

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE

DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**SÍNTESE DE HIDROGÉIS A BASE DE GLICEROL E ÁCIDO
CÍTRICO ENRIQUECIDO COM FARINHA DE OSSOS PARA
APLICAÇÃO NA AGRICULTURA**

Autora: Bárbara Brígida Pinho De Lima

Orientadora: Prof. Dra. Eloiza da S. Nunes
Viali

Coorientador: Prof. Dr. Wesley Renato
Viali

Rio Verde – GO
Novembro de 2021

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE

DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**SÍNTESE DE HIDROGÉIS A BASE DE GLICEROL E ÁCIDO
CÍTRICO ENRIQUECIDO COM FARINHA DE OSSOS PARA
APLICAÇÃO NA AGRICULTURA**

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

Autora: Bárbara Brígida Pinho De Lima

Orientadora: Prof. Dra. Eloiza da S. Nunes Viali

Coorientador: Prof. Dr. Wesley Renato Viali

**Rio Verde – GO
Novembro de 2021**

AGRADECIMENTOS

Sou grata a Deus por me proporcionar muitas oportunidades e uma delas é poder concluir essa etapa do mestrado.

Aos meus pais Valdíque Dionísio de Lima e Francelina Pinho de Lima por me darem a educação que me moldou no que sou hoje, pelo apoio e incentivo nas minhas decisões.

Ao meu esposo Luís Carlos da Penha Silva que desde a graduação me acompanhou de perto nas idas ao campus após o horário comercial e nos finais de semana para a realização de experimentos, por ter sido compreensivo durante esses meses, meu muito obrigado.

Agradeço minha orientadora Eloiza da Silva Nunes Viali pela paciência, confiança e contribuição para que este trabalho fosse realizado. Grata pelo meu coorientador Wesley Renato Viali e ao colaborador Marconi Teixeira pela contribuição neste trabalho e a todos os professores do PPGAq que de modo indireto auxiliaram para que esse projeto acontecesse.

Ao Instituto Federal Goiano Campus Rio Verde junto ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica (PPGAq) pela a oportunidade de crescimento pessoal e profissional.

A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

BIOGRAFIA DA AUTORA

BÁRBARA BRÍGIDA PINHO DE LIMA, filha de Valdíque Dionísio de Lima e Maria Francelina Pinho de Lima, nascida em 16 de janeiro de 1996 na cidade de Gama– DF

Em fevereiro de 2015, ingressou no curso de licenciatura em química no IF Goiano – Campus Rio Verde Goiás, graduando-se em setembro de 2019.

Em setembro de 2019, iniciou o curso de mestrado em agroquímica no Programa de Pós-graduação em Agroquímica (PPGAq), no IF Goiano – Campus Rio Verde Goiás, sob a orientação da professora doutora Eloiza da Silva Nunes Viali.

SUMÁRIO

RESUMO	14
1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	17
2.1.Hidrogel.....	17
2.2.Composições e Aplicações dos hidrogéis.....	21
2.3.Degradação.....	24
2.4. Componentes propostos para essa pesquisa para a preparação de hidrogéis.....	25
2.4.1. Polietilenoglicol.....	25
2.4.2. Glicerol.....	19
2.4.3. Ácido Cítrico.....	26
2.4.4. Fósforo	28
2.4.5. Cálcio.....	29
3. OBJETIVOS	30
3.1. Objetivo geral.....	30
3.2. Objetivos Específicos.....	30
4. REFERÊNCIAS	30
CAPÍTULO I	36
1. INTRODUÇÃO.....	37
2. MATERIAIS	39
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	39
3.2.1 Síntese dos Hidrogéis.....	39
3.2.2 Caracterizações.....	40
3.2.3 Determinação do grau de intumescimento.....	40
3.2.4 Avaliação da degradabilidade em meio aquoso.....	41
3.2.5 Avaliação da degradabilidade no solo.....	41
3.2.6 Ensaio de retenção de água no solo.....	42
3.2.7. Ensaio de déficit hídrico em sementes de soja.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1. Síntese dos Hidrogéis.....	45
4.2. Caracterizações.....	49
4.2.1 Análise de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	49
4.2.2 Analise da microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51

4.3. Grau de Intumescimento.....	54
4.4. Avaliação dos processos de degradação em água, em solução tampão pH 7,4 e no solo.....	57
4.5. Ensaio de retenção de água no solo.....	62
4.6. Ensaio de déficit hídrico em sementes de Soja.....	65
5. CONCLUSÃO.....	69
6. REFERÊNCIAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1: Análise bibliométrica de pesquisas sobre hidrogel ao longo dos últimos 6 anos, as palavras chaves usadas foram hidrogel e agricultura.....	18
Figura 2: Análise bibliométrica do uso de hidrogel por área de pesquisa.....	19
Figura 3: Esquema representativo dos estados secos (A) e intumescidos (B) dos hidrogéis	20
Figura 4: Estrutura de hidrogéis químico e físico.....	20
Figura 5: Diferença entre os monômeros: homopolímero, copolímero em bloco, copolímero alternado, copolímero aleatório e copolímero enxertado.....	22
Figura 6: Fórmula estrutural do Polietilenoglicol.....	26
Figura 7: Fórmula estrutural do Glicerol.....	26
Figura 8: Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	27
Figura 9: Fórmula estrutural do Ácido Cítrico.....	28

CAPÍTULO I

Figura 1: Sacos de polipropileno (A) montagem experimental de degradação em meio aquoso (B).....	44
Figura 2: Montagem do experimento de degradação no solo	45
Figura 3: Montagem do experimento de retenção de água no solo (potes contendo solo + hidrogéis, exceto os três primeiros que são sem hidrogéis).....	46
Figura 4: Montagem do experimento de déficit hídrico.....	47
Figura 5: Hidrogéis H-C, H-FC e H-FO respectivamente de a-c após síntese; d-f após diálise; g-i após secagem.....	40
Figura 6: Espectro no Infravermelho das amostras H-FO, H-FC e H-C.....	41
Figura 7: Esquema da reação de esterificação para a formação dos hidrogéis.....	42
Figura 8: FTIR dos reagentes utilizados nas sínteses dos hidrogéis.....	43
Figura 9: FTIR: H-FC e fosfato de cálcio (A) e H-FO e farinha de ossos (B).....	51

Figura 10: Imagens da morfologia da amostra H-FO (A) 500µm, (B) 50 µm, (C) 100 µm e (D) 100 µm . Regiões de fraturas estão demarcadas com seta.....	52
Figura 11: Imagens da morfologia da amostra H-FC sendo (A) 500µm, (B) 100 µm, (C) 50 µm e (D) 500 µm.....	53
Figura 12: Imagens da morfologia da amostra H-C sendo (A) 500µm, (B) 100 µm, (C) 50 µm e (D) 500 µm. Regiões de fraturas estão demarcadas com seta.....	54
Figura 13: Grau de Intumescimento em função do tempo das amostras H-FO (A), H-FC (B) e H-C (C)	55
Figura 14: Esquema da reação de Hidrólise decorrente do hidrogel em contato com uma solução aquosa.....	58
Figura 15: Degradação dos tipos de hidrogel dentro de cada nível de solução. Letras diferentes se diferem entre os tratamentos dentro do mesmo período de incubação.....	59
Figura 16: Degradação dos tipos de solução dentro de cada hidrogel. Letras diferentes se diferem entre os tratamentos dentro do mesmo período de incubação.....	59
Figura 17:. Degradação dos tipos de hidrogel dentro de cada período. Letras diferentes se diferem entre os tratamentos dentro do mesmo período de incubação.....	60
Figura 18: Foto dos hidrogéis após serem submetidos aos tratamentos de degradação no décimo dia (A) e no sexagésimo dia (B). na horizontal de cima para baixo saquinhos na água, tampão e solo. Na vertical da esquerda para direita H-C, H-FC e H-FO.....	61
Figura 20: Comparação dos gráficos de FTIR do trigésimo dia de degradação com o gráfico inicial das amostras. Sendo: (A) após a obtenção das amostras, (B) H-FO nos três meios, (C) H-FC nos três meios (D) H-C nos três meios.....	62
Figura 21: Umidade _{massa} do substrato em base seca, associado a diferentes materiais hidrorretentores em função de dias de incubação. Potes apenas com solo (A); solo + H-FO (B); solo + H-FC (C); solo + H-C (D).....	64
Figura 22: Umidade relativa de solo associada a diferentes quantidades de materiais hidrorretentores em função de dias de incubação. Letras iguais não diferem entre os tratamentos dentro do mesmo período de incubação pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade. Sigla SH significa sem hidrogel.....	65
Figura 23: Soja submetida a aplicação do hidrogel H-FO.....	58

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1: Quantidades usadas em cada síntese.....	39
Tabela 2: Valores de GI_{max} das amostras H-FO, H-FC e H-C de cada ciclo.....	56
Tabela 3: Massas das amostras H-FO, H-FC e H-C secas após cada ciclo.....	57
Tabela 4. Comportamento hídrico durante a condução do experimento e estimativa de consumo de água por hectare.....	66
Tabela 5: Resumo da ANAVA e contraste da soja submetida as doses de 0, 1 e 2% (D1, D2 e D3) de hidrogel na capacidade de campo de 70% comparada com a capacidade de campo de 100% aos 45 dias após a semeadura (1) e aos 60 dias após a semeadura (2).....	68
Tabela 6. Médias da biometria da soja sob três doses de hidrogel (0, 1 e 2%) aos 45 dias após a semeadura (1) e aos 60 dias após a semeadura (2).....	69

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
SA	Hidrogel superabsorvente
MBA	Metilbissacrilamida
RMN- ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-Vi	Espectroscopia no ultravioleta visível
PEG400	Polietilenglicol de massa molar 400 g/mol
Ca ₃ (PO ₄)	Fosfato de Cálcio
H-C	Hidrogel com: PEG400, Ácido Cítrico e Glicerol
H-FC	Hidrogel com: PEG400, Ácido Cítrico e Glicerol e Fosfato de Cálcio
H-FO	Hidrogel com: PEG400, Ácido Cítrico, Glicerol e Farinha de Ossos
GI	Grau de Intumescimento
M _S	Massa Sintetizada
M _T	Massa Intumescida
M ₀	Massa Seca Inicial
AP	Altura de planta
NT	Número de trifólios
MST	Massa seca total
DAS	Dias após a semeadura

RESUMO

LIMA; Bárbara B. P. de. **Síntese de hidrogéis a base de glicerol e ácido cítrico enriquecido com farinha de ossos**, novembro 2021. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, como parte das exigências da Pós-Graduação – Mestrado em Agroquímica.

Os hidrogéis possuem alta aplicabilidade na agricultura, visto que são capazes de reter grandes quantidades de água, por serem constituídos de redes poliméricas estruturadas formadas por ligações covalentes ou interações físicas, possuindo, portanto, alta hidrofiliabilidade. Este trabalho analisou hidrogéis fabricados a partir do glicerol (por ser um resíduo da fabricação de biodiesel), do ácido cítrico (por ser um ótimo agente reticulante, não é tóxico e é de fácil acesso) e da farinha de ossos (por ser um produto que já está no comércio, sendo muito usado nas plantas por conter compostos capazes de nutrir a planta, como o fósforo e o cálcio), os quais são precursores na obtenção de hidrogéis. Utilizou-se o método de policondensação, onde foram sintetizados 3 hidrogéis. Posteriormente, os hidrogéis obtidos foram submetidos ao teste de intumescimento seguido de 3 ciclos para determinar a eficiência na absorção de água, onde foi possível observar que os hidrogéis podem ser considerados como superabsorventes pelo fato de absorverem 100% de água acima do seu peso. Os hidrogéis demonstraram ser degradáveis (em água, solução tampão pH 7,4 e no solo). A estrutura química desses materiais foi determinada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), através do FTIR foi possível observar grupos funcionais derivado da reação de policondensação e usando o MEV notou-se melhorias na estrutura física após a adição da farinha de ossos. Ademais, um ensaio de retenção de água no solo foi realizado, onde foi possível verificar um aumento na umidade relativa do solo com o uso dos hidrogéis. Aplicando o hidrogel H-FO para o cultivo de soja em casa de vegetação notou-se que o mesmo foi capaz de manter a umidade do solo e possuir uma alta capacidade de armazenar água na sua estrutura. Os resultados dos experimentos comprovaram que o hidrogel pode ser uma tecnologia aliada à economia de água no campo agrícola e usado em períodos de déficit hídrico.

Palavras chaves: Policondensação; Intumescimento; Degradação; Reticulação; Déficit Hídrico

ABSTRACT

LIME; Barbara B.P.de. **Synthesis of hydrogels based on glycerol and citric acid enriched with bone flour**, november 2021. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, as part of the requirements of the Post-Graduate Program – Master's Degree in Agrochemistry.

Hydrogels have high applicability in agriculture, since they are capable of retaining large amounts of water, as they are constituted by structured polymeric networks formed by covalent bonds or physical interactions, having, therefore, high hydrophilicity. This work analyzed hydrogels made from glycerol (because it is a residue from biodiesel production), citric acid (because it is an excellent crosslinking agent, it is non-toxic and easily accessible) and bone meal (because it is already on the market, being widely used in plants because it contains compounds capable of nourishing the plant, such as phosphorus and calcium), which are precursors in obtaining hydrogels. The polycondensation method was used, where 3 hydrogels were synthesized. Subsequently, the hydrogels obtained were submitted to the swelling test followed by 3 cycles to determine the efficiency in water absorption, where it was possible to observe that the hydrogels can be considered as superabsorbent because they absorb 100% of water above their weight. The hydrogels proved to be degradable (in water, pH 7.4 buffer solution and in soil). The chemical structure of these materials was determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). physical condition after the addition of bone meal. In addition, a soil water retention test was performed, where it was possible to verify an increase in soil relative humidity with the use of hydrogels. Applying the H-FO hydrogel for soybean cultivation in a greenhouse, it was noticed that it was able to maintain soil moisture and have a high capacity to store water in its structure. The results of the experiments proved that the hydrogel can be an allied technology to save water in the agricultural field and used in periods of water deficit.

Keywords: Polycondensation; Swelling; Degradation; Reticulation; Water Deficit

1. INTRODUÇÃO

Os hidrogéis podem ser definidos como sendo polímeros capazes de absorverem grandes quantidades de água por causa da sua hidrofiliabilidade. Com isso, o enfoque sobre esse composto cuja composição pode ser proveniente de origem natural ou sintética vem sendo cada vez maior. Como a região Centro-oeste é uma região com um alto índice de produção de grãos do Brasil, tendo em vista que o déficit hídrico ainda é um problema não só regional mais global. Os hidrogéis podem ser uma opção para amenizar esse problema, visto que o déficit hídrico acarretam muitas dificuldades de desenvolvimento das plantas.

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a região norte do Goiás foi prejudicada, pois a escassez de chuva afetou a produção de milho (CONAB, 2021). Problema este que poderia ter sido minimizado com o uso de hidrogéis, pois, além da capacidade de reter água no solo, os mesmos possuem outros atributos como: biocompatibilidade, atoxicidade, biodegradabilidade e liberação lenta sem contar a gama de aplicações onde podem ser uteis.

Dentre as aplicações mais comuns destacam-se: i) liberação controlada de insumos agrícolas (tem o potencial de gerar um aumento da eficiência funcional do insumo, aumentando a segurança no manuseio desses produtos, reduzindo riscos de toxicidade para o homem e por fim reduzindo a contaminação ambiental) (SARUCHI et al., 2019), ii) como agente adsorvente de poluentes em água inclusive metais pesados (diminuindo o índice de doenças patogênicas provenientes principalmente do esgoto doméstico) (LIU; WEI, 2016) e iii) como polímero hidrorretentor por possuir capacidade de reter e armazenar água (FERNANDES; ARAUJO; CAMILI, 2015).

Além da deficiência hídrica, outro fator preocupante é com a nutrição do solo correspondente a necessidade da cultura. A falta ou excesso desses nutrientes também trazem consequências negativas no que se refere à produção. Neste contexto, os hidrogéis podem servir como agentes provedores de insumos agrícolas. Sabe-se que o potássio é um elemento importante para as plantas, pois, ajuda no processo da fotossíntese (KINPARA,2003). Outro nutriente primordial para as plantas é o fósforo, elemento capaz de auxiliar no crescimento e desenvolvimento da planta.

A farinha de ossos é um produto comercializado que possui cerca de 27% de fósforo em sua composição, capaz de promover benefícios para as plantas. Pouco se sabe do seu uso em hidrogéis para aplicação na agricultura (LIU et al., 2020).

Diante do que foi apresentado, foi sintetizado um hidrogel que pode ser usado como agente carreador de fósforo através da farinha de ossos, podendo ser um produto bastante promissor para o uso agrícola e para o meio ambiente por conter glicerol e ácido cítrico compostos atóxicos capazes de aumentar a hidrofobicidade dos hidrogéis e junto com a farinha de ossos melhoram a estrutura polimérica tornando-o mais resistente mecanicamente. De acordo com os experimentos realizados, esse conjunto de substâncias aumentou a taxa de degradação do hidrogel, característica que pode enfatizar sua biodegradabilidade, além de comprovar sua eficiência referente ao seu uso como agente hidrorretentor.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Hidrogéis

Conforme Kopeck (2002 apud Caroline Motta, 2009) os estudos sobre hidrogel se iniciaram em 1950 quando Wichterle e Lím sintetizaram o primeiro hidrogel a partir do copolímero 2-hidroxietilmetacrilato com etileno-dimetilacrilato, sendo este o primeiro biomaterial designado para aplicação médica, usado primeiramente como lentes de contato, com isso, outros hidrogéis foram empregados na área de implantes devido a sua biocompatibilidade (MOTTA, 2009).

Após a descoberta do hidrogel, os avanços sobre pesquisas relacionados a este tema foi se intensificando, mostrando que os mesmos possuem uma vasta versatilidade: na área médica como agente de cicatrização (THAKUR; KESSLER, 2015), podem ser usados também como descontaminante de águas residuais adsorvendo em sua estrutura corantes e até mesmo metais pesados (ONLINE; AKTAS; SAHINER, 2015). Na agricultura podem ser usado como transportador de fertilizantes, defensores agrícolas, micro-organismos importantes, além de ser um ótimo agente de retenção de água no solo (CHANDRIKA et al., 2016). A figura 1 descreve uma busca feita na *Web of Science* sobre pesquisas referente ao uso de hidrogel nos últimos 6 anos. Na figura 2 é apresentada as principais áreas de interesse que o estudam esse tema. Notou-se que a cada ano os estudos foram se intensificando, porém, o tema continua sendo pouco explorado no campo da agricultura e em sua maioria usam hidrogéis sintéticos a base de polímeros não degradáveis (MILANI et al., 2017).

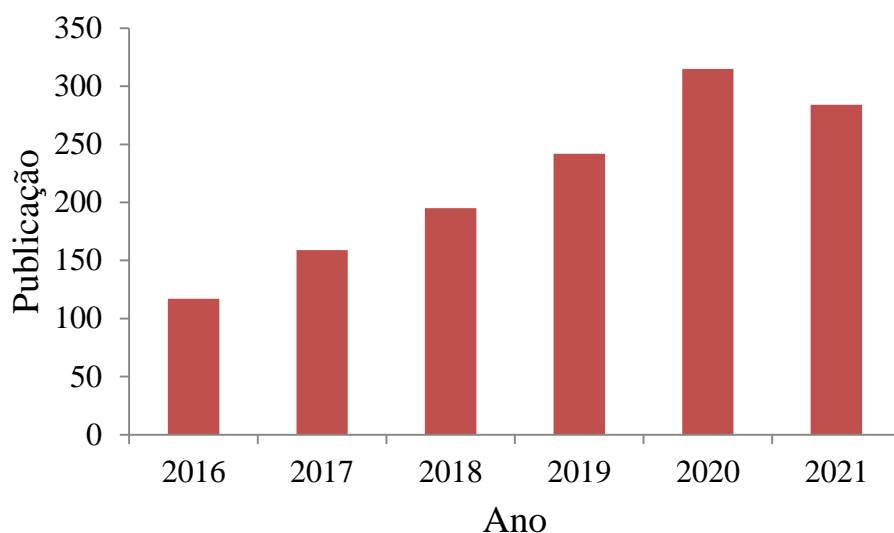


Figura 1: Análise bibliométrica de pesquisas sobre hidrogel ao longo dos últimos 6 anos, as palavras chaves usadas foram hidrogel e agricultura. Pesquisa realizada em agosto de 2021.

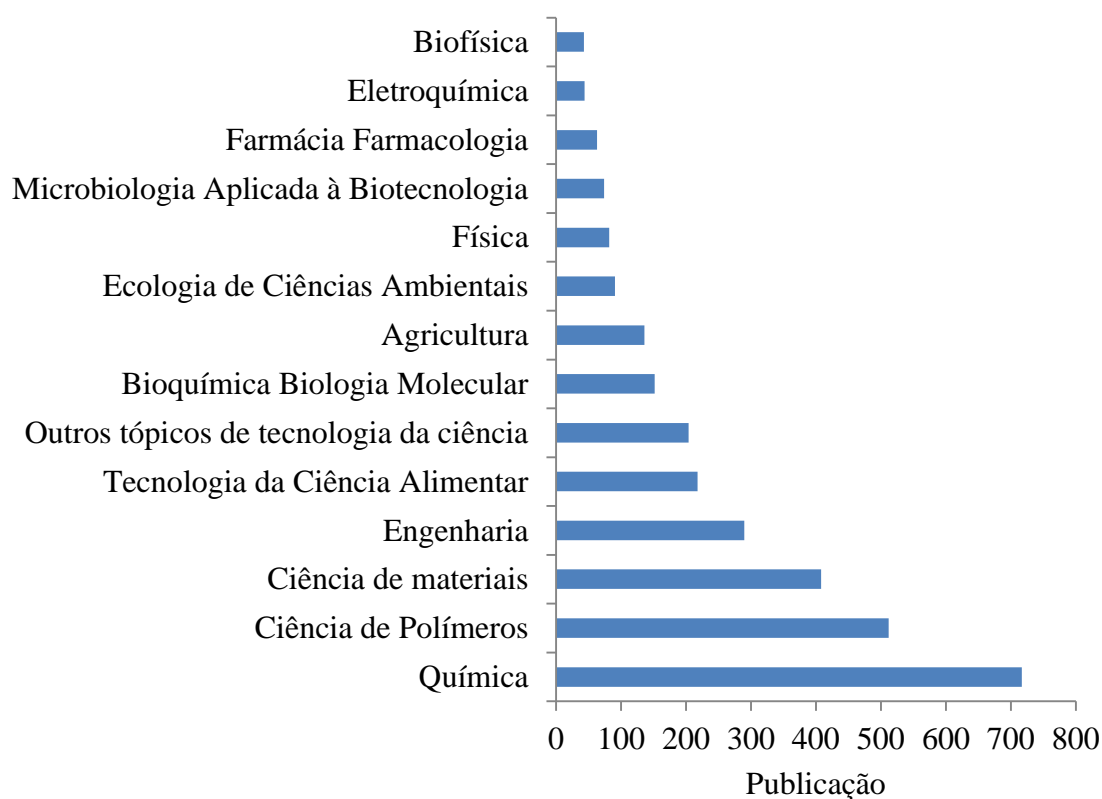


Figura 2: Análise bibliométrica do uso de hidrogel por área de pesquisa

Os hidrogéis são formados por macromoléculas (molécula de alta massa molecular) denominadas polímeros cuja estrutura é formada por ligações químicas,

interações intramoleculares (através das ligações covalentes) e intermoleculares (ligações de hidrogênio). Essas ligações e interações são capazes de gerar redes poliméricas tridimensionais com elevada hidrofiliabilidade e insolubilidade, ou seja, o hidrogel pode ser capaz de absorver grandes quantidades de água sem se dissolver. Os pontos de reticulação localizados na rede polimérica são importantes, pois elas que mantem a não dissolução do hidrogel no meio (figura 3). Sendo assim, uma das características de identificação de um hidrogel é o grau de intumescimento (máximo de água absorvido dado em porcentagem).

No que se refere a hidrofiliabilidade, os hidrogéis podem absorver de 20% à 100% em relação ao seu peso, no entanto, se a água absorvida ultrapassa 100% do seu peso este hidrogel é denominado superabsorvente (SA)(CHONGCHAROENCHAIKUL; THAMYONGKIT; POOMPRADUB, 2016).

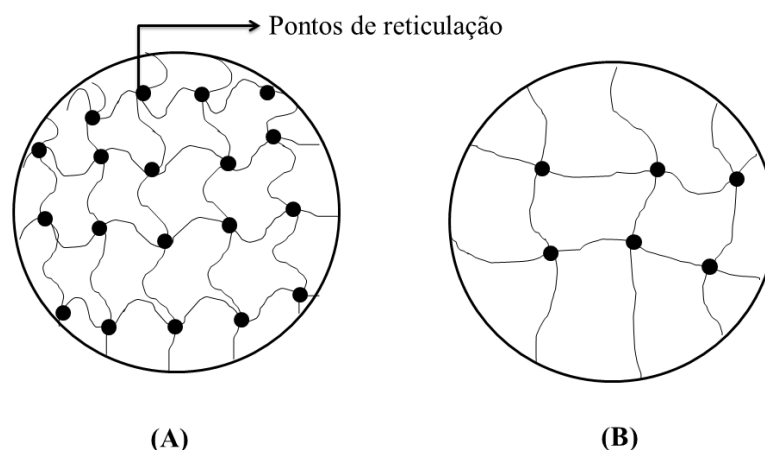


Figura 3: Esquema representativo dos estados secos (A) e intumescidos (B) dos hidrogéis (JUNIOR, 2015). Adaptado pela autora.

Os pontos de reticulação característico do hidrogel podem ser proveniente de reticulações físicas ou químicas (figura 4). Para identificar se um hidrogel foi obtido por reticulação física ou química é só submetê-lo a um estímulo externo (ex: mudança de pH, temperatura etc.), pois os reticulados fisicamente podem se desfazer quando os recebem. Já os reticulados quimicamente mantem sua estrutura intacta ao sofrerem estímulos.

Hidrogéis reticulados quimicamente possuem uma boa resistência mecânica, podem ser gerados por policondensação onde ocorre a eliminação de moléculas de água, poliadição que são adições sucessivas de unidades moleculares repetidas e enxerto de

moléculas anfífilas (em que possui segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos) (AKHTAR; HANIF; RANJHA, 2016).

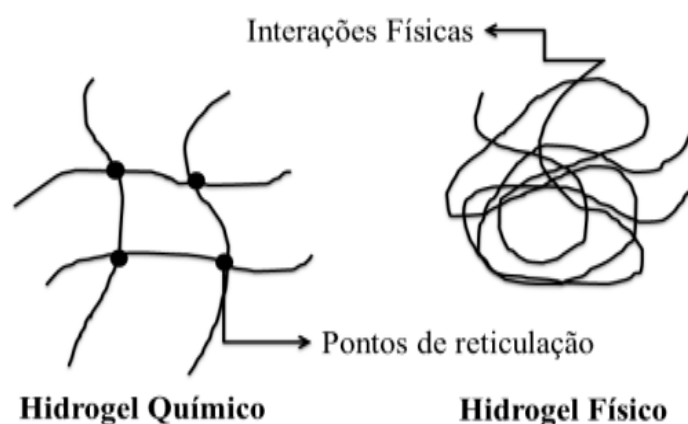


Figura 4: Estrutura de hidrogéis químico e físico (AOUADA; MATTOSO, 2009). Modificado pela autora

2.2. Composições e Aplicações dos hidrogéis

Uma das principais preocupações na atualidade é com os riscos ao meio ambiente no que se refere à poluição da água e do solo. Sendo assim, a busca de materiais poliméricos que apresentam propriedades tais como, biodegradabilidade e biocompatibilidade e elevado intumescimento tem sido constante. (KULKARNI; DASARI, 2018).

A maioria dos hidrogéis sintetizados hoje em dia possuem acrilamida em sua composição, além de outros monômeros como ácido acrílico e monômeros de vinil, pois estas substâncias facilitam a polimerização aumentando o peso molecular do polímero favorecendo a propriedade de intumescimento. Todos estes monômeros são derivados do petróleo cujas características de degradabilidade são muito baixas (CHENG et al., 2017).

Uma alternativa para alcançar as vantagens como a biodegradabilidade e biocompatibilidade mantendo às propriedades de intumescimento em materiais poliméricos é utilizar como agente reticulante o ácido cítrico. O ácido cítrico na indústria de alimentos é usado como aditivo natural seguro, ou seja, é adicionado aos alimentos sem o propósito de nutrir, porém sua função é de manter as características físicas, químicas e biológicas. Por ser solúvel em água e atóxico permite sua utilização

em muitas aplicações além de ter facilidade de formar redes tridimensionais (MALI; DHAWALE; DIAS, 2017).

As propriedades físicas de um polímero estão associadas à resistência das ligações covalentes, à rigidez dos segmentos moleculares na cadeia polimérica e as forças das interações intermoleculares entre as moléculas do polímero. No caso dos hidrogéis, embora as cadeias sejam muito hidrofílicas o polímero é insolúvel devido aos pontos de reticulação (MANO; MENDES, 2004). Sendo assim, cada hidrogel obtido além de manter características que os polímeros possuem como a rigidez, podem carregar outras qualidades peculiares provenientes da técnica de obtenção utilizada e do tipo de monômero. Uma dessas qualidades que pode ser específica de cada hidrogel é o grau de intumescimento, podendo variar entre baixo, médio, alto ou superabsorvente (SA).

Diferente de outras moléculas químicas os polímeros não possuem homogeneidade, são compostos que possuem misturas de moléculas. Quando o polímero tem apenas um tipo de monômero que se repete é chamado de homopolímero, mais de duas repetições é chamada de copolímero. Os copolímeros (figura 5) são definidos no que tange a sua organização na cadeia polimérica (MANO; MENDES, 2004).

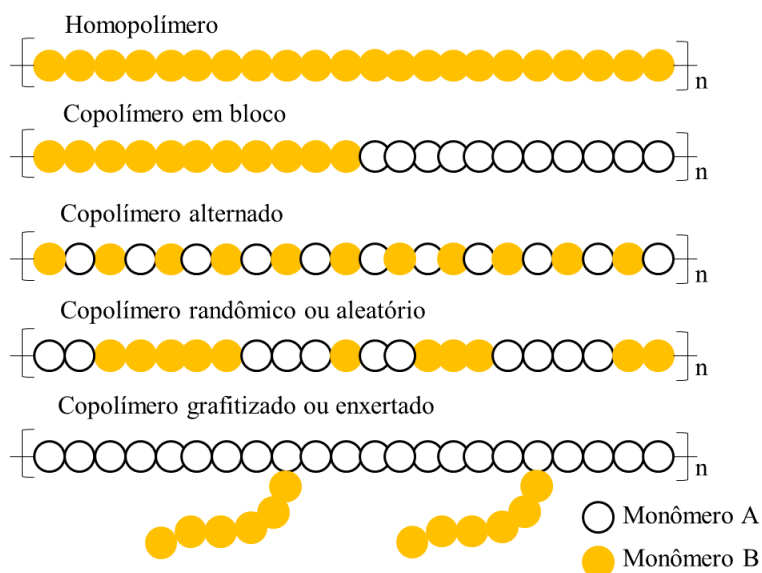


Figura 5: Diferença entre os monômeros: homopolímero, copolímero em bloco, copolímero alternado, copolímero aleatório e copolímero enxertado.

Fonte: Modificado pela autora (MANO; MENDES, 2004)

Levando em consideração os aspectos mencionados (rigidez, propriedades mecânicas e o grau de intumescimento), diversas pesquisas vêm estudando métodos de síntese polimérica seguido de suas respectivas aplicações, uns com o foco na biodegradabilidade e outros na eficiência quando aplicados.

Chandrika, Singh e Kumar realizaram uma síntese usando o método de polimerização radicalar com os seguintes reagentes: goma de guar, metilbissacrilamida (MBA), tetrametilenodiamina (TEMED), persulfato de sódio como iniciador, de ácidos foi usado o ácido oxálico, ácido acético e ácido cítrico. Os hidrogéis obtidos demonstraram serem excelentes transportadores de pesticidas, fