo Acrilamida, acetato de celulose (10%) e Montmorilonita (10%).



Fonte: Autoria própria

3.2.3 *Análise elementar*

As análises elementares das amostras foram realizadas em um CHN628 da LECO pertencente ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da Universidade Federal de Sergipe – UFS. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) com a temperatura do forno primário em 950 °C e do Afterburner em 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando um *range* de massa entre 10 – 200 mg. As amostras foram analisadas pesando-se aproximadamente 50 mg em uma folha de Estanho. Os resultados foram tratados no Software CHN628 versão 1,30 e as razões atômicas foram determinadas pelas equações: $H/C = (\%H/1)/(\%C/12)$; $C/N = ((\%C/12)/(\%N/14))$.

3.2.4 *Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi uma técnica de caracterização escolhida para investigar o arranjo estrutural no hidrogel em comparação com os materiais de partida, além de suas interações. Esta técnica fornece evidências da presença de vários grupos funcionais devido à interação das moléculas com a radiação eletromagnética na região do infravermelho. Para as análises de FTIR, os hidrogéis sintetizados foram secos, misturados com brometo de potássio (KBr) e prensados para se obter as pastilhas. Espectros de FTIR foram obtidos registrando 32 varreduras de 400 a 4500 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

3.2.5 *Grau de intumescimento (Q_t)*

As absorções de água foram medidas por meio do grau de intumescimento (Q_t) em função do tempo e o resultado é o intumescimento em

equilíbrio (Q_{eq}) que foi obtido através da não variação da massa do hidrogel em um determinado intervalo de tempo, conforme equação 1:

$$Q_{eq} = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (1)$$

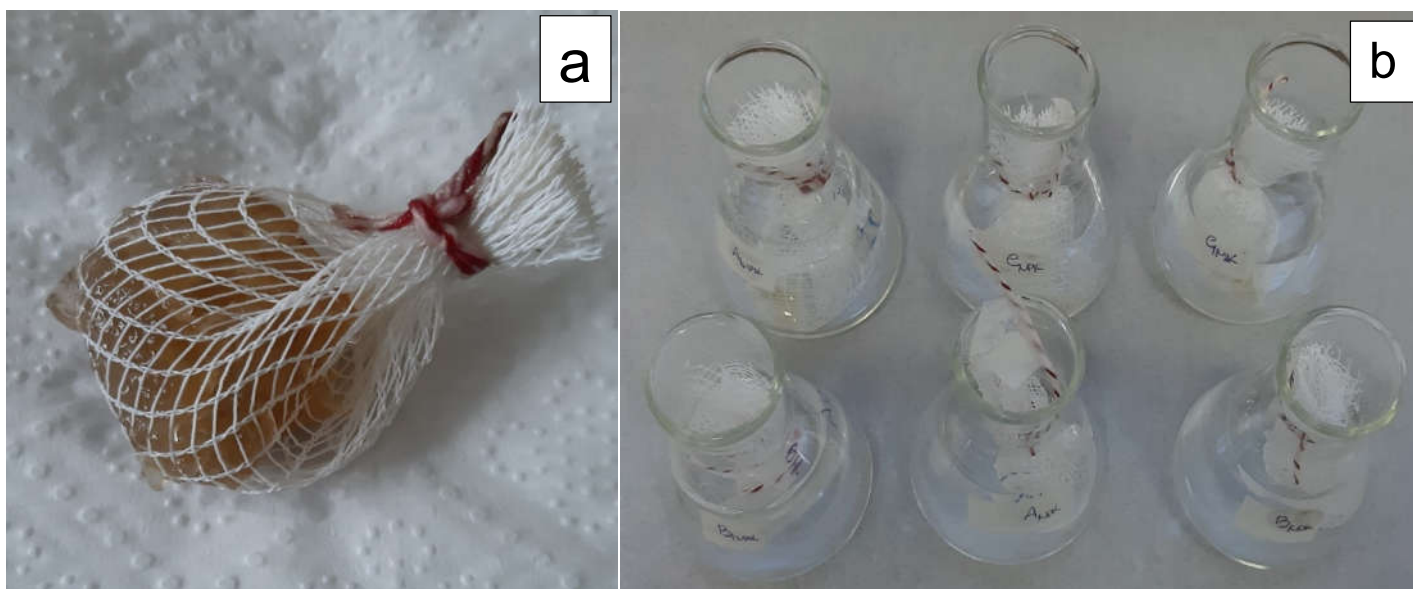
onde M_t é massa do hidrogel em tempo (t) e M_0 é a massa do hidrogel seco. O grau de intumescimento é expresso em (g/g) onde (g) é a massa de água que o hidrogel absorve em gramas e (g) a sua massa quando seco também em gramas.

Para determinação de Q_t , seguiu-se a metodologia adaptada de Rashidzadeh et al. [36]. Os hidrogéis secos foram cortados em forma cilíndrica ($\pm 0,2$ g). Após essa etapa, os mesmos foram pesados em uma balança analítica e posteriormente colocados em sacos de nylon para intumescer em 80 mL das soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio com pH ajustado em 5,0; 6,0; 7,0 e 9,0 (Figura 11-a). O ajuste do pH do meio de imersão foi realizado gotejando-se em água destilada solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até o valor de pH desejado.

O estudo também foi realizado em diferentes soluções salinas. Seguiu-se o mesmo procedimento atentando para o fato que os hidrogéis foram adicionados para intumescer em 80 mL de soluções de NaCl, CaCl_2 e AlCl_3 todas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para cada medida, o hidrogel embalado foi retirado do meio de intumescimento, sendo sua superfície suavemente seca com papel para remover o excesso de solução e em seguida pesado para obtenção da massa. Esses procedimentos foram realizados em tempos pré-determinados (0; 10; 20; 40; 120; 160; 240; 300; 500; 1440 minutos). A Figura 11-b apresenta um hidrogel em processo de intumescimento:

Figura 11 – Hidrogel em processo de intumescimento.



Fonte: Autoria própria

3.2.6 Cinética de intumescimento

A cinética do intumescimento dos hidrogéis em água destilada, soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio de pH 5,0; 6,0; 7,0 e 9,0 e diferentes soluções salinas foi analisada com intuito de identificar o mecanismo de absorção de água ou outra solução na estrutura tridimensional dos hidrogéis aqui sintetizados.

Os dados obtidos nos estudos de intumescimento foram avaliados de acordo com Schott [63] e foram submetidos a modelos matemáticos para caracterização da cinética de intumescimento, aplicando as equações de primeira ordem e cinética de segunda ordem:

Os parâmetros associados à cinética de intumescimento são de extrema importância no entendimento mecanístico do processo de difusão da água para o interior dos hidrogéis.

No modelo de primeira ordem, deve ser encontrada uma relação linear quando plotado $\ln(Q_t/Q_{eq})$ vs $\ln t$, onde Q_{eq} é a capacidade máxima de intumescimento e Q_t é o intumescimento num tempo determinado, tal qual a equação (2):

$$\ln\left(\frac{Q_t}{Q_{eq}}\right) = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

Já no modelo de segunda ordem, deve-se encontrar linearidade quando plotado t/Q_t vs t (equação 3), onde Q_t representa a capacidade de inchamento a qualquer tempo, Q_∞ representa o valor teórico do equilíbrio e K_{is} é a constante da taxa de intumescimento inicial.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_{is}} + \frac{1}{Q_\infty} t \quad (3)$$

3.2.7 Liberação de nitrogênio em meio aquoso

Os hidrogéis secos (0,4g) foram adicionados separadamente a 80 mL de solução de ureia na concentração de 0,33 mol L⁻¹ por 12h. Após esse tempo, foram secos em estufa a uma temperatura de 40°C por 12h. Estes hidrogéis foram então colocados em sacos de nylon para intumescer em 80 mL de água destilada sob agitação constante. Para determinar a quantidade de ureia liberada, utilizou-se a reação colorimétrica entre ureia e solução de 4% (m/v) de 4-(dimetilamino)benzaldeído (Sigma Aldrich, 98%) e 4% (v/v) de ácido sulfúrico em meio de etanol (solução indicadora) [37]. A reação entre ureia e 4-(dimetilamino)benzaldeído gerou uma base de Schiff de cor amarela com absorção no comprimento de onda de 420 nm.

Em tempos pré determinados, uma alíquota de 0,5 mL da amostra era retirada e misturada num béquer à 0,5 mL de água destilada e 1,0 mL da solução indicadora. Agitava-se a mistura e aguardava-se o tempo de 10 minutos para reação completa. Posteriormente as medidas espectrofotométricas da ureia (420

nm) foram realizadas em espectrofotômetro UV-VIS modelo 2000UV, marca BEL. A alíquota da amostra retirada era devolvida na forma de água destilada a fim de manter o volume inicial constante e os cálculos de diluição foram levados em consideração. Os testes foram realizados em triplicata.

3.2.8 *Liberação de nitrogênio em solo*

Adicionou-se 0,5 g de hidrogel a copos plásticos de 200 mL, contendo 50 g de solo, (o solo utilizado no experimento foi um solo argilo-arenoso coletado com uma profundidade máxima de 20 cm na Estação Experimental Agronômica – EEA – UFRGS, Rodovia BR 290 Country Club 1 - km 146, Eldorado do Sul – RS, em janeiro de 2019) previamente tratado, seco ao ar e passado por uma peneira de 2 mm e cobriu-se com outros 50 g do mesmo solo. Em seguida, 40 mL de água destilada foram adicionados a cada copo, os quais foram incubados por diferentes períodos à temperatura ambiente. Ao longo do experimento, o teor de umidade do solo foi mantido em 30% por pesagem, e adicionando água destilada se necessário, periodicamente. Depois de 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, e 30 dias de período de incubação, o hidrogel remanescente foi retirado e a quantidade de nitrogênio liberada foi determinada pelo método Kjeldahl (metodologia adaptada de Tedesco et al. [38]). Os experimentos foram realizados com cinco repetições cada, no laboratório de solos de química dos solos – UFRGS. O mesmo experimento foi realizado utilizando-se ureia (controle) a fim de comparações.

O método Kjeldahl para análise de nitrato e amônio é composto de três etapas. A primeira consiste na extração do nitrato e do amônio. A segunda etapa refere-se ao processo de destilação utilizando-se para isso um destilador Kjeldahl. A última etapa do processo corresponde à titulação do coletado na etapa anterior, a qual pode ser realizada manualmente ou com um titulador automático.

3.2.8.1 Extração

Esta metodologia foi retirada de Tedesco e colaboradores [38]. Adicionou-se 5g de solo em frascos de vidro identificados e, a estes, 50 mL de solução extratora de cloreto de potássio (KCl) 2,0 mol L⁻¹. Os frascos foram então colocados em agitador horizontal, a 200 rpm, durante uma hora. Após esse tempo, os frascos foram dispostos numa bancada por quatro horas para decantação do material. Posteriormente, alíquotas de 20 mL do extrato foram coletadas e colocadas em tubos de ensaio separadas para a destilação.

3.2.8.2 Preparo dos reagentes para análise de nitrato e amônio utilizando o método kjeldahl

Solução de indicador ácido bórico: dissolveu-se 40 g de ácido bórico em 1400 mL de água quente. Após esfriar, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 2 L contendo 400 mL de etanol 95% e 40 mL de uma solução obtida pela dissolução de 0,660 g de verde de bromocresol e 0,330 g de vermelho de metila em 1000 mL de etanol 95%. Completou-se em seguida o volume a 2 L com água destilada e homogeneizou-se.

3.2.8.3 Processo de destilação

Iniciou-se a análise em uma amostra teste (controle). Colocou-se 20 mL de solução de KCl em um tubo de ensaio com capacidade para 100 mL. Para a análise de amônio acrescentou-se 0,2 g de óxido de magnésio, encaixou-se o tubo de ensaio no aparelho de destilação Kjeldahl e iniciou-se a destilação, de acordo com a especificação e orientação do manual do fabricante. Em um Erlenmeyer adicionou-se 5 mL do indicador de ácido bórico e colocou-se este frasco para coletar o destilado. A destilação foi mantida até que o volume coletado de 40 mL.

Depois de coletado o destilado para análise do amônio, colocou-se no mesmo tubo de ensaio uma porção de 0,2 g de liga de Devarda (uma liga de alumínio, cobre e zinco) e repetiu-se o procedimento para análise de nitrato.

Repetiram-se os mesmos procedimentos do teste (controle) para a análise de nitrato. Após a destilação, as amostras do destilado foram tituladas para determinação de nitrato e amônio. A titulação foi realizada utilizando-se uma solução de ácido sulfúrico (0,025 mol L⁻¹).

Posteriormente, calculou-se a quantidade de nitrogênio recuperado na forma de amônio ou nitrato, expressa em mg kg⁻¹ de acordo com a equação 4:

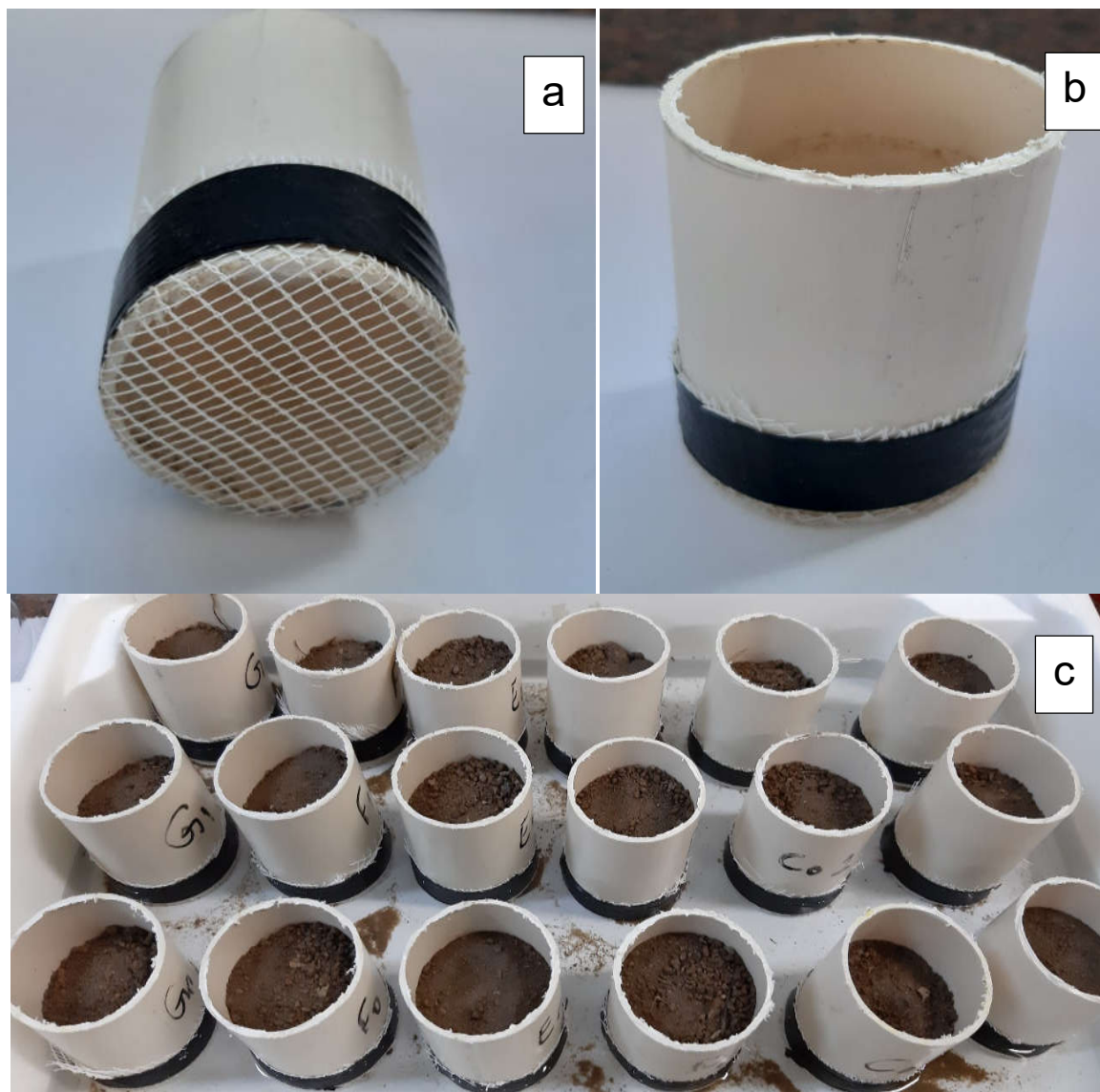
$$mg\ kg^{-1} = (mL\ H^{+}\ amostra - mL\ H^{+}\ branco) \times 70 \times 2,5) / 5g \quad (4)$$

3.2.9 Capacidade de retenção de água e liberação de água no solo.

Este experimento foi adaptado de Motamedi et al. [39]. As amostras foram bem misturadas com solo seco (1% em peso, 0,5 g de cada amostra em 50 g de solo) e colocadas em tubos de PVC com diâmetro de 4,5 cm e selado com tecido de nylon (Figura 12 a e b). Estes foram colocados numa bandeja e água destilada foi suavemente adicionada aos tubos até a infiltração (Figura 12 – c). Em seguida a bandeja contendo os tubos também recebeu água destilada suficiente para cobri-la. Os tubos foram pesados antes da adição de água (P1) e após 24h da adição de água (P2). A capacidade de retenção de água (CRA %) das amostras no solo foi determinada a partir da equação 5:

$$CRA\% = \frac{(P_2 - P_1)}{P_2} \cdot 100 \quad (5)$$

Figura 12 – Representação dos materiais utilizados para os estudos de capacidade de retenção e liberação de água em solo.



Fonte: Autoria própria

As amostras, após o teste de retenção de água foram dispostas numa bancada, à 27°C e os pesos do tubo foram registrados diariamente a fim de calcular a perda de água (PA%) do solo com cada amostra por meio da equação 6:

$$PA\% = \frac{(P_i - P_1)}{P_1} 100 \quad (6)$$

Onde o P_i são os pesos dos tubos de solo encharcados registrados diariamente e P_1 são as massas de tubos contendo solo seco e amostra de hidrogel.

3.2.10 Teste de degradação em solo

Este teste foi adaptado de Salimi et al. [40] 200 mg de cada amostra dos hidrogéis sintetizados foram envolvidos em sacos de náilon e em seguida foram colocados em copos de plástico de 200mL, contendo 50g de solo (Figura 13) e sobre os sacos com hidrogel foram adicionados mais 50 g de solo. A estes copos foram adicionados 50mL de água destilada e, durante o teste, à temperatura ambiente, a umidade do solo foi mantida em cerca de 30% onde periodicamente pesava-se e adicionava-se água destilada quando necessário. A degradação foi examinada por 30 dias monitorando a perda de peso do hidrogel com tempo de incubação no solo. Em intervalos de tempo pré estabelecidos (5, 10, 15, 20, 25 e 30 dias), as amostras eram desenterradas, lavadas com água destilada e secas até peso constante. Os hidrogéis secos eram pesados, e suas taxas de porcentagem de degradação (Degradação (%)) determinadas pela equação 7. O teste foi realizado em triplicata.

$$Degradação (\%) = \frac{w_0 - w_i}{w_0} 100 \quad (7)$$

onde W_0 e W_i são os pesos dos hidrogéis antes e depois da degradação.

Figura 13 – Amostra de hidrogel utilizada em teste de degradação



Fonte: Autoria própria

3.2.11 *Teste de lixiviação*

Os testes de lixiviação foram realizados utilizando um solo argiloso coletado no Campus Rural da Universidade Federal de Sergipe, localizado no limite do km 98/99 da BR 101, São Cristóvão-SE. O mesmo foi submetido a secagem por 3 dias em pátio aberto e posteriormente passado em peneira de 2 mm, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

Os tratamentos consistiram de cinco fontes de nitrogênio, além de uma testemunha, sem adição nitrogênio. O fertilizante comercial utilizado foi ureia convencional (45% de nitrogênio); além dos quatro de tipos de hidrogéis sintetizados. Foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições. A concentração de nitrogênio nos hidrogéis, foi determinada pelo método CHN.

As unidades experimentais foram constituídas por colunas de lixiviação, confeccionadas a partir de tubos de PVC com 20 cm de altura e 10 cm de diâmetro. No fundo dos mesmos, foi colocado um tampão de PVC contendo um

orifício e uma mangueira na parte central de aproximadamente um centímetro de diâmetro, a fim de permitir a saída da solução percolada.

A princípio, determinou-se a capacidade de saturação de solo, onde pesou-se uma das colunas contendo 500g de solo seco e, posterior submersão da mesma em uma bandeja contendo 2/3 de água por 48 horas. Após esse período, uma nova pesagem da coluna foi efetuada e através da diferença de peso do solo úmido e seco determinou-se sua capacidade de saturação (521 mL), e o quanto deveria adicionar de água, além do valor determinado, para simular uma lixiviação [41].

As fontes de nitrogênio foram aplicadas ao solo, homogeneizadas e transferidas para colunas de PVC, como representada na Figura 14:

Figura 14 - Unidades experimentais utilizadas para realização dos experimentos de lixiviação.



Fonte: Autoria própria

Para o acondicionamento das amostras de solo nas colunas de PVC foi colocada uma gaze e uma tela de proteção para impedir perda de solo (Figura 15).

Figura 15 - Coluna de PVC, gaze, tela e sistema de drenagem.



Fonte: Autoria própria

Cada coluna recebeu 1,4 kg de solo. Metade deste foi acondicionado nas colunas, e os fertilizantes foram incorporados à outra metade. Acima do solo foi deixado um espaço de cinco centímetros para facilitar a adição de água durante as percolações. Todas as colunas foram identificadas conforme cada tratamento, e embaixo de cada coluna foram colocados béqueres para a coleta do lixiviado.

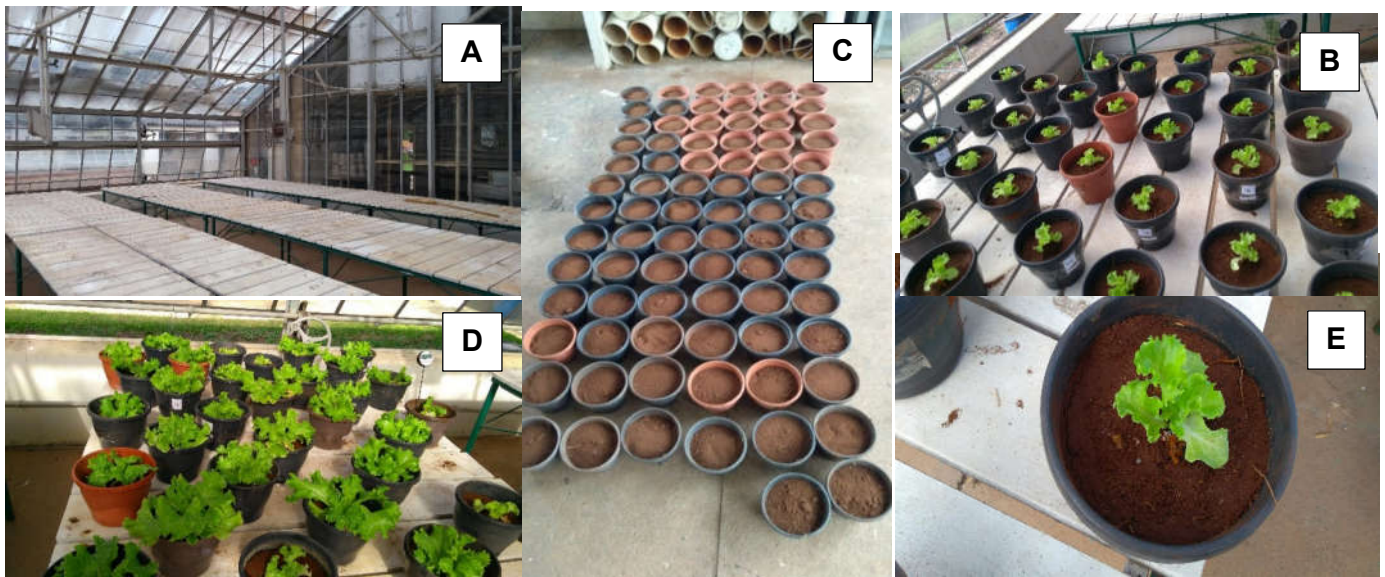
As percolações iniciaram-se após a aplicação dos fertilizantes, e foram repetidas por 5 dias. Em cada percolação foram adicionados 400 ml de água destilada, aplicados com o auxílio de proveta de 500 ml, correspondendo a precipitações de 50 mm e totalizando 250 mm após cinco percolações. Nas soluções percoladas foram determinadas as concentrações de nitrato e amônio

pelo processo de destilação, por arraste de vapor, utilizando um destilador de nitrogênio.

3.2.12 Hidrogéis aplicados à cultura da alface

O experimento foi realizado no período de janeiro a fevereiro de 2019 na Estação Experimental Agronômica – EEA – UFRGS, Rodovia BR 290 Country Club 1 - km 146, Eldorado do Sul – RS, utilizando-se de uma casa-estufa (Figura 16-a). O semeio da alface (*Lactuca sativa* L.) foi feito em janeiro de 2019 e o transplântio foi realizado com cerca de quinze dias quando as mudas possuíam em torno de três a quatro folhas (Figura 16-b). As mudas foram plantadas em vasos plásticos com volume igual a 2,015 dm³ (Figura 16-c). Os vasos foram posicionados em uma distância em que as plantas não competissem por luz solar (Figura 16-d), sendo irrigados conforme o necessário (Figura 16-e).

Figura 16 - Esquema proposto para aplicação dos hidrogéis à cultura da alface.



Fonte: Autoria própria

Após os diversos experimentos realizados com os hidrogéis sintetizados, escolheu-se o hidrogel C (10%AC; 10%MMT) para aplicá-lo à cultura da alface, entendendo ser o mais apropriado para tal experimento.

As unidades experimentais foram compostas por seis tratamentos (testemunha; controle 1 (100% da dose de ureia); controle 2 (50% da dose de ureia no início e 50% aos 15 dias); hidrogel X (50% da dose de ureia); hidrogel Y (75% da dose de ureia) e hidrogel Z (100% da dose de ureia)) com quatro repetições, totalizando 24 unidades experimentais, sendo cada repetição constituída por uma planta. As doses de adubo utilizadas foram iguais para todos os tratamentos de acordo com a Tabela 2:

Tabela 2 – Tratamentos utilizados na plantação de alface e suas respectivas quantidades de nutrientes.

	Ureia (g)	Superfosfato triplo (g)	Cloreto de Potássio (g)
Tratamentos			
Testemunha	-----	-----	-----
Controle 1	0,212	0,364	0,161
Controle 2	0,212 (divididos em duas aplicações)	0,364	0,161
Hidrogel X (50% da dose)	0,170	0,364	0,161
Hidrogel Y (75% da dose)	0,255	0,364	0,161
Hidrogel Z (100% da dose)	0,340	0,364	0,161

Observação 1: Adicionou-se massas de hidrogel respeitando as quantidades de nitrogênio avaliadas de acordo com os testes de CHN;

Observação 2: Como o experimento foi realizado utilizando-se de diferentes quantidades do hidrogel, os mesmos foram denominados de X, Y e Z apenas para fins práticos.

Após o transplante realizou-se a primeira adubação das plantas, de acordo com as doses estipuladas. Após 15 dias, estas foram novamente adubadas (apenas para o controle 2). A coleta de dados foi feita a cada sete dias, finalizando o estudo com 28 dias. As características avaliadas foram o número de folhas totais, a altura das plantas, tamanho das raízes úmidas, peso das raízes úmidas e secas e o peso da parte aérea úmida e seca. Para o número de folhas totais foram consideradas as sadias, sendo desconsideradas as necrosadas. Para obtenção da massa, as plantas foram cortadas próximas ao solo. Os dados foram submetidos à análise de variância e quando significativos, foi aplicado o teste de Tukey ($P < 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise elementar

A Tabela 3, apresenta a análise elementar dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio e as razões molares H/C e C/N dos materiais. Estas composições foram produzidas visando verificar a influência dos componentes adicionados na composição elementar e nas razões molares das amostras.

Tabela 3 - Composição elementar e razões molares dos hidrogéis sintetizados.

Amostras	% C	%H	%N	H/C	C/N
A	45.4 ± 2,3	6.12 ± 0,42	21.9 ± 1,2	1.61 ± 0,34	2.41 ± 0,22
B	45.8 ± 1,4	8.16 ± 1,5	26.7 ± 1,3	2.14 ± 0,42	2.0 ± 0,32
C	46.7 ± 2,1	8.79 ± 1,1	29.4 ± 0,61	2.26 ± 0,23	1.85 ± 0,24
D	47.4 ± 1,7	9.39 ± 1,4	25.2 ± 1,2	2.38 ± 0,21	2.18 ± 0,11

Um importante parâmetro a ser observado é o teor de carbono contido na composição dos materiais produzidos, haja vista a essencialidade deste elemento para manutenção de algumas propriedades do solo, fotossíntese e condições climáticas do planeta [42].

A estocagem de carbono no solo sofre influência das condições climáticas, do relevo, da drenagem, do tipo de adubo utilizado e manejo de solo adotado [43, 44], sendo assim importante utilizar um fertilizante de qualidade e práticas de manejo adequadas para não causar deficiência de carbono no solo. Dentre os materiais produzidos, pode-se observar que no geral os materiais apresentaram teor de carbono muito próximos um do outro, possivelmente devido à presença de fontes ricas em carbono em sua composição.

Já o conteúdo de hidrogênio está relacionado com o grau de saturação dos átomos de carbono, isto é, um aumento no teor de hidrogênio indica maior

número de carbonos alifáticos em relação aos carbonos aromáticos nas amostras [45].

Verificou-se que há um aumento desse teor à medida que a MMT é adicionada para produção dos hidrogéis, indicando que possivelmente esses materiais são compostos por uma maior quantidade de ligações simples, facilitando o acesso aos nutrientes pelos microrganismos, que quebram as ligações químicas dos fertilizantes e nutrem as plantas [30, 32].

O nitrogênio é o elemento mais importante a ser analisado na composição dos materiais preparados, uma vez que é empregado em grandes quantidades na agricultura moderna na forma de fertilizantes, sendo um dos nutrientes mais caros e absorvidos em maiores quantidades por plantas cultivadas [46].

O teor de nitrogênio obtido para os hidrogéis sintetizados foi de 21,9; 26,7; 29,4; 25,2 respectivamente, indicando que esses materiais apresentam potencial para aplicação em cultivos, visto que possuem teores de N semelhantes há algumas fontes nitrogenadas empregadas na agricultura brasileira, tais como o sulfato de amônio (21% N) e nitrato de amônio (32% de N). Embora os hidrogéis sintetizados possuam teor de nitrogênio inferior à da ureia comercial (44% de N), estes podem, possivelmente, liberar os nutrientes de forma lenta, reduzindo as perdas, custos com reaplicações de fertilizantes e os principais problemas ambientais decorrentes dos seus usos, como acidez do solo, lixiviação, volatilização e liberação de gases do efeito estufa [47].

A razão molar H/C indica a saturação dos átomos de carbono. Na Tabela 3, pode-se observar que essa razão foi maior para os hidrogéis sintetizados com MMT, possivelmente devido à associação deste à estrutura polimérica na síntese dos hidrogéis [48].

A razão C/N indica o ponto de decomposição de equilíbrio entre o carbono que será utilizado como fonte de energia pelo cultivo e o nitrogênio que irá promover a atividade microbiana no solo e suprir as necessidades requeridas pela cultura, sem que haja competição entre esses processos [49].

Analisando os dados apresentados na Tabela 3, observa-se que os valores obtidos são relativamente baixo, indicando que os materiais sintetizados

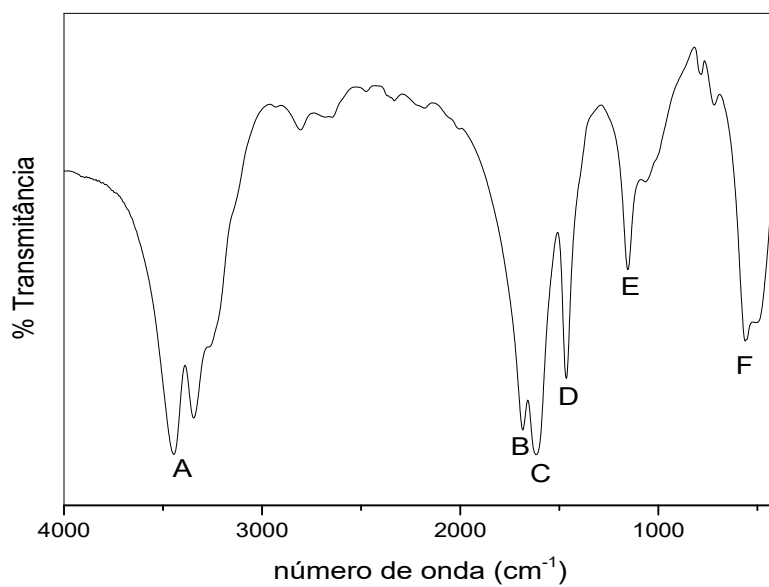
apresentam potencial para aplicação em cultivos por possuírem boas razões molares, composição elementar e possibilidade de melhorar a disponibilidade de nitrogênio no solo.

4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da Ureia, MMT, AC, hidrogéis A, C e C-ureia estão apresentados abaixo (estes foram escolhidos para uma melhor explicação):

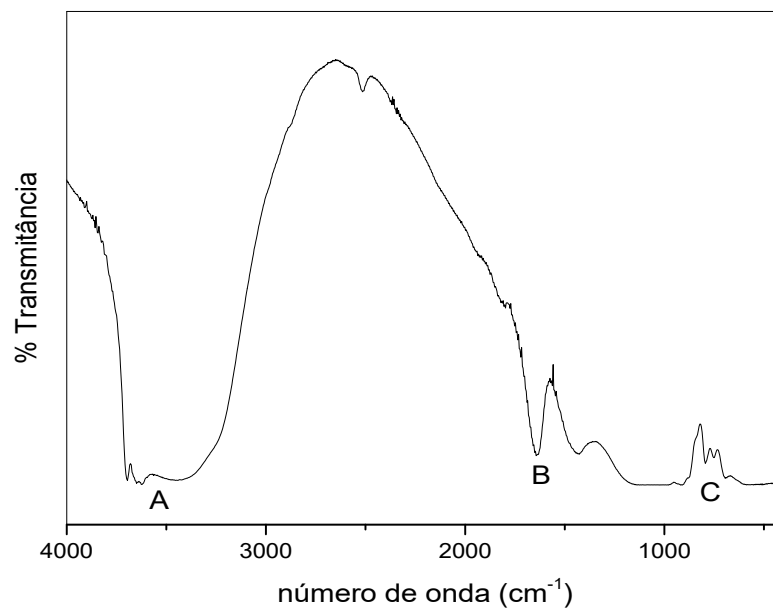
O espectro de infravermelho da ureia é apresentado na Figura 17, onde: A: bandas em $3450-3337\text{ cm}^{-1}$, correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos NH; B: deformação axial de C=O em 1692 cm^{-1} . C: deformação angular simétrica no plano de NH ou NH_2 em 1616 cm^{-1} . D: banda em 1463 cm^{-1} corresponde ao encurtamento da ligação CN. E: banda em 1153 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico de NH. F: deformação angular de NH em 559 cm^{-1} . Esses resultados são característicos da estrutura da ureia e em conformidade com os já descritos em outros trabalhos na literatura [50, 51].

Figura 17 - Espectro de infravermelho da ureia



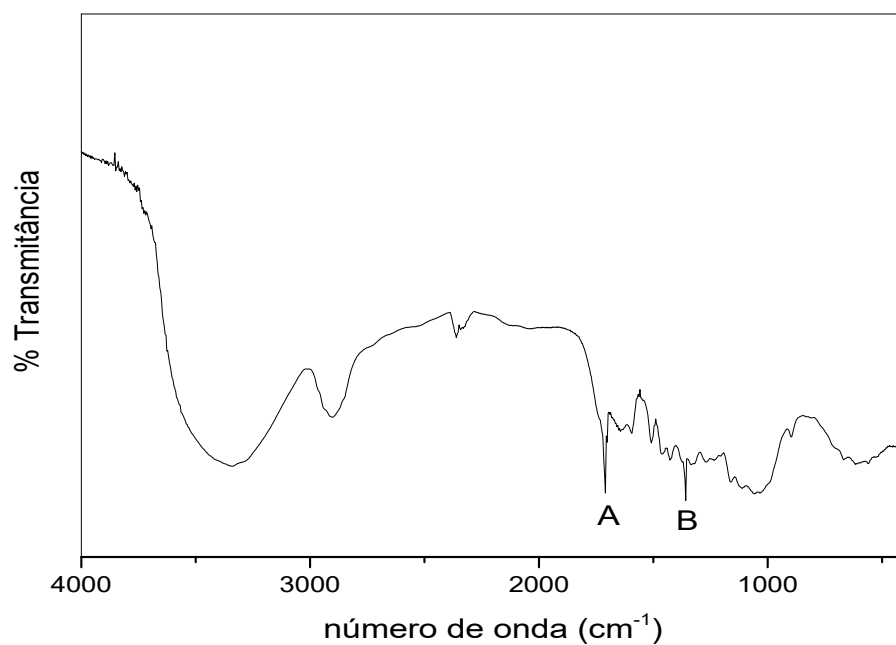
O espectro de infravermelho da montmorilonita é apresentado na Figura 18, onde: A: a banda localizada em 3621- 3457 cm^{-1} é referente aos estiramentos de hidroxilas da folha octaédrica das argilas (Al-OH). B: corresponde a deformação angular da água (H-O-H) interlamelar em 1651 cm^{-1} . C: a banda em 794 cm^{-1} pode ser associada à deformação Si-OH [52].

Figura 18 - Espectro de infravermelho da montmorilonita



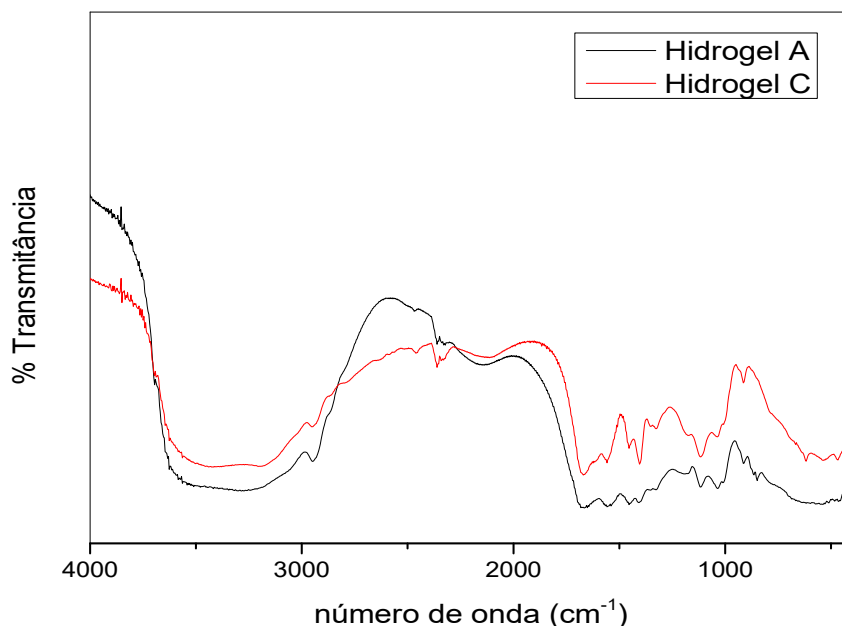
O espectro de infravermelho do acetato de celulose (Figura 19) apresenta o aparecimento da banda A em 1712 cm^{-1} (estiramento carbonílico de éster) e a banda B em torno de 1357 cm^{-1} (estiramento assimétrico de ácido carboxílico) caracterizam o material como acetato de celulose [28].

Figura 19 - Espectro de infravermelho do acetato de celulose.



Na Figura 20 pode-se observar os espectros dos hidrogéis “A” e “C”, respectivamente. As bandas observadas em 3522 cm⁻¹, correspondente ao estiramento N-H da acrilamida, 1670 cm⁻¹ da carbonila da acrilamida, 1114 cm⁻¹, estiramento Si-O da montmorilonita e 2943 cm⁻¹ referente a estiramento C-H da acrilamida.

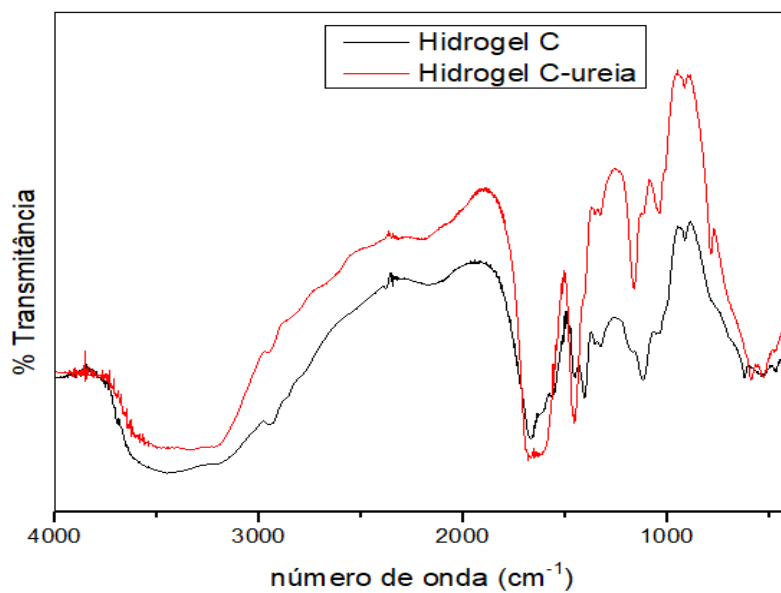
Figura 20 - Espectro de infravermelho dos hidrogéis “A” e “C”.



Deng e colaboradores [53] estudaram a interação da PAM com argila através dos deslocamentos das bandas de N H (3342 cm^{-1}). Deslocamentos indicam que a interação do polímero com a argila ocorre através destes grupamentos. De acordo com a Figura 30, para os hidrogéis formados neste trabalho observou-se deslocamento de no máximo 77 cm^{-1} mostrando que a interação dos mesmos ocorre dessa forma.

A Figura 21 apresenta os espectros de infravermelho do hidrogel C e C-Ureia. As bandas já discutidas referentes ao hidrogel “C” e MMT aparecem em ambos espectros e cabe ressaltar as bandas em torno de 1662 cm^{-1} (ambos espectros) referente estiramento carbonílico de éster, indicando a presença de acetato de celulose e 1462 cm^{-1} (espectro “C”-Ureia) correspondendo ao encurtamento da ligação CN, característico da presença de ureia [54].

Figura 21 - Espectro de infravermelho dos hidrogéis C e C- Ureia.



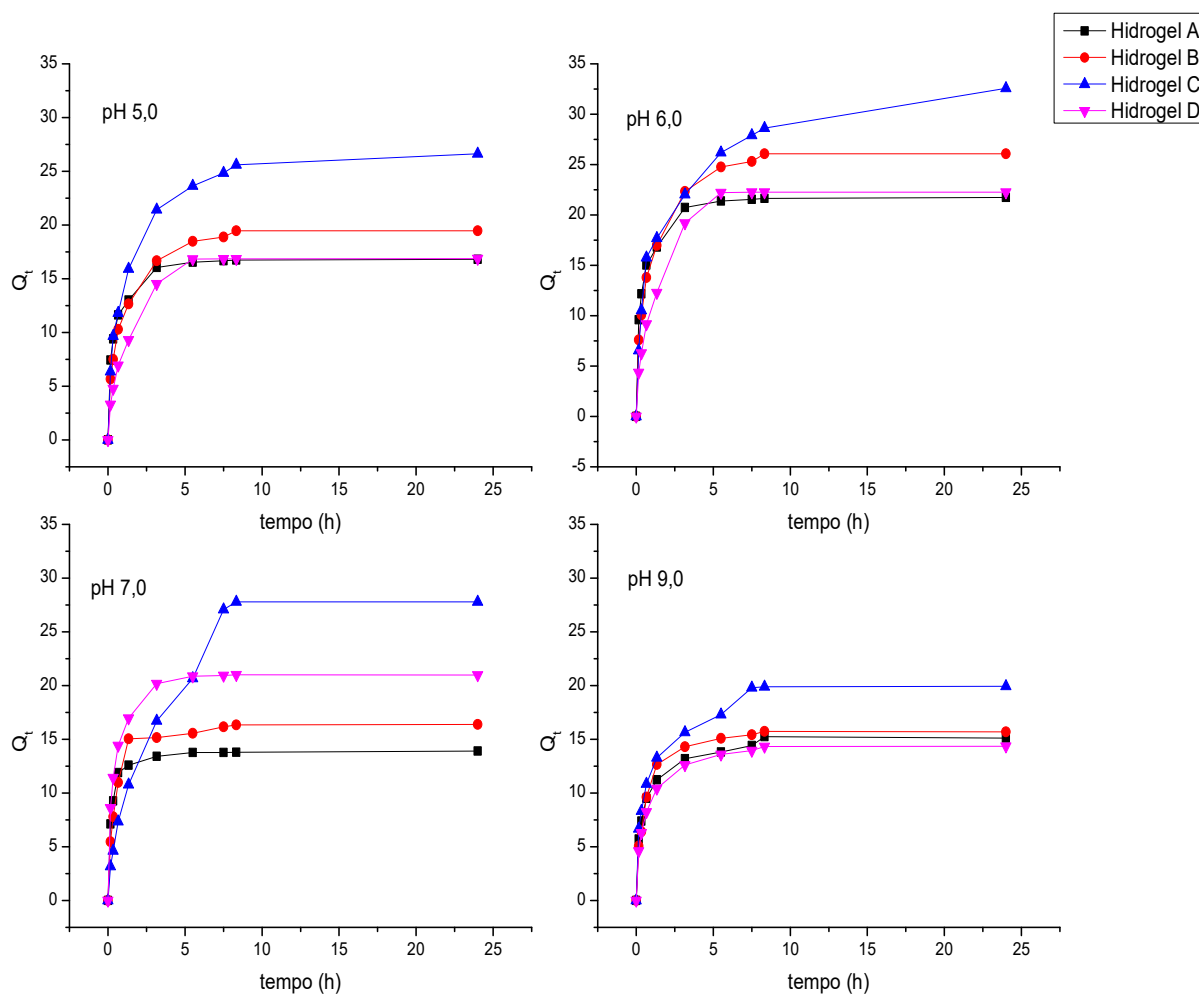
Desta forma, através dos espectros na região do infravermelho foi possível identificar bandas características dos grupos funcionais presentes nas amostras individuais e combinadas dos precursores, demonstrando possíveis interações entre os componentes, sugerindo a formação dos materiais propostos.

4.3 Grau de Intumescimento

A análise do grau de intumescimento é muito importante quando se almeja uma aplicação no ramo agrônômico para determinado material, pois, com este parâmetro pode-se obter informações sobre a quantidade de água ou até mesmo soluções nutritivas que o hidrogel pode absorver.

A Figura 22 apresenta o estudo do grau de intumescimento em diferentes valores de pH dos hidrogéis sintetizados.

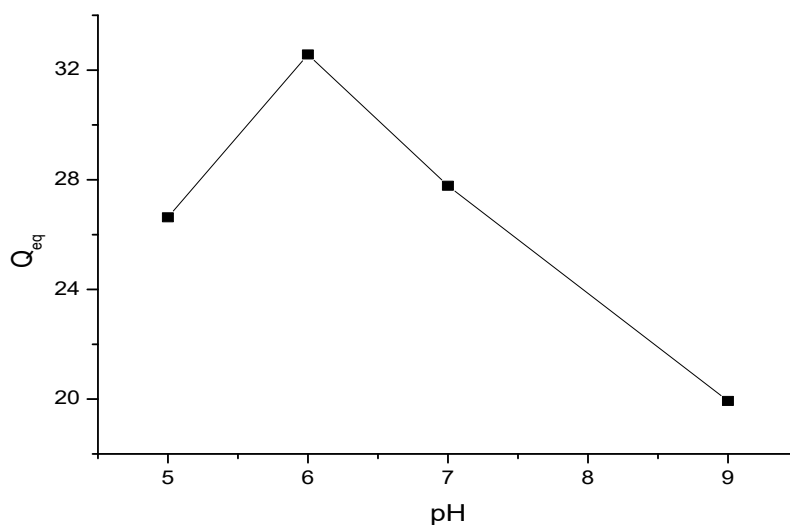
Figura 22 – Grau de intumescimento em diferentes valores de pH.



É possível observar uma absorção lenta de solução durante as 9 primeiras horas de análise independente do hidrogel e valor de pH avaliados. Isso é bastante interessante, pois de acordo com a literatura, a absorção lenta tende a uma liberação lenta [55]. O tempo de equilíbrio apresentado é bastante semelhante aos encontrados na literatura [26, 36].

Verificou-se ainda a variabilidade na quantidade de intumescimento dos diferentes hidrogéis e nas diferentes soluções avaliadas. O hidrogel “C” (10% MMT) obteve os melhores resultados e o grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) do hidrogel “C” em diferentes valores de pH, apresentado na Figura 23:

Figura 23 – Grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) em diferentes valores de pH para o hidrogel “C”.

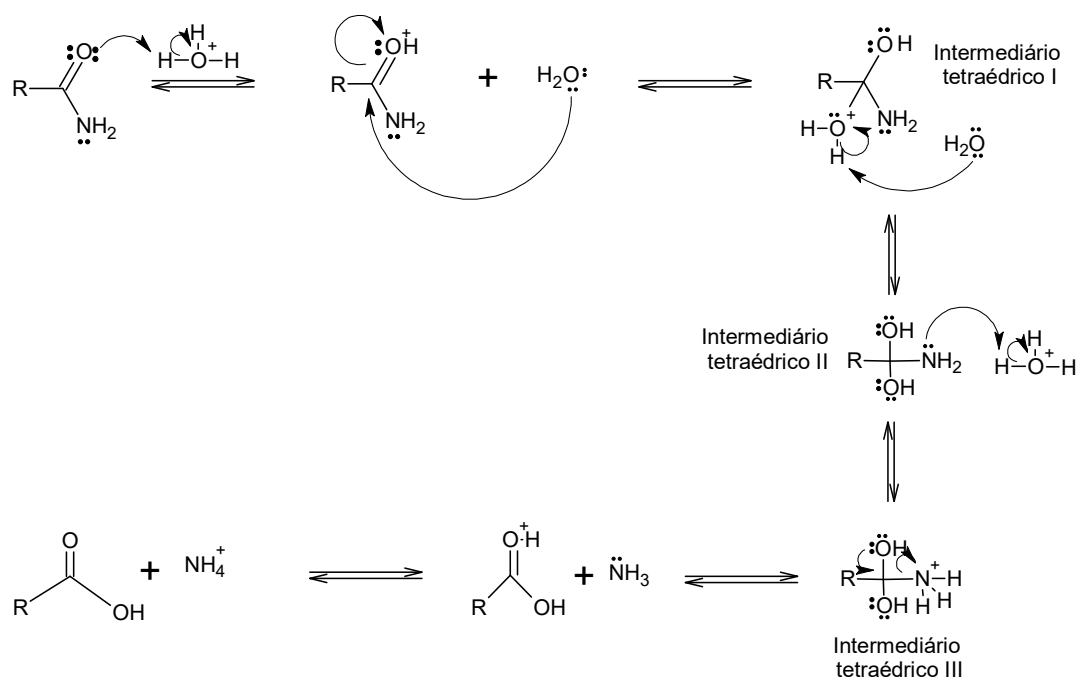


Como mostrado, o inchaço dos hidrogéis superabsorventes foi crescente com o aumento do pH de 5 a 6, seguido de uma diminuição nos valores de pH mais elevados.

Quando uma amida é hidrolisada sob condições ácidas, ocorre a protonação do oxigênio carbonílico, aumentando a suscetibilidade do carbono carbonílico à ataques nucleofílicos. O ataque nucleofílico pela água no carbono carbonílico leva ao intermediário tetraédrico I, o qual está em equilíbrio com a

forma não protonada, intermediário tetraédrico II. A reprotonação pode ocorrer tanto no oxigênio, para restaurar o intermediário tetraédrico I, quanto no nitrogênio, para formar o intermediário tetraédrico III. A protonação no nitrogênio é favorecida porque o grupo NH_2 é uma base mais forte do que o grupo OH . Dos dois possíveis grupos de saída no intermediário tetraédrico III (HO^- e NH_3), NH_3 é uma base mais fraca, portanto ele é eliminado, sendo formado o ácido carboxílico como produto final. Uma vez que a reação é realizada em solução ácida, NH_3 será protonado após sua saída do intermediário tetraédrico. Esse fato previne a ocorrência da reação reversa [56,57]. Abaixo segue o mecanismo da reação (Figura 24):

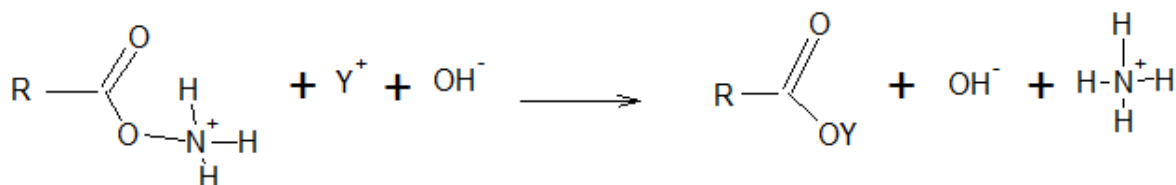
Figura 24 - Mecanismo para hidrólise de uma amida em meio ácido adaptado de [56, 57].



A hidrólise em meio básico produz o íon carboxilato. Como na solução existem cátions (Y^+) provenientes da base adicionada, em grande quantidade e, sendo eles mais eletropositivos que o cátion amônio (NH_4^+), o cátion Y^+ desloca

o íon amônio, formando um sal de ácido carboxílico, como na equação a seguir (Figura 25):

Figura 25 - Formação do sal de ácido carboxílico pela troca do amônio pelo cátion Y^+



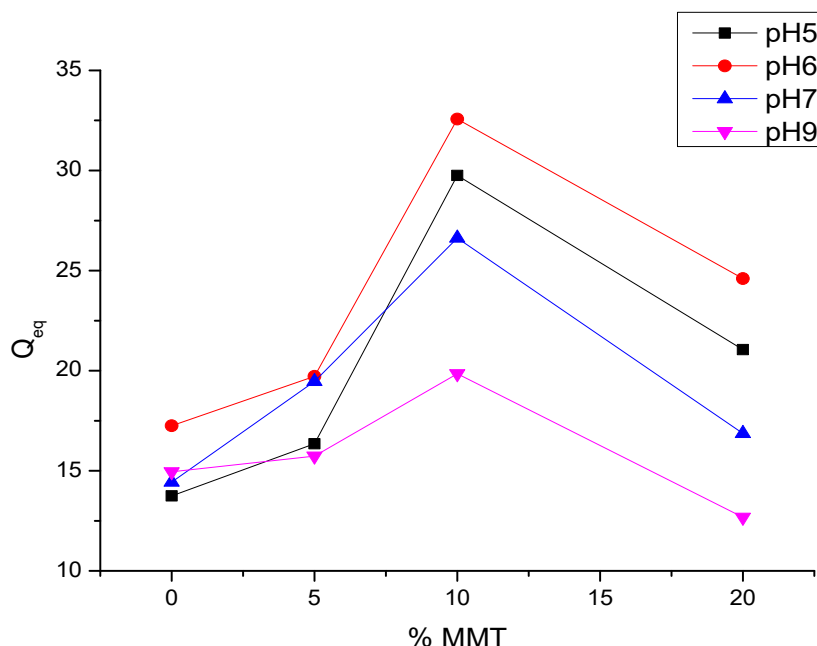
O cátion amônio livre na solução após ter sido deslocado pelo cátion Y^+ une-se aos ânions hidróxidos (OH^-) provenientes da base e forma o hidróxido de amônio (NH_4OH). Todavia, o hidróxido de amônio é uma substância bastante instável e, por isso, decompõe-se em amônia e água.

Em valores de pH 9, todos os grupos COOH foram convertidos em COO^- , e isso resultou em alta repulsão ânion-ânion e aumento na capacidade de dilatação [27, 55]. Embora a capacidade de dilatação tenha aumentado, o grau de intumescimento diminuiu, e isso ocorre quando se combinam dois fatores: o acúmulo de íons carboxílicos dentro da rede polimérica com a introdução de moléculas de água, causando o enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e grupos carboxílicos.

4.4 Grau de intumescimento em equilíbrio (Q_{eq}) para hidrogéis com diferentes concentrações de MMT

O efeito do teor de MMT na absorção de água foi investigado utilizando hidrogéis superabsorventes em diferentes valores de pH. Os resultados estão dispostos na Figura 26:

Figura 26 – Efeito do teor de MMT no grau de intumescimento em equilíbrio dos hidrogéis em diferentes valores de pH.



Como pode ser visto na Figura 27 após a introdução de MMT de 5% em peso a 10% em peso, o hidrogel exibiu um aumento no intumescimento de 45% em pH 5,0; 60% em pH 6,0; 27% em pH 7,0 e 20,7% em pH 9,0. Esse fenômeno pode ser atribuído à interação entre o MMT e o hidrogel. Em outras palavras, devido à estrutura cristalina especial do MMT com carga superficial negativa, altas forças repulsivas entre os grupos iônicos do hidrogel em meio básico resultaram em aumento da expansão da rede polimérica porém menor absorção de água [26, 32] quando comparado aos hidrogéis em pH ácido. A alta densidade

de carga negativa impede a inserção de moléculas de água nas cadeias poliméricas.

Por outro lado, após a introdução de 20% em peso de MMT, o inchaço do hidrogel superabsorvente diminuiu 29% em pH 5,0; 24,5% em pH 6,0; 36,7% em pH 7,0 e 36% em pH 9,0. A redução da absorção de água na presença de uma quantidade maior de MMT deve-se ao papel do MMT como agente reticulante físico. Quando a quantidade de MMT é baixa, é criada uma menor densidade de reticulação com menor conteúdo de MMT [26]. Os resultados são semelhantes aos demonstrados por Liang et al. [58] que relataram que quando a quantidade de argila (caulim) adicionada ao hidrogel sintetizado com poli(ácido acrílico-co-acrilamida) é maior que 18%, a absorção de água diminui devido ao aumento de pontos de reticulações, aumentando assim a densidade de reticulação, o que ocasiona a diminuição da elasticidade das cadeias do polímero.

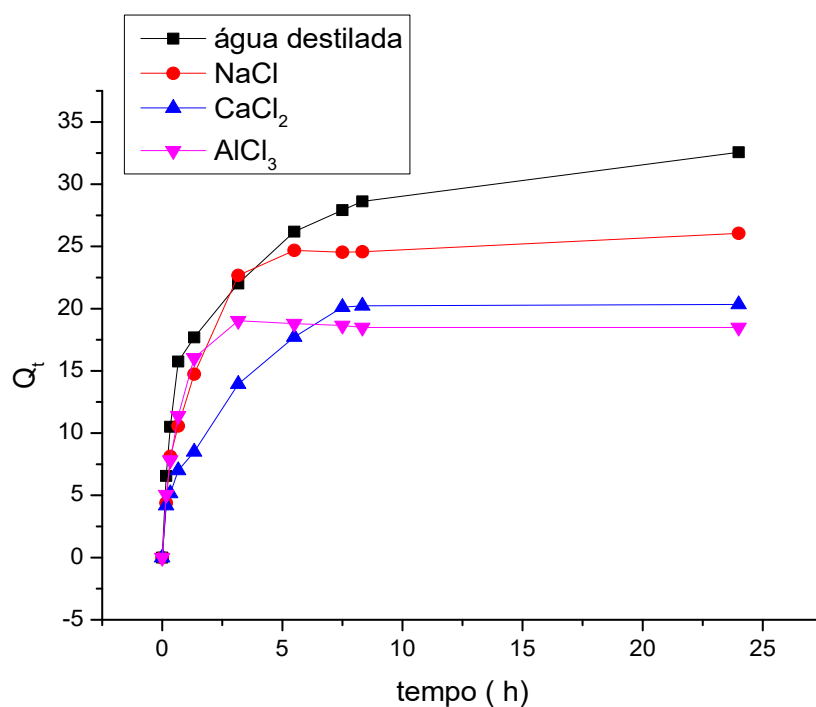
Além disso, proporcionalmente, a quantidade de grupos hidrofílicos diminui em compósitos sintetizados com maiores quantidades de argila (caulim) adicionada na matriz do hidrogel, o que também pode estar contribuindo para a diminuição da absorção de água pelos hidrogéis [58].

Segundo Rashidzadeh e Olad [36], com a adição de 20% de argila na matriz polimérica observou-se uma redução da absorção de água ao aumento de pontos de reticulações restringindo o movimento das cadeias poliméricas, desempenhando assim uma função de agente de reticulação físico.

4.5 Grau de intumescimento em diferentes soluções salinas.

A Figura 27 apresenta o grau de intumescimento em função do tempo para o hidrogel “C” em água destilada e em diferentes soluções salinas:

Figura 27 – Grau de intumescimento do hidrogel “C” em diferentes soluções salinas e em água destilada.

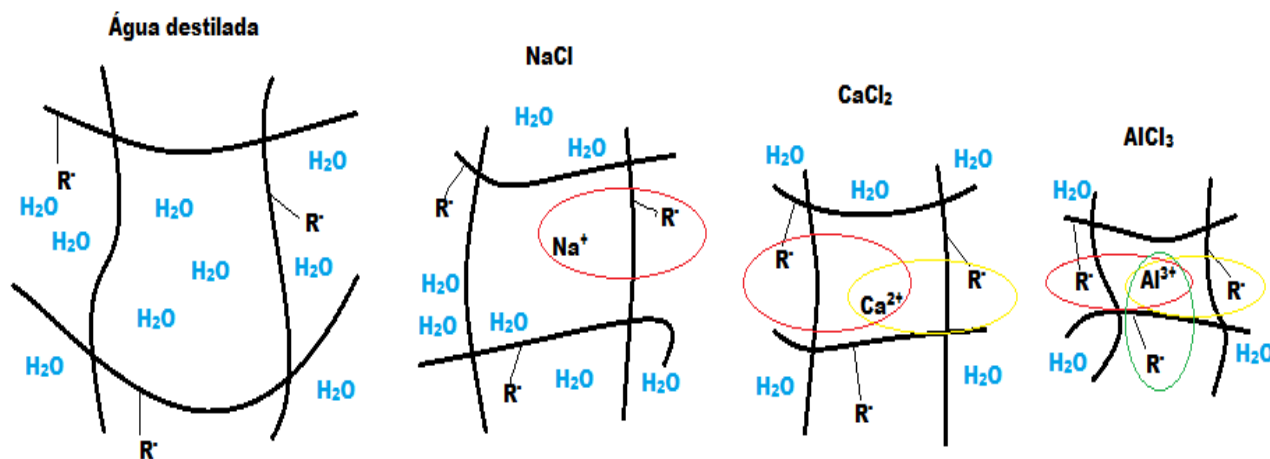


Observa-se que a absorção de água decresceu nas soluções salinas comparado a quantidade absorvida em água destilada. Tal redução foi mais intensa conforme aumentou-se a valência dos cátions livres na solução, seguindo a ordem $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. Esse comportamento ocorre devido à grande quantidade de cargas positivas provenientes dos íons presentes na solução. Esses íons, na forma de cátions (Al^{3+} , Ca^{2+} e Na^+), interagem intra e/ou intermoleculares com os grupamentos iônicos presentes na matriz do hidrogel, possibilitando a formação de pontos de interações físicas, reduzindo assim o fenômeno de expansão das cadeias poliméricas e consequentemente a absorção de água. Como dito, esse fenômeno é mais influenciado quanto maior

a valência do cátion presente na solução, o que explica a redução mais acentuada em cloreto de alumínio [59].

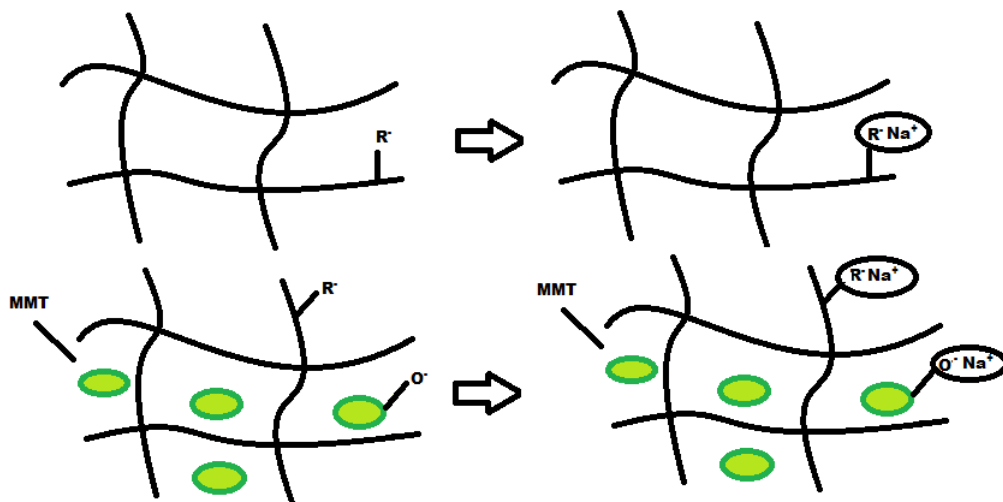
Outro fator que pode contribuir para a redução da absorção nas soluções salinas estudadas é a solubilidade dos sais. A 25 °C, os valores de solubilidade em água para as soluções de cloreto de alumínio, cloreto de cálcio e cloreto de sódio são 133 g/100mL, 74,5 g/100mL e 36 g/100mL, respectivamente [60-62]. O fato da solubilidade do cloreto de alumínio ser maior está relacionado ao tamanho dos cátions quando estão dispersos na solução, sendo os valores de 1,02, 1,00 e 0,53 Å, para os cátions de sódio, cálcio e alumínio, respectivamente. O tamanho dos cátions é importante, pois a probabilidade dos cátions Al^{3+} adentrar a matriz polimérica é maior, em virtude do seu tamanho e solubilidade, tendo, portanto, um efeito mais significativo, como mostrado na Figura 28:

Figura 28 - Representação da interação dos cátions de sódio, cálcio e alumínio com os radicais presentes na matriz dos hidrogéis.



A interação dos cátions (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) com as plaquetas de MMT, também pode ter contribuído para diminuição do grau de intumescimento dos hidrogéis. A formação de complexos iônicos (Na^+O^-) por exemplo (Figura 29), impede que moléculas de água presentes na solução adentrem os sítios iônicos outrora livres, diminuindo assim o grau de intumescimento dos hidrogéis [29, 36].

Figura 29 - Ilustração de uma possível interação entre os cátions de sódio (Na^+) da solução de intumescimento com grupos aniônicos da matriz polimérica e os grupos hidroxilas das plaquetas de MMT.



4.6 Estudo cinético

A capacidade de absorção de solutos, como fertilizantes, pelos hidrogéis está diretamente ligada à sua habilidade de absorção e retenção de grandes quantidades de água. Um hidrogel pode absorver de 20 % até valores superiores a 100 % de água em relação a sua massa seca. A difusão de fluídos no interior dessas matrizes poliméricas permite que hidrogéis sejam utilizados em sistemas de liberação lenta de fertilizantes [14, 16].

Quando um hidrogel seco é imerso em água, as primeiras moléculas de água que entram na rede tridimensional hidratam os grupos polares mais hidrofílicos. Essa primeira hidratação dá início ao intumescimento do hidrogel e expõe os grupos hidrofóbicos que interagem fracamente com as moléculas de água [64, 65].

Muitas matrizes poliméricas apresentam intumescimento de acordo com a cinética de 1ª ordem que, segundo o modelo, a taxa de intumescimento é controlada pela difusão e segue a Lei de Fick, que descreve a difusão do soluto em um meio no qual inicialmente não existe equilíbrio químico. Nesta situação estabelece-se um gradiente de concentração, produzindo um fluxo de moléculas que tendem a homogeneizar a solução e uniformizar a concentração [64, 65]. Assim, o intumescimento ocorre sem nenhuma limitação ao intumescimento subsequente.

Em cinética de 2ª ordem, a velocidade de intumescimento é diretamente proporcional a dois fatores: quantidade relativa de captação de água (Ca) ainda não realizada num tempo t e a área interna específica (A_{int}). O intumescimento progressivo expande o domínio amorfo e aumenta o estresse no domínio cristalino. O estresse no domínio cristalino oferece uma resistência à Ca subsequente, aumentando à medida que a Ca se torna mais intensa e diminuindo a taxa de captação. A A_{int} inclui todos os sítios que ainda não interagiram com água, mas que serão hidratados à medida que o intumescimento ocorre. Conforme Ca ocorre, a A_{int} diminui e, desta forma, diminui a taxa de captação [64, 65].

Todos os sistemas estudados, nas duas metodologias avaliadas, apresentaram intumescimento segundo cinética de 2ª ordem, uma vez que foi obtida linearidade de acordo com este modelo (Figuras 30 e 31):

Figura 30 - Perfil cinético dos hidrogéis em diferentes valores de pH adotando uma cinética de 1ª ordem.

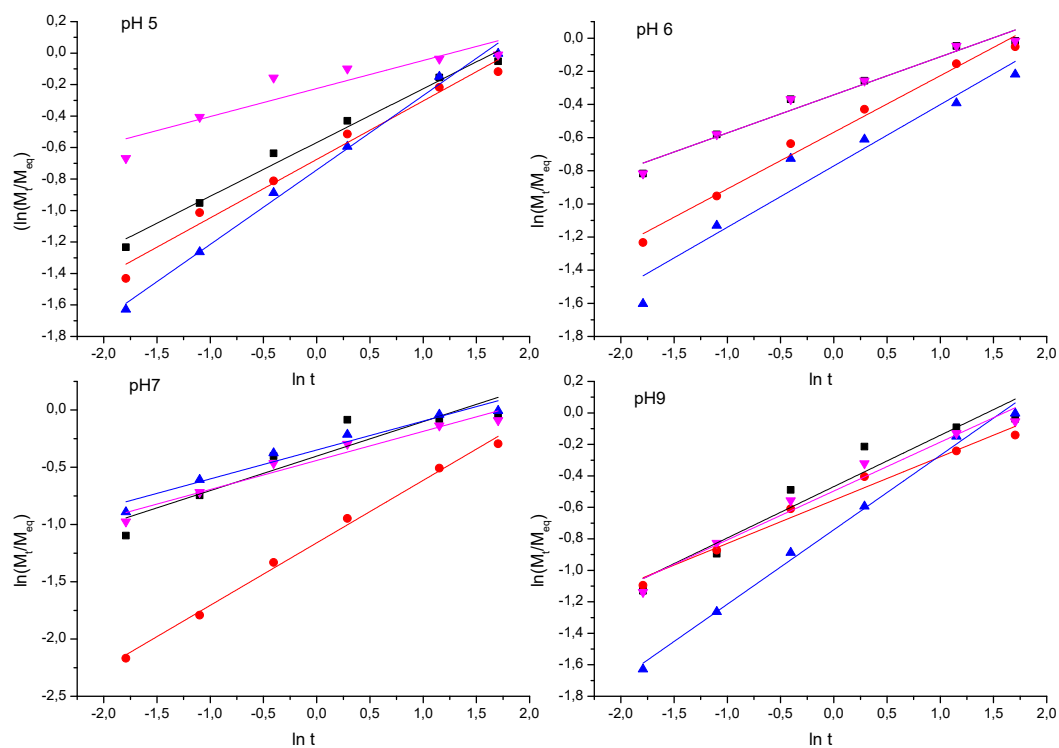
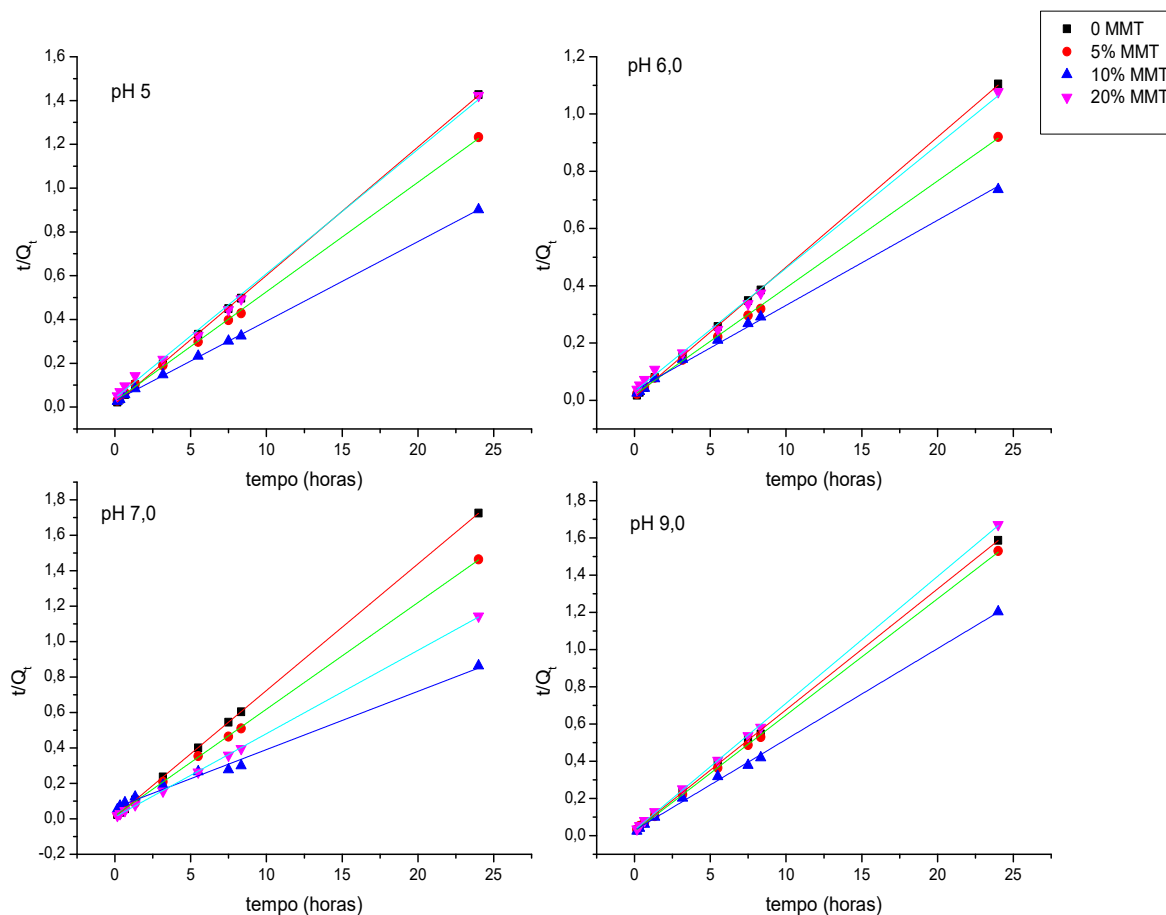


Figura 31 - Perfil cinético dos hidrogéis em diferentes valores de pH adotando uma cinética de 2ª ordem.



Os coeficientes de correlação linear obtidos para os modelos de 1ª e 2ª ordem para as duas metodologias estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Valores de coeficiente de correlação linear para cinética de 1ª e 2ª ordens.

		R²	
		1ª ordem	2ª ordem
Condições	MMT(%)		
	0	0,9933	0,9998
5	5	0,9908	0,9995
	10	0,9974	0,9995
	20	0,9226	0,9976
	0	0,9852	0,9998
6	5	0,9933	0,9995
	10	0,9687	0,9966
Diferentes valores de pH	20	0,9852	0,9976
	0	0,9335	0,9999
7	5	0,9976	0,9998
	10	0,9779	0,9904
	15	0,9794	0,9998
	0	0,9675	0,9995
9	5	0,9899	0,9998
	10	0,9974	0,9984
	20	0,9846	0,9998
Diferentes soluções	água destilada	0,9687	0,9967
	NaCl	0,9851	0,9993
	CaCl₂	0,9945	0,9945
	AlCl₃	0,9585	0,9992

Após analisar os resultados, verificou-se que o comportamento segue uma cinética de difusão de 2ª ordem, haja vista que todos os casos têm excelentes valores de coeficientes de determinação. Assim sendo, a taxa de intumescimento inicial do hidrogel principalmente relacionada à diferença de pressão osmótica entre a rede de polímeros e o meio de imersão, seguida da taxa de relaxamento dos segmentos de cadeia na rede [66, 67].

A partir da equação cinética de 2ª ordem pode-se obter os valores da capacidade máxima e velocidade inicial de intumescimento. Os valores da capacidade máxima (g/g) e velocidade inicial (h.g/g) de intumescimento estão representados na Tabela 5:

Tabela 5 – Valores de Q_{∞} (valor teórico em equilíbrio (g/g)) e K_{is} (constante da taxa de intumescimento inicial (g / g h)).

		Q_{∞}	K_{is}
Condições	MMT(%)		
5	0	17,04	0,01427
	5	19,99	0,02655
	10	27,49	0,02829
	20	17,59	0,02097
6	0	22,02	0,01105
	5	26,79	0,01981
	10	33,63	0,03437
	20	23,23	0,03104
Diferentes valores de pH			
7	0	13,99	0,009790
	5	16,62	0,01728
	10	30,42	0,02611
	15	21,27	0,01050
9	0	15,39	0,02694
	5	15,99	0,02237
	10	20,48	0,02874
	20	14,66	0,02966
Diferentes soluções	água destilada	32,60	0,05237
	NaCl	27,05	0,03062
	CaCl ₂	21,61	0,02540
	AlCl ₃	18,81	0,01283

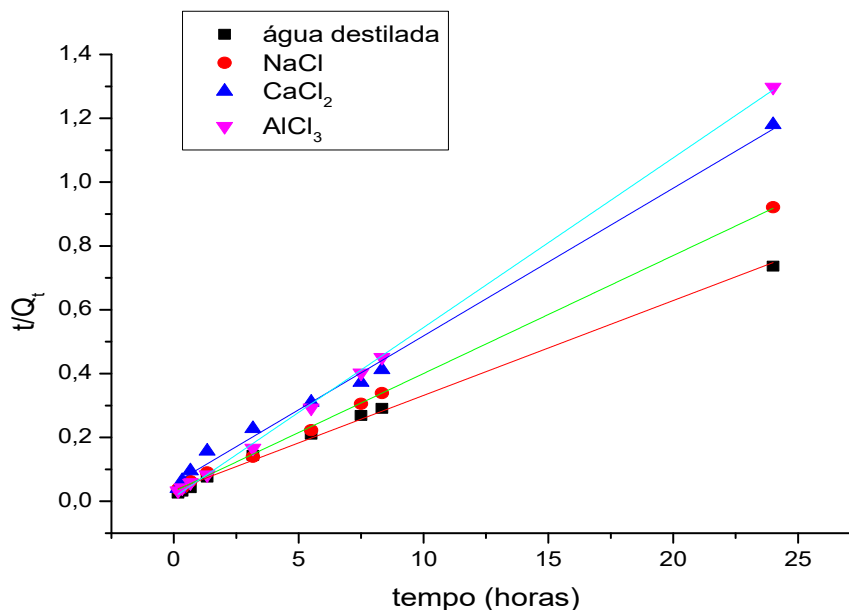
Observa-se que a capacidade máxima de intumescimento aumentou com a concentração de MMT até 10%, seguida de uma queda à 20% de MMT para

todos os hidrogéis testados. É sabido que altas quantidades de MMT podem aumentar a reticulação dos hidrogéis, reduzindo assim a capacidade de intumescimento [26, 32].

A constante de inchamento (K_{is}) apresenta valores maiores, em todos os valores de pH para o hidrogel “C”, indicando que o mesmo, inicia o processo de inchamento antes dos demais. O valor teórico de equilíbrio (Q_{∞}) também é maior, em todos os diferentes valores de pH para o hidrogel “C”, inferindo que o mesmo absorve uma maior quantidade de líquido em relação aos demais [66, 67].

Comparando-se as diferentes soluções (NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$) com água destilada (Figura 32), verificou-se que a existência de íons adicionais pode levar a uma taxa e capacidade de inchamento menores.

Figura 32 – Perfil cinético do hidrogel “C” em diferentes soluções.



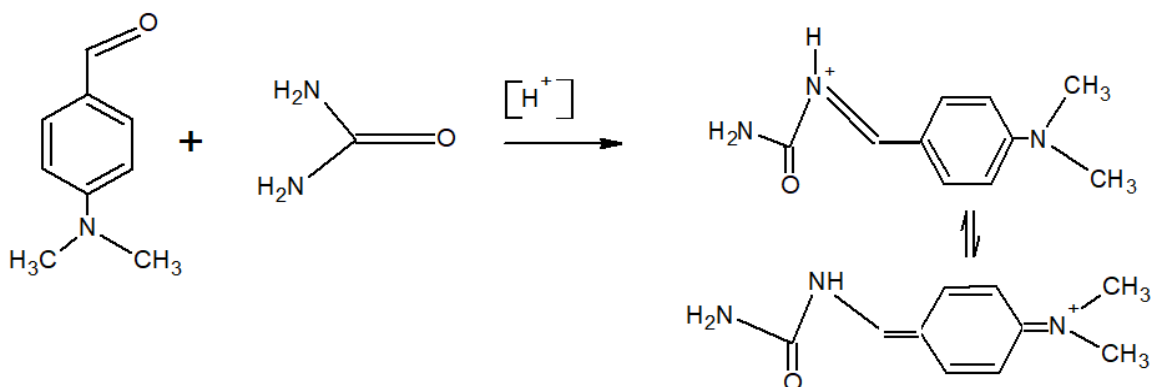
A diferença nos valores de K_{is} em água destilada e nas três soluções salinas pode refletir a complexação entre cátions multivalentes e os grupos iônicos, bem como a diferença de pressão osmótica entre as redes poliméricas e o meio de imersão [66, 67].

4.7 Comportamento de liberação de nitrogênio.

Uma das principais aplicações dos hidrogéis estudados e objeto deste estudo, é a de liberação lenta de fertilizantes com o intuito de reduzir a perda destes por lixiviação, escoamento, degradação e imobilização do solo, fornecendo à planta o máximo possível do nutriente contido no hidrogel [10].

Na Figura 33, têm-se a reação entre a ureia e o 4-(dimetilamino)benzaldeído que gerou uma base de Schiff de cor amarela com absorção no comprimento de onda de 421 nm [37, 68].

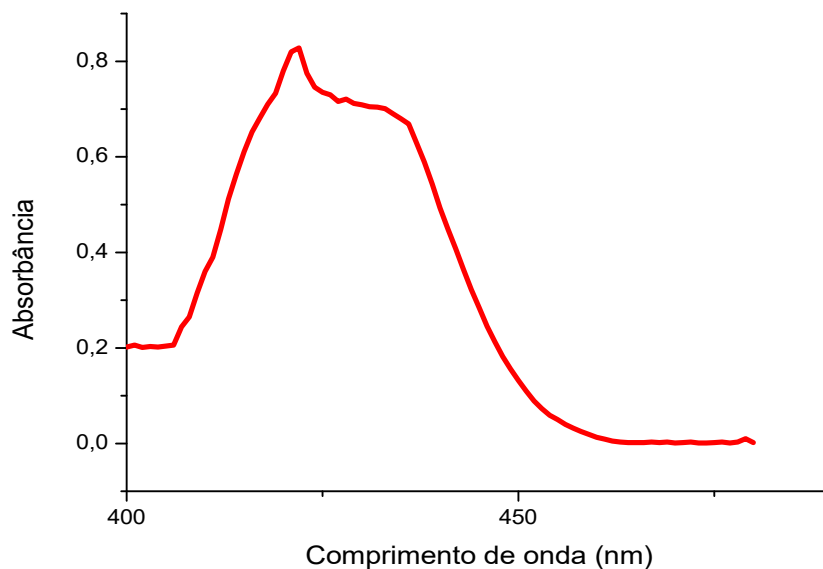
Figura 33 - Reação colorimétrica entre ureia e 4-(dimetilamino)benzaldeído.



Fonte: KNORST (1997) [37]

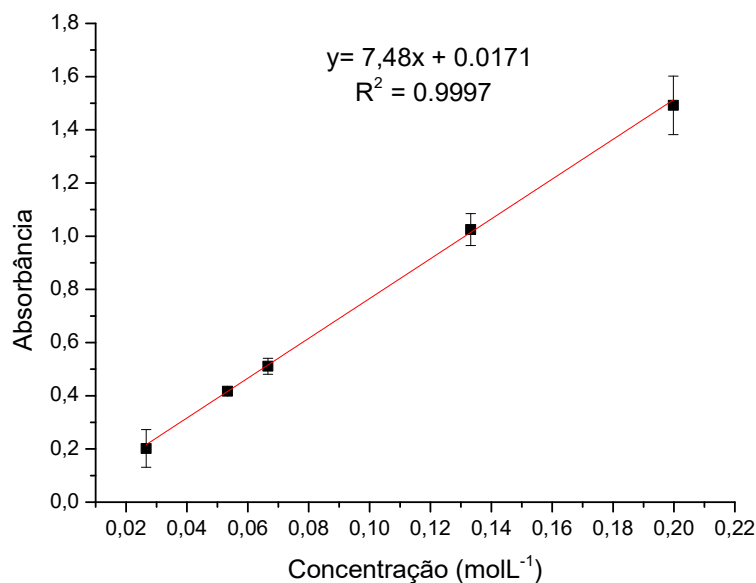
O espectro UV-Vis obtido para o complexo formado na faixa de 400-480 nm [37] é apresentado na Figura 34, onde observa-se que o complexo obteve absorção máxima no comprimento de onda de 422 nm.

Figura 34 - Espectro eletrônico na região do visível do composto formado entre a ureia e 4- (dimetilamino)benzaldeído, no intervalo de 390-480 nm em solução de ureia (2,0 mol L⁻¹).



Para determinação da concentração de ureia e avaliação da linearidade do método, foi construída uma curva de calibração. Esta representa uma faixa linear que relaciona a resposta ou sinal com a concentração do analito [68]. A Figura 35, mostra o gráfico da curva com o respectivo coeficiente de determinação (R^2) e equação da reta.

Figura 35 - Curva analítica obtida da determinação de ureia em espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 422 nm.

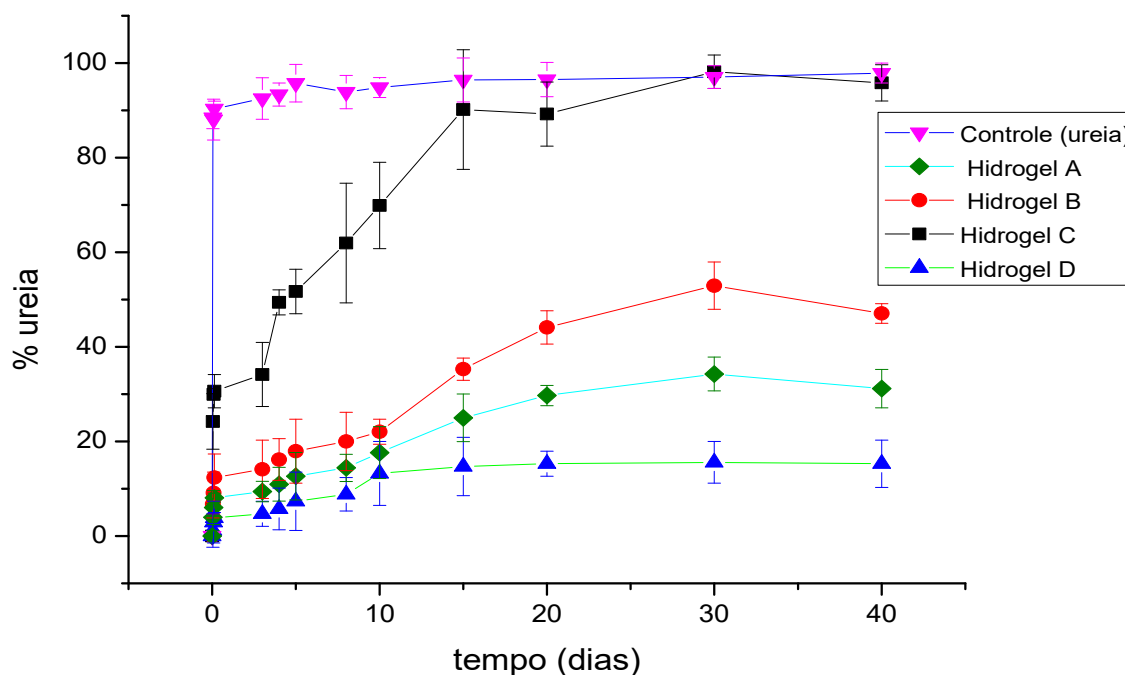


Na Figura 35, verifica-se que o coeficiente de determinação (R^2) foi 0,9997. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [69] na Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003, recomenda-se que esse coeficiente seja igual a 0,99, enquanto o Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO) [70], admite valores acima de 0,90.

Assim, pode-se inferir que a curva de calibração apresentou boa resposta linear, uma vez que obteve um coeficiente de determinação superior aos exigidos pelos principais órgãos vigentes, evidenciando que o método proposto é eficiente para determinação de ureia em água.

A Figura 36 apresenta a dessorção de uréia em o meio aquoso *versus* o tempo:

Figura 36 - Perfil de liberação de ureia em meio aquoso.

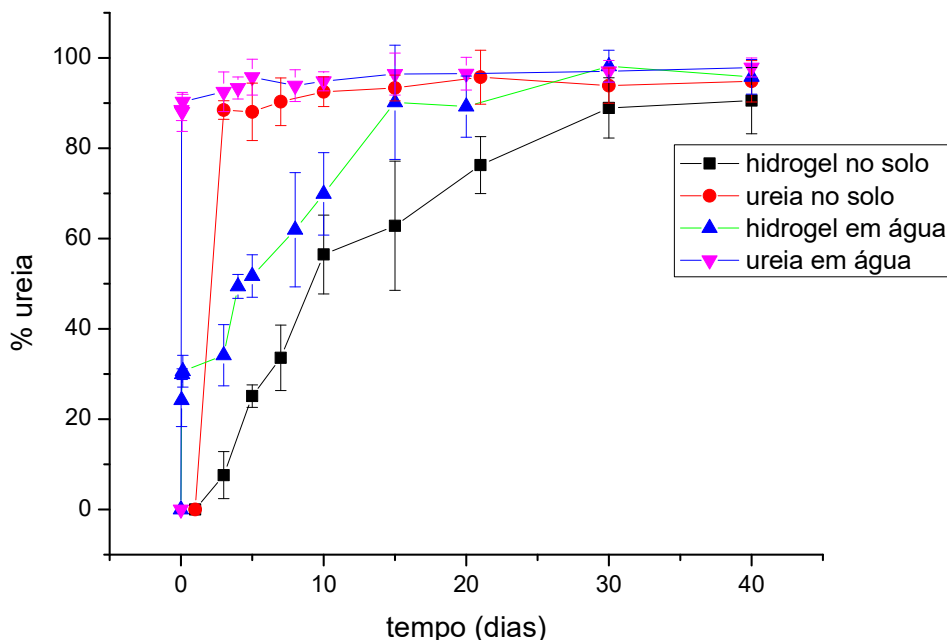


Após as primeiras 24 h, cerca de 90% de nutrientes (nitrogênio) foram liberados dos grânulos de ureia pura, enquanto que os hidrogéis não liberaram quantidade alguma de ureia. A liberação de ureia dos hidrogéis, iniciou-se no terceiro dia de experimento. Verificou-se que o hidrogel “C” apresentou 52%, 70%, 89% e 98% de liberação de ureia em 5, 10, 20 e 30 dias, respectivamente. A taxa de liberação foi gradual indicando um perfil característico de liberação lenta [65].

Os demais hidrogéis não apresentaram um perfil de liberação desejável, indicando que a maior parte da ureia ficou retida no interior dos mesmos.

Com base nesses resultados, foram realizados testes de liberação também em solo (apenas para o hidrogel C) juntamente com o teste em água para fins comparativos (Figura 37):

Figura 37 - Perfil de liberação de ureia em meio aquoso e em solo para o hidrogel C.



No solo, cerca de 90% do nitrogênio foi liberado do controle, ou seja, dos grânulos de ureia após 3 dias de incubação. O hidrogel apresentou liberação de nitrogênio bem inferior (7,6%) durante o mesmo período. Aos 5 dias de incubação, cerca de 100% do nitrogênio foi liberado dos grânulos de ureia. No caso do hidrogel, 25%, 57%, 75% e 89% de ureia foram liberadas em 5, 10, 20 e 30 dias, respectivamente, valores menores quando comparados ao do teste de liberação feito em água (52%, 70%, 89% e 98%), mostrando que em solo o perfil de liberação lenta foi mantido.

Bortolin et al. [26] sintetizaram um hidrogel contendo poliacrilamida, metil celulose e montmorilonita e, embora tenham conseguido obter uma liberação lenta de ureia, o máximo de ureia liberado foi alcançado em 10 dias, período bastante inferior quando comparado ao presente estudo.

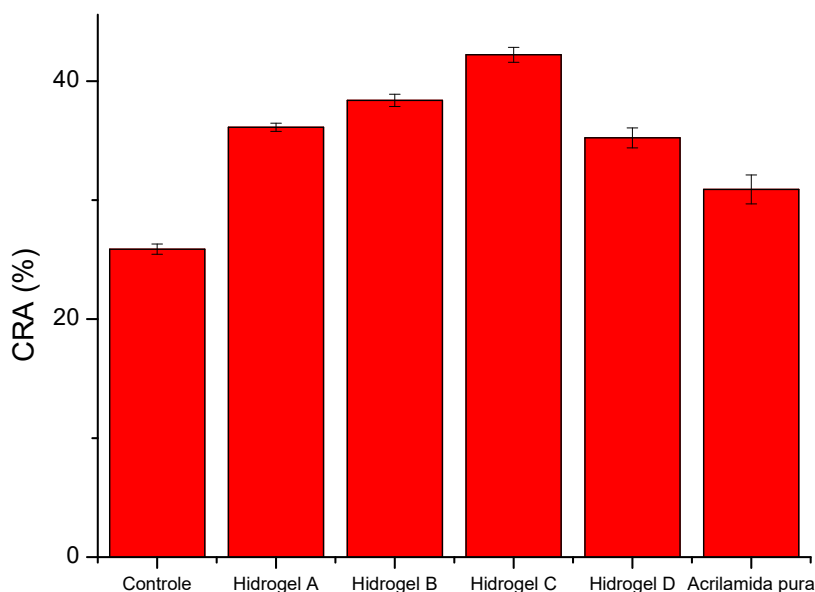
Kenawy et al. [71] sintetizaram um hidrogel superabsorvente contendo carboximetilcelulose, acrilamida e montmorilonita e, em relação à liberação de

ureia, alcançou um máximo em 16 dias, apresentando um perfil de liberação não tão lento quando comparado ao perfil do material aqui apresentado.

4.8 Capacidade de retenção de água e liberação de água no solo.

A capacidade de retenção de água avaliando diferentes hidrogéis foi investigada (Figura 38):

Figura 38 - Porcentagem da capacidade de retenção de água dos diferentes hidrogéis analisados, solo (controle) e acrilamida pura.



Os resultados mostraram que os hidrogéis, de maneira geral, obtiveram maior capacidade de retenção de água quando comparados ao controle e à acrilamida pura. Após 24h de incubação, as capacidades de retenção de água (%) em solo foram de 25,8; 36,1; 38,4; 42,2; 35,2; 30,9% da amostra controle (sem hidrogel) e solo com hidrogel A, B, C, D e acrilamida pura. De acordo com os resultados, o hidrogel C possui maior capacidade de absorção de água. Os

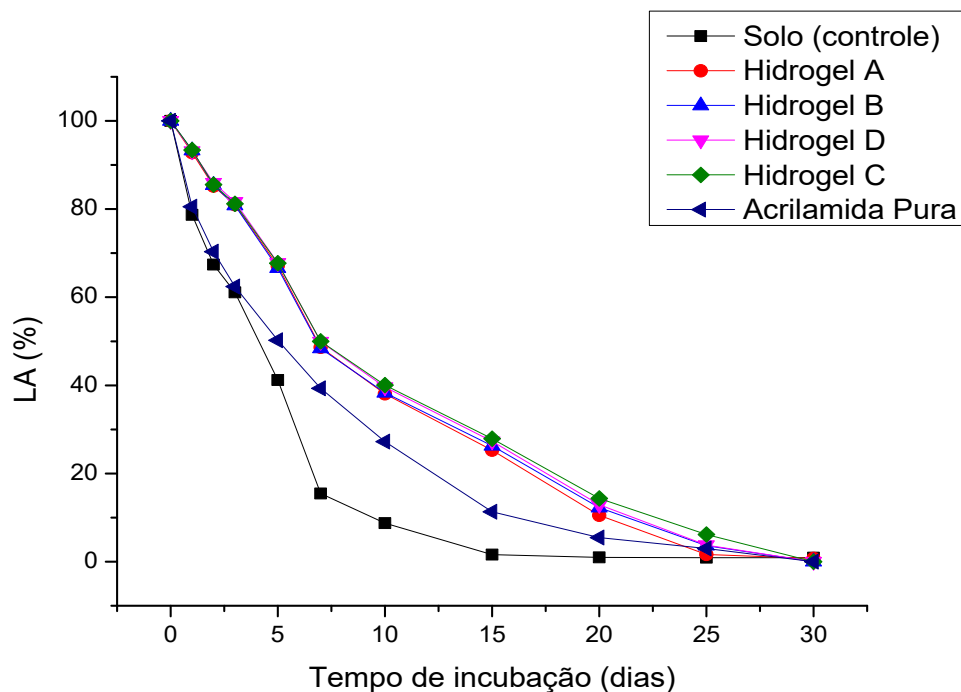
resultados são justificados considerando a estrutura dos hidrogéis: a presença de grupos amida (COONH_2) e grupos ésteres (RCOOR) contidos nos hidrogéis permitem a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os sítios hidrofílicos da poliacrilamida quando o hidrogel é posto em contato com a água. Quando o intumescimento do hidrogel atinge o equilíbrio, a interação da água com a poliacrilamida ocorre de três formas: (a) moléculas de água fortemente ligadas aos sítios específicos, as quais comportam-se como parte da cadeia; (b) moléculas de água fracamente ligada aos sítios hidrofílicos e/ou preferencialmente estruturadas em torno da rede polimérica; (c) moléculas de água que se comportam como “bulk-like” ou água livre [16, 58, 72].

Outro fator bastante importante é a presença de MMT nos hidrogéis. Por ser um argilomineral com alta capacidade hidrotentora, fenômeno este chamado de inchamento interlamelar, a mesma potencializa a absorção de água dos hidrogéis sintetizados e retarda a liberação desta [29, 30].

A atuação desses polímeros na agricultura tem contribuído para aumentar a capacidade de retenção de água, melhorar as propriedades do solo e reduzir lixiviação de nutrientes, permitindo a utilização mais efetiva dos recursos solo e água, contribuindo para melhorar o desenvolvimento e rendimento das culturas, atuando na redução do tempo de germinação, diminuição de mortalidade de plantas e melhor desenvolvimento do sistema radicular [10, 17, 18].

Além da capacidade de retenção de água, uma outra importante característica dos hidrogéis superabsorventes utilizados como condicionadores de solo ou com potencial para esse fim, é a capacidade de liberação de água. Assim como no processo de intumescimento, a liberação de água de hidrogéis também pode ser função de vários fatores externos e/ou intrínsecos ao material. A partir dos dados obtidos foi possível construir curvas de secagem em função do tempo para toda a série de hidrogéis intumescidos em água. A Figura 39 ilustra os resultados obtidos:

Figura 39 - Porcentagem da capacidade de liberação de água dos diferentes hidrogéis analisados, solo (controle) e acrilamida pura.



Nota-se que o controle (composto apenas pelo solo encharcado) teve a perda total da água absorvida no decorrer de aproximadamente 12 dias. Os hidrogéis por sua vez, tiveram o comportamento bastante semelhantes entre si e apresentaram um potencial de retenção de água duas vezes maior quando comparados ao controle. A acrilamida pura, embora tenha retido água por um tempo superior ao controle, não respondeu tal qual os hidrogéis.

A disponibilidade hídrica tem sido considerada o fator climático de maior efeito sobre a produtividade agrícola, uma vez que lavouras cultivadas sob estresse apresentam redução na germinação e vigor das sementes e das plântulas recém-emergidas. O estresse hídrico provoca alterações como a redução do potencial hídrico foliar, o fechamento estomático, a diminuição da taxa fotossintética, a redução da sua parte aérea, a aceleração da senescência, abscisão das folhas, dentre outras. Na fase vegetativa, reduz o crescimento da planta, diminuindo a área foliar e o rendimento dos grãos, podendo em muitos casos causar a morte da planta [73].

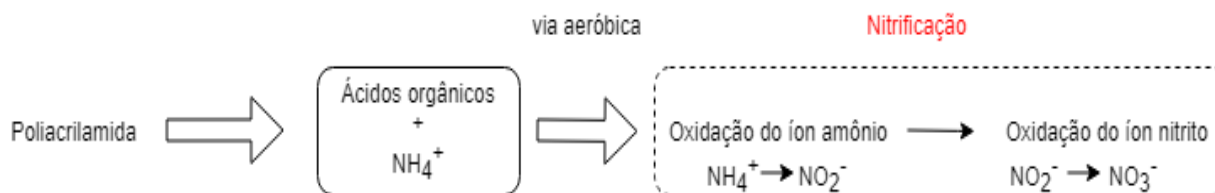
Desta forma, a busca por novas técnicas e ou práticas culturais que possam minimizar os efeitos do estresse hídrico nas plantas, é de fundamental importância, afim de reduzir perdas das lavouras de soja e adequar a escassez dos recursos hídricos.

Em áreas áridas por exemplo, o uso desses hidrogéis em solo arenoso (meio macroporoso), com o intuito de aumentar a retenção de água parece ser um dos meios mais significativos para melhorar a qualidade das plantas. Os hidrogéis superabsorventes podem, por assim dizer, ser considerados "reservatórios de água em miniatura" no solo, além do fato dos hidrogéis também atuarem como um sistema de liberação lenta de nutrientes, retardando sua dissolução e permitindo à planta se utilizar desses, resultando em melhor crescimento e taxas de desempenho [10, 21].

4.9 Teste de degradação dos hidrogéis em solo

De acordo com Joshi et al. [74], a biodegradação aeróbica da PAM e seus derivados são iniciados pela enzima amidase, sendo degradadas parcial ou totalmente por uma matriz de diferentes enzimas. O principal produto intermediário proveniente da degradação da PAM são ácidos orgânicos, com baixo peso molecular e íon amônio, tal qual a ilustração abaixo (Figura 40):

Figura 40 – Esquema de biodegradação aeróbica da poliacrilamida e seus derivados (adaptado de [74]).



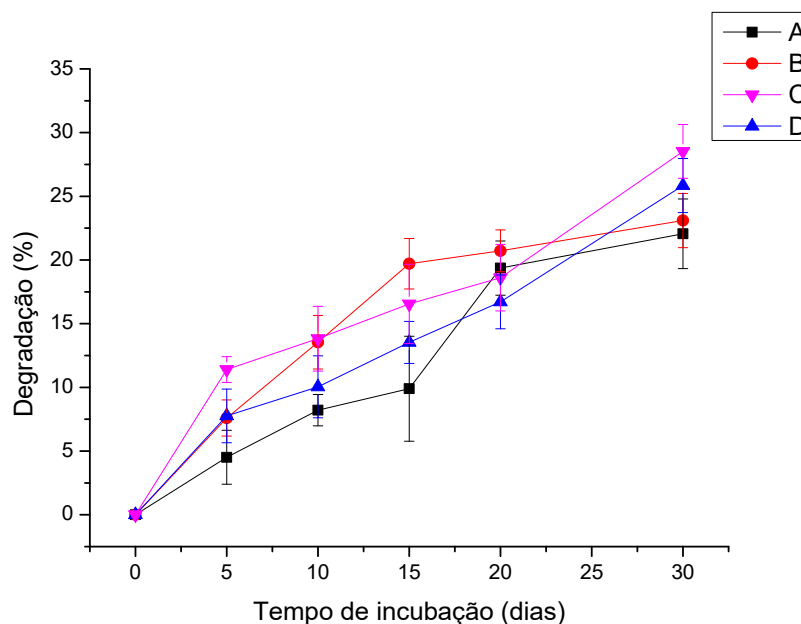
A rota metabólica com todas as etapas de transformação do PAM ao longo de sua degradação ainda não é perfeitamente compreendida.

Pesquisadores identificaram as bactérias do gênero *Pseudomonas* spp. como sendo capazes de degradar a PAM, produzindo ácido acrílico e amônio por meio da ação da enzima amidase [75].

Outro estudo sobre a degradação da PAM demonstrou que duas bactérias encontradas no solo, *Enterobacter agglomerans* e *Azomonas macrocytogenes*, degradam a PAM após 27 horas de incubação e consomem, aproximadamente, 20% do carbono orgânico total (COT) do meio inicial [76]. Sendo assim, tanto a PAM tem como produto de suas degradações o amônio, que ajudaria no aumento da fertilidade do solo e serviria para a nutrição de plantas, além de ácidos orgânicos que podem ser metabolizados por microorganismos.

Os resultados do teste de degradação em solo mostraram que as taxas de degradação dos hidrogéis A, B, C e D, após 30 dias foram de 22,0; 23,0; 26,5 e 26,0 % em peso, respectivamente (Figura 41). Como a fração degradada gera nitrogênio nas formas absorvíveis pela planta, pode-se inferir que o hidrogel degradado fornece ao solo e/ou a planta nutriente além daquele já inserido no hidrogel.

Figura 41 – Teste de degradação em solo dos hidrogéis estudados.



As amostras contendo MMT em sua composição apresentaram maiores taxas de degradação, confirmando que a presença de MMT na rede polimérica pode facilitar o processo.

A maior absorção de água possivelmente levou à promoção da entrada de microrganismos do solo na matriz do hidrogel [6]. Neste caso, a MMT formou as estruturas porosas com canais interligados na rede polimérica do hidrogel, que favoreceram a entrada de microrganismos e consequente degradação do material. Como descrito em experimentos anteriores, existe um limite de absorção de água e aumento da quantidade de MMT nos hidrogéis e, após esse

limite (superior a 10% de MMT), a absorção de água é diminuída (devido à ação reticulante da MMT) dificultando a entrada de microorganismos do solo na matriz polimérica [26, 31, 36].

4.10 Teste de lixiviação

A porcentagem de NH_4^+ lixiviada após as percolações, em relação ao N total aplicado, foram baixas, com valores abaixo dos 15% (tabela 6).

Tabela 6 - Porcentagem de amônio e nitrato mais nitrito após as 5 percolações do lixiviado e total.

Tratamento	Lixiviado (%)		Total
	NH_4^+	NO_3^-	
Ureia	28,5	52,3	80,9
Hidrogel_A	9,8	29,5	39,3
Hidrogel_B	8,2	35,6	43,8
hidrogel_C	7,0	27,3	34,3
Hidrogel_D	10,6	36,2	46,8

Embora a principal perda de nitrogênio a partir da amônia ocorra por volatilização, podem também ocorrer perdas de amônio por lixiviação. O amônio se encontra principalmente ligado nas cargas elétricas negativas do solo, resultando em baixa concentração na solução. Em solos aerados, praticamente todo o NH_4^+ é convertido a NO_3^- em até 40 dias. Devido aos solos possuírem cargas predominantes negativas e a nitrificação ser rápida, normalmente existe pouca lixiviação de amônio. [77]

Para nitrato, entretanto, as porcentagens médias lixiviadas foram, para os hidrogéis, respectivamente, de 29,5; 35,6; 27,3 e 36,2% do total de N aplicado. A forma nítrica de N mineral na solução lixiviada é maior que a amoniacal devido

à transformação de NH_4^+ em NO_3^- e ao fato do nitrato estar todo na solução em solos com predomínio de cargas negativas, ficando suscetível à lixiviação. [78, 79]

No geral, os hidrogéis apresentaram baixa porcentagem de recuperação do N aplicado quando comparados ao tratamento com ureia, indicando que os hidrogéis foram eficientes na redução das perdas por lixiviação de nitrogênio. Além disso, a baixa perda por lixiviação influenciou na diminuição dos danos ambientais decorrentes da contaminação de águas subterrâneas e superficiais por altas concentrações de nitrato. Chowdary *et al.* [79] relataram que em áreas exploradas com agricultura irrigada as concentrações de nitrato nas águas subterrâneas, algumas vezes excedem 200 mg L^{-1} , bem acima do limite estabelecido pela legislação brasileira, podendo causar sérios danos à saúde dos seres humanos.

4.11 Hidrogéis aplicados à cultura da alface

A Tabela 7 mostra os dados do plantio de alface:

Tabela 7 - Média da quantidade de folhas (MQF), média da altura da planta (MHP), média da raiz úmida (MRU), média da raiz seca (MRS), média da parte aérea úmida (MPAU) e média da parte aérea seca (MPAS) em cultivares de alface e seus tratamentos.

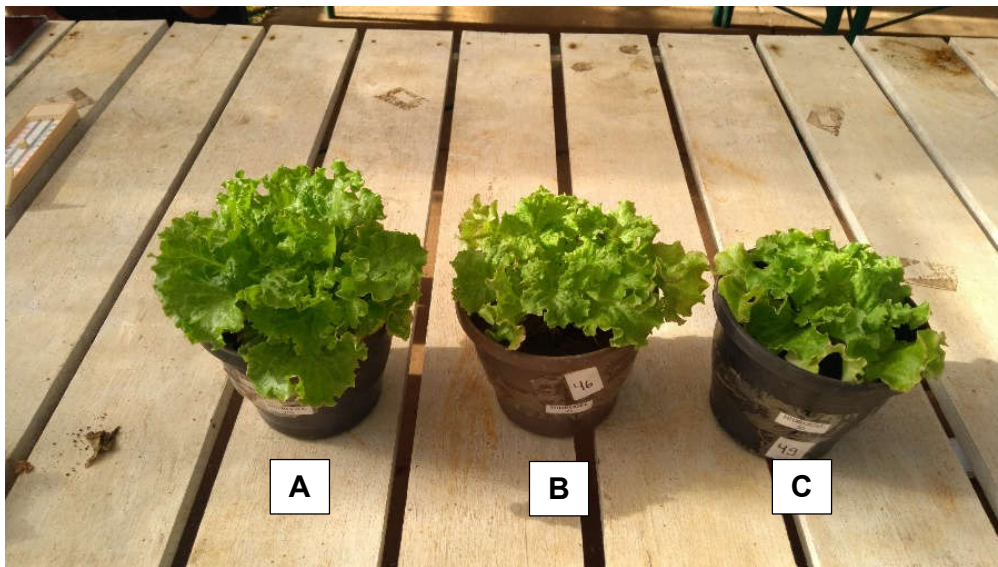
	<i>Tratamentos</i>					
	<i>Testemunha</i>	<i>Controle 1</i>	<i>Controle 2</i>	<i>Hidrogel X</i>	<i>Hidrogel Y</i>	<i>Hidrogel Z</i>
<i>Analisados</i>						
<i>Quantidade de folhas</i>	3,75 ^a ± 0,50	9,25 ^b ± 2,36	11,5 ^b ± 0,58	11,5 ^b ± 1,91	12,0 ^b ± 0,82	16,5 ^c ± 1,29
<i>Altura da planta</i>	3,38 ^a ± 0,82	12,5 ^b ± 0,79	12,5 ^b ± 0,87	10,8 ^b ± 0,89	12,63 ^b ± 0,65	18,00 ^c ± 1,58
<i>Raiz úmida (cm)</i>	9,5 ^a ± 2,65	18,2 ^b ± 4,7	18,2 ^b ± 1,70	23,6 ^c ± 2,28	22 ^c ± 5,22	28,7 ^c ± 2,98
<i>Raiz úmida (g)</i>	0,987 ^a ± 0,145	2,15 ^a ± 0,921	1,92 ^a ± 0,275	4,26 ^b ± 0,793	4,09 ^b ± 0,972	5,01 ^b ± 1,01
<i>Raiz seca (g)</i>	0,188 ^a ± 0,032	0,359 ^b ± 0,303	0,278 ^b ± 0,055	0,499 ^c ± 0,051	0,483 ^c ± 0,12	0,461 ^c ± 0,026
<i>Parte aérea úmida (g)</i>	1,72 ^a ± 0,29	16,3 ^b ± 4,62	15,79 ^b ± 1,63	13,84 ^b ± 1,16	21,6 ^c ± 3,06	29,23 ^d ± 2,59
<i>Parte aérea seca (g)</i>	0,293 ^a ± 0,10	1,53 ^b ± 0,56	1,42 ^b ± 0,20	1,70 ^b ± 0,20	1,77 ^{bc} ± 0,37	2,36 ^c ± 0,39

* Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que o número de total de folhas para o tratamento com hidrogel Z (100% da dose) apresentou uma diferença estatística em relação aos demais tratamentos e, a ocorrência disso se dá devido o hidrogel, como polímero hidroretentor, ter a capacidade de armazenar água inúmeras vezes maior que seu peso, e liberar aos poucos no solo, permitindo assim, uma disponibilidade hídrica para planta, mesmo nos períodos de escassez. Embora as dosagens dos hidrogéis X e Y fossem menores que as dos controles 1 e 2, o fator hidroretentor ajudou no desenvolvimento da planta e, para o hidrogel Z, que contém maior massa em

relação aos demais hidrogéis os resultados apresentam uma diferença visual bastante expressiva (Figura 42).

Figura 42 - Plantas de alface no dia da colheita, demonstrando diferenças visuais em função dos tratamentos aplicados. Hidrogel Z (A); Hidrogel Y (B) e Hidrogel X (C).



Fonte: Autoria própria

O estresse ocasionado pela deficiência hídrica em diversas espécies vegetais, entre essas a alface, afeta diretamente o metabolismo da planta, principalmente a parte fisiológica, que por sua vez, interfere na emissão de novas folhas, como forma de redução de energia na produção de fitomassa e minimizar os processos de evapotranspiração, conservando assim mais água no tecido vegetal [79].

Fernandes et al. [80] observaram na produção de mudas de maracujá, que o aumento da dosagem do hidrogel no solo, promoveu um maior número de folhas na muda, quando comparado ao tratamento sem hidrogel. Os autores, atribuíram esse feito, a maior umidade do solo proporcionada pelo hidrogel, fornecendo assim, uma maior disponibilidade de água para a planta.

Outro fator bastante importante está na liberação de nitrogênio ao solo. Entre os fertilizantes, o nitrogênio passa a ser o elemento limitante, pois a planta é composta basicamente por folhas. A alface é a hortaliça que apresenta teores mais elevados de nitrogênio. A deficiência deste elemento retarda o crescimento, prejudica a formação da cabeça e eleva a clorose das folhas mais velhas. Entretanto, a aplicação em demasia reduz a produção, a formação de cabeça e eleva a senescência das folhas, o que prejudica a formação do produto comercial [81].

Sabe-se que a aplicação direta de ureia ao solo causa uma elevação do pH na região do grânulo do fertilizante no momento da hidrólise. Esse aumento no pH faz com que ocorram elevadas perdas de nitrogênio por volatilização na forma de amônia. Essas perdas por volatilização contribuem para diminuição da eficiência dos fertilizantes nitrogenados, que podem atingir valores de até 35% do total de nitrogênio que é aplicado [5, 6].

Como no caso dos hidrogéis, o nutriente encontra-se preso à superfície e em seu interior, a perda deste é dificultada e como sua liberação é lenta, o mesmo está melhor e mais disponível no solo para que a planta se utilize dele. Juntando os dois fatores supracitados, a maior disponibilidade de água e de nutrientes favorecem o crescimento da planta [14-16].

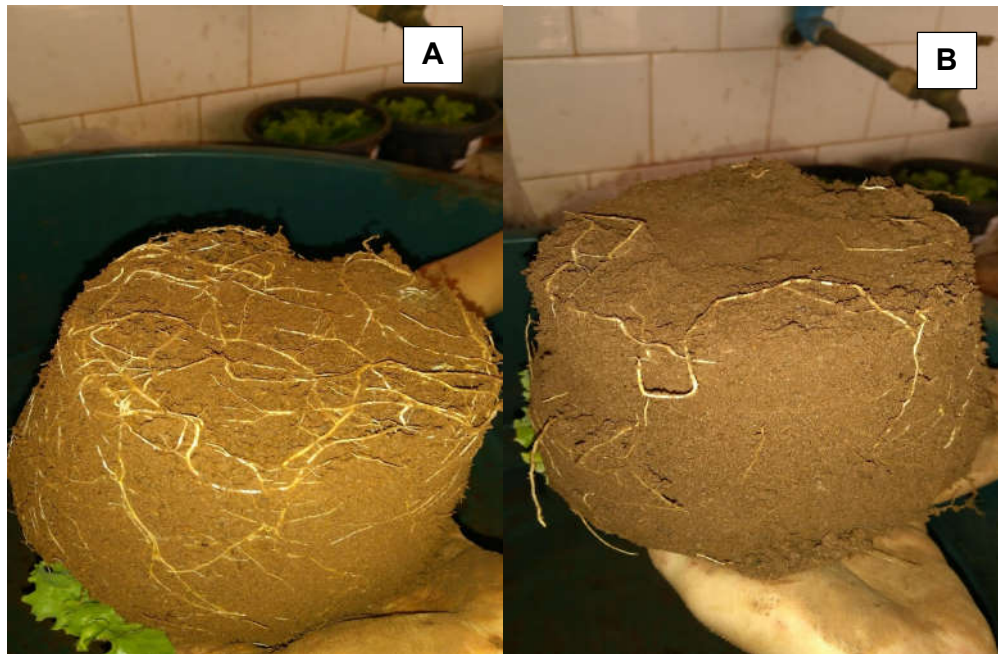
Para a altura da planta, os resultados são semelhantes às análises de número de folhas por planta. Pode-se inferir perante a isso, que a disponibilização de nutrientes, aliado à disponibilidade hídrica, favoreceu o crescimento da planta. Cabe também destacar que o tratamento com hidrogel 100% obteve os melhores resultados.

Observou-se ainda que as plantas que continham hidrogel Z como fertilizante apresentaram maior peso da massa fresca da planta (parte aérea). Dos Santos et al. [82], em trabalho com uso de hidrogel na cultura da alface, observaram um aumento da massa fresca da planta, com o uso da dose de até 16g por vaso para solo do tipo arenoso. Os autores atribuem esse aumento na massa fresca, devido a maior capacidade de retenção de água, nos vasos que continham a presença do polímero, onde o mesmo supriu de forma mais eficiente a necessidade hídrica da cultura.

A variável matéria seca (parte aérea seca) total apresentou comportamento semelhante a matéria fresca total, como se pode observar na Tabela 7. Valença et al. [83] atribuem os menores valores de matéria seca total aos tratamentos com menor disponibilidade hídrica, haja vista que a condutância estomática é afetada, e como esta é um processo importante na fotossíntese, gera como consequência uma menor produção de fitomassa seca, ao fim do ciclo do cultivo da alface.

Na variável comprimento da raiz, observou-se comportamento semelhante às variáveis analisadas anteriormente (Figura 43):

Figura 43 - Raízes das plantas de alface no dia da colheita, demonstrando diferenças visuais em função dos tratamentos aplicados. Hidrogel Z (A) e Controle 1 (B).



Fonte: Autoria própria

A absorção de nutrientes depende do crescimento contínuo do sistema radicular, uma vez que a principal área de absorção são as regiões recém-formadas ou mais jovens das raízes. A quantidade de nutrientes absorvidos pela planta é determinada pela área total de raízes e pela taxa de absorção por unidade de superfície radicular [84].

Pinto et al. [85] em trabalho realizado com uso de hidrogel na cultura do tomate cereja, obtiveram respostas com maior comprimento de raízes nas plantas, utilizando uma dose de 2g de hidrogel no solo.

Navroski et al. [86] observaram maior produção na massa de raízes em mudas de Eucalyptos, quando as mesmas foram submetidas a doses de hidrogel juntamente com o substrato. Os autores atribuem resultado, a mesma resposta obtida por Dos Santos et al. [83], que conferem a maior massa de raízes a maior disponibilidade de água e nutrientes oriundos do hidrogel estudado por eles.

Os resultados aqui expostos, estão de acordo com os obtidos pelos autores supracitados, demonstrando assim, uma maior confiabilidade nos dados e inferindo o benefício do uso do hidrogel, no desenvolvimento de diversas culturas, dentre elas a alface. De maneira geral os hidrogéis comportaram-se melhor em todos os quesitos estudados, destacando-se o hidrogel com 100% da dose, que obteve os melhores resultados.

5 Conclusão

A síntese dos hidrogéis superabsorventes foi bem sucedida e, em relação ao intumescimento, os mesmos apresentaram tempos de absorção relativamente lentos, indicativo de que a liberação de água ou solução nutritiva também seria lenta.

Os hidrogéis comportaram-se de maneira diferente quando adicionados a soluções com valores de pH diferentes, destacando-se o melhor comportamento em pH 6,0.

As variações do teor de MMT também mudaram as características dos hidrogéis, e, a melhor formulação foi verificada com a adição de 10% de MMT ao material produzido.

Em soluções salinas, os hidrogéis intumesceram de maneira bastante distinta, diminuindo a absorção de fluido ao aumenta a carga dos cátions adicionados.

Os hidrogéis apresentaram comportamento de cinética de segunda ordem onde a taxa de relaxamento dos segmentos de cadeia na rede domina a absorção e perda de líquido.

E, em relação ao teste de liberação de ureia, o hidrogel “C” apresentou características de material de liberação lenta, tanto em água quanto no solo, mostrando-se com potencial material para possíveis aplicações no campo.

Os resultados mostraram ainda que os hidrogéis, de maneira geral, obtiveram maior capacidade de retenção de água (cerca de 16% a mais) quando comparados ao controle e, em relação à capacidade liberação de água, o tempo foi duas vezes maior que o controle.

Os hidrogéis foram degradados no solo e, durante 30 dias essa degradação foi de cerca de 26%.

Os hidrogéis apresentaram ainda, no teste de lixiviação, baixa porcentagem de recuperação do nitrogênio aplicado quando comparados ao tratamento com ureia, indicando que os hidrogéis foram eficientes na redução das perdas de nitrogênio por lixiviação.

O hidrogel superabsorvente quando aplicado à cultura da alface, apresentou melhores resultados em todas as variáveis, mostrando-se mais eficiente que a aplicação de fertilizantes de forma tradicional, além de apresentar uma maior eficiência do uso da água pelas plantas. O uso do hidrogel proporcionou ainda uma maior taxa de enraizamento na cultura, apresentando uma maior produção de fitomassa das raízes.

Assim, o hidrogel superabsorvente apresenta-se como uma excelente alternativa às formas tradicionais de fertilizantes hoje encontradas no mercado.

6 Referências Bibliográficas

1. FAO, 2018. FAO Statistical Databases. [http://apps.fao.org/Food and Agriculture](http://apps.fao.org/Food_and_Agriculture) Organization of the United Nations (FAO).
2. Molotoks, A.; Smith, P.; Dawson, T. P. Impacts of land use, population, and climate change on global food security. *Food Energy Secur.* 2021, 261.
3. FAO and ITPS, 2015. Status of the World's Soils. Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils, Rome, Italy.
4. ELD, 2015. Report for policy and decision makers: Reaping Economic and Environmental Benefits from Sustainable Land Management. Economics of Land Degradation (ELD) Initiative, Bonn, Germany.
5. Kopittkea P M, Menziesa N W, Wangb P, McKennaa B A, Lombic E. Soil and the intensification of agriculture for global food security. *Environment International.* 2019, 1-8.
6. Luis, L., Gilles, B., Bruna, G., Juliette, A., Josette, G. 50 year trends in nitrogen use efficiency of world cropping systems: the relationship between yield and nitrogen input to cropland. *Environ. Res. Lett.* 2014, 9, 105011.
7. Dashuan, T., Shuli, N. A global analysis of soil acidification caused by nitrogen addition. *Environ. Res. Lett.* 2015, 10.
8. Shcherbak, I., Millar, N., Robertson, G.P. Global metaanalysis of the nonlinear response of soil nitrous oxide (N₂O) emissions to fertilizer nitrogen. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2014, 111, 9199–9204.
9. Timilsena, Y. P.; Adhikari, R.; Casey, P.; Muster, T.; Gill, H.; Adhikari, B. Enhanced efficiency fertilisers: A review of formulation and nutrient release patterns. *J Sci Food Agric.* 2015, 95, 1131–1142.

10. Trenkel, M.E. Slow- and Controlled-release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010.
11. Bünemann, K.; Bongiorno, G.; Bai, Z.; Soil quality - A critical review. *Soil Biol Biochem.* 2018, 120, 105–125.
12. Reetz, H. F.; Lopes, A. S. Fertilizantes e seu Uso Eficiente Fertilizantes e o seu uso eficiente. 2017.
13. Lopes, A.S. Manual internacional de fertilidade do solo. Tradução e Adaptação. 2.ed. Piracicaba, Potafos, 1998.
14. Bashir, S.; Hina, M.; Iqbal, J.; Rajpar, A.H.; Mujtaba, M.A.; Alghamdi, N.A.; Wageh, S.; Ramesh, K.; Ramesh, S. Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications. *Polymers*, 2020, 12, 2702.
15. Hu W, Wang Z, Xiao Y, Zhang S, Wang J. Advances in crosslinking strategies of biomedical hydrogels. *Biomater Sci.* 2019; 843–855.
16. Ramli R A. Slow release fertilizer hydrogels: a review. *Polym. Chem.* 2019; 6073–6090.
17. Milani P, França D, Balieiro A G, Faez R. Polymers and its applications in agriculture. 2017, 256-266.
18. Cheng D, Liu Y, Yang G, Zhang A. Water- and Fertilizer-Integrated Hydrogel Derived from the Polymerization of Acrylic Acid and Urea as a Slow-Release N Fertilizer and Water Retention in Agriculture. *Journal of Agricultural and Food Chem.* 2018, 5762-5769.
19. Erickson R E. US Patent No. 4.424.247. Washington: U.S. Patent and Trademark Office. 1984.
20. Redenbaugh M K. US Patent No. 4.779.376. Washington: U.S. Patent and Trademark Office. 1988.
21. Callaghan, T. V., Abdelnour, H., and Lindley, D. K. The environmental crisis in the Sudan: The effect of water-absorbing synthetic polymers on tree germination and early survival. *J. Arid Environ.* 1988, 14, 301-317.

22. Islam, M. R., Xue, X., Mao, S., Ren, C., Eneji, A. E., & Hu, Y. Effects of water saving superabsorbent polymer on antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in oat (*Avena sativa* L.) under drought stress. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011, 91, 680-686.
23. Onofrei, M.; Filimon, A. Cellulose-based hydrogels : Designing concepts, properties, and perspectives for biomedical and environmental applications. *Polym Sci Res Adv Pract Appl Educ Asp.* 2016, 108–120.
24. Muñoz-García, R. O.; Hernández, M. E.; Ortiz, G. G. A Novel Polyacrylamide- Based Hydrogel Crosslinked With Cellulose Acetate And Prepared By Precipitation Polymerization. *Quim Nov.* 2015, 38, 1031–1036.
25. Lehninger, A.L.; Nelson, D.L.; Cox, M. M. *Princípios da Bioquímica.*; 2002.
26. Bortolin, A.; Aouada, F. A.; Mattoso, L. H. C.; Ribeiro, C. Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: Evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. *J Agric Food Chem.* 2013, 12, 123-131.
27. Cannazza, G., Cataldo, A., De Benedetto, E., Demitri, C., Madaghiele, M., & Sannino, A. Experimental assessment of the use of a novel superabsorbent Polymer (SAP) for the optimization of water consumption in agricultural irrigation process. *Water*, 2014, 6, 2056-2069
28. Senna, A. M.; Braga do Carmo, J.; Santana da Silva, J. M.; 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. *J Environ Chem Eng.* 2015, 3, 996–1002.
29. Uddin, F. Montmorillonite: An introduction to properties and utilization. In *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*, Zoveidavianpoor, M., Ed.; IntechOpen: London, 2018, 4– 23.
30. Norrish, K. The swelling of montmorillonite. *Discuss Faraday Soc.* 1954, 18, 20-134.

31. Hashemifard, S. A.; Ismail, A. F.; Matsuura, T. Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO₂ removal. *Chem Eng J.* 2011, 70, 316-325.
32. Olad, A.; Zebhi, H.; Salari, D.; Mirmohseni, A.; Tabar, A. R. Water retention and slow release studies of a salep-based hydrogel nanocomposite reinforced with montmorillonite clay. *New J Chem.* 2018, 42, 2758–2766.
33. Rodrigues Filho, G.; Monteiro, D. S.; Meireles, C. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydr Polym.* 2008, 34, 21-28.
34. Cerqueira, D. A.; Filho, G. R.; Meireles, C. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydr Polym.* 2007.
35. Nesrinne, S.; Djamel, A. Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. *Arab J Chem.* 2013, 10, 539–547.
36. Rashidzadeh, A.; Olad A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. *Carbohydr Polym.* 2014, 114, 269–278.
37. Knorst, M. T., Neubert, R. & Wohlrab, W. Analytical methods for measuring.
38. Tedesco, M.; Gianello, C.; Bissiani, C. A.; Bohnem, H.; Volkweiss, S. J. *Análise de Solo, Plantas e outros Materiais.* Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.; 1995.
39. Motamedi, E.; Motesharezedeh, B.; Shirinfekr, A.; Samar, S. M. Synthesis and Swelling Behavior of Environmentally Friendly Starch-Based Superabsorbent Hydrogels Reinforced with Natural Char Nano/micro Particles. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020.
40. Salimi, M.; Motamedi, E.; Motesharezedeh, B.; Hosseini, H. M.; H.; Alikhani, H. A. Starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) composites reinforced with natural char nanoparticles toward environmentally benign

- slow-release urea fertilizers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8, 103765.
41. Nogueira, A.R.A.; Sula, G.B. *Método de Análise de Solo*. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste. 2005, 67-130.
 42. Trumbore, S.; Camargo, P. B. Dinâmica do Carbono do Solo. *Amazonia and Global Change*. 2009, 451-462.
 43. Smith, P. Land use change and soil organic carbon dynamics. *Nutr Cycl Agroecosys*. 2008, 169-178.
 44. Lal, R. Forest soils and carbon sequestration. *For. Ecol. Manag.* 2005, 220-242.
 45. Traina, S.J.; Novak, J.; Smeck, N.E. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *J. Environ. Qual.* 1990, 151-153.
 46. Novais, R.F.; Alvarez, V.H.V.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. Fertilidade do solo. 2007, 376-378.
 47. Ku, H.H.; Hayashi, K., Agbist, R.; Villegas-Pangga, G.; Evaluation of Fertilizer and water management effect on rice performance and greenhouse gas intensity in different seasonal weather of tropical climate. *Science of the Total Environment*. 2017, 1254-1262.
 48. Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F.R.V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. *Cerâmica*. 2008, 213-226.
 49. Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, F.N. Fertilidade do solo. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*. 2007, 471-537.
 50. Araújo, B. R.; Romão, L. P. C.; Doumer, M. E.; Mangrich, A. S. Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. *J Environ Manage*. 2017, 190, 122–131.

51. Oliver, K. V.; Maréchal, A.; Rich, P.R. Effects of the hydration state on the mid-infrared spectra of urea and creatinine in relation to urine analyses. *Appl Spectrosc.* 2016, 70, 983-994.
52. Paluszkiwicz, C.; Holtzer, M.; Bobrowski, A. FTIR analysis of bentonite in moulding sands. *J Mol Struct.* 2008, 880, 109-114.
53. Deng, Y.; Dixon, J. B.; White, G. N.; Loeppert, R. H.; Juo A. S. R. Bonding between polyacrylamide and smectite. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2006, 281, 82-91.
54. Azarian, M. H.; Kamil Mahmood, W. A.; Kwok, E.; Bt Wan Fathilah, W. F.; Binti Ibrahim, N. F. Controlled release of nitrogen using urea-melaminestarchcomposites. *J Appl Polym Sci.* 2018, 135, 1–10.
55. Chen, Y.; Chen, Y. Thermo and pH-responsive methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose hydrogels containing K_2SO_4 for water retention and a controlled-release water-soluble fertilizer, *Science of the Total Environment*, 2019, 655, 958–967.
56. BRUICE, P. Química Orgânica, v. 2. São Paulo: Pearson, 2006.
57. SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, C. Química Orgânica, v. 2. São Paulo: LTC, 2006.
58. Liang, R.; Liu, M.; Wu, L. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. *Reactive & Functional Polymers*, 2007, 67, 769–779.
59. Li, X.; Li, Q.; Xu, X.; Su, Y.; Yue, Q.; Gao, B. J. Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. *Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016, 60, 564.
60. NITROGENIUS, Produtos Químicos. Ficha de informação de segurança de produtos químicos. FISPQ. Cloreto de sódio, 2018. Disponível em: Acesso em: 10 de agosto de 2020.
61. LABSYNTH. Ficha de informação e segurança de produtos químicos. FISPQ. 162. Cloreto de Alumínio. Última revisão 19/07/2010. Disponível em: Acesso em: 10 de agosto. de 2020.

62. TIOSERTEC. FISPQ nº- 29, última revisão 15/04/2010. Cloreto de Cálcio. Filha de informação de produtos químicos. Disponível em: . Acesso em: 10 de agosto de 2019.
63. Zhang, Y. S.; Khademhosseini, A. Advances in engineering hydrogels. Science. 2017, 356, 6337.
64. Schott, H. Kinetics of Swelling of Polymers and Their Gels. J Pharm Sci. 1992, 81, 467-70.
65. Zhou, T.; Wang, Y.; Huang, S.; Zhao, Y. Synthesis composite hydrogels from inorganic-organic hybrids based on leftover rice for environment-friendly controlled-release urea fertilizers. Science of the Total Environment, 2018, 615, 422-430.
66. Tally, M., Atassi, Y. Optimized synthesis and swelling properties of a pH-sensitive semi-IPN superabsorbent polymer based on sodium alginate-g-poly (acrylic acid- co-acrylamide) and polyvinylpyrrolidone and obtained via microwave irradiation. J. Polym. 2015, 22, 181.
67. With, T.K.; Petersen, B.; Petersen, T.D.A. Simple spectrophotometric method for the determination of urea in the blood and urine. J Clin Pathol. 1961, 202-204.
68. Harris, D. C. Análise Química Quantitativa, 6ª Edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro-RJ, 2005.
69. Disponível em:
http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b. Acessado em 19/05/2020.
70. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos INMETRO. 2011, 1-20.
71. Kenawy, E.; Azaam, M.; El-nshar, E. Preparation of carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylamide)/ montmorillonite superabsorbent composite as a slow-release urea fertilizer,. Polym Adv Technol. 2018,1–8.

72. Chen J.; Lu, S.; Zhang, Z. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Sci Total Environ.* 2017, 613, 829–839.
73. Morando, R.; Silva, A. O.; Carvalho, L. C.; Pinheiro, M. P.M. A. Déficit Hídrico: Efeito sobre a Cultura da Soja. *Journal of Agronomic Sciences, Umuarama*, v. 3, n. especial, 2014, 114-129.
74. Joshi, S. J. & Abed, R. M. Biodegradation of polyacrylamide and its derivatives. *Environ. Process.* 2017, 4, 463–476.
75. Yu, F.; Fu, R.; Xie, Y.; Chen, W. Isolation and characterization of polyacrylamidedegrading bacteria from dewatered sludge. *International Journal of Environmental Research and Public Health.* 2015, 4, 4214–4230.
76. Nakamiya, K.; Kinoshita, S. Isolation of Polyacrylamide-Degrading Bacteria. *Journal of Fermentation and Bioengineering.* 1995, 4, 418-420.
77. Lorensini, F. et al. Lixiviação e volatilização de nitrogênio em um Argissolo cultivado com videira submetida à adubação nitrogenada. *Ciência Rural, Santa Maria.* 2012, 42, 1173–1179.
78. Rogeri, D. A. et al. Mineralização e nitrificação do nitrogênio proveniente da cama de aves aplicada ao solo. 84 *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande.* 2015, 6, 534–540.
79. Chowdary, N.H. et al. Decision support framework for assessment of non-point-source pollution of groundwater in large irrigation projects. *Agricultural Water Management*, 2005, 75, 94-225.
80. Fernandes, D. A.; Araujo, M. M. V. ; Camili, E. C. . Formação de plântulas de maracujazeiro-amarelo sob diferentes lâminas de irrigação e uso de hidrogel. *Revista de Agricultura (Piracicaba)*, 2015, 90, 229-236.
81. Valeriano, T. T. B.; Santana, M. J. ; Machado, L. J. M. ; Oliveira, A. F. Alface americana cultivada em ambiente protegido submetida a doses de potássio e lâminas de irrigação. *Irriga*, 2016, 21, 620-230.

82. Dos Santos H. T.; De Carvalho D. F.; Souza C. F.; Medici L. O. Cultivo de alface em solos com hidrogel utilizando irrigação automatizada. *Revista Eng. Agrícola*, v. 35, n. 5, Jaboticabal, 2015, 852-862.
83. Valença, D. D. C.; Carvalho, D. F. D.; Reinert, F.; Azevedo, R. A.; Pinho, C. F. D.; Medici, L. O. Automatically controlled deficit irrigation of lettuce in “organic potponics”. *Scientia Agrícola*, 2018, 1, 52-59.
84. Agaba, H.; Lawrence J. B. Orikiriza, Obua, J.; Kabasa, J.D.; Worbs, M.; Hüttermann, A. Hydrogel amendment to sandy soil reduces irrigation frequency and improves the biomass of *Agrostis stolonifera*. *Agricultural Science*, 2011, 2, 544–550.
85. Pinto, L. E. V.; DE Maria, A. C. G.; Martins, F. B.; Pradela, V. A. Produção de mudas de tomate cereja com uso de polímero e diferentes regimes de reposição hídrica. *Colloquium Agrariae*, vol. 13, n. Especial, Jul – Dez, 2017, 143 - 149.
86. Navroski, M. C.; Araújo, M. M.; Fior, C. S.; Cunha, S. F.; Berghetti, A. L. P.; Pereira, M. O. Uso de hidrogel possibilita redução da irrigação e melhora o crescimento inicial de mudas de *Eucalyptus dunni* Maiden. *Scientia Forestalis*. Piracicaba, 2015, 43, 467 - 476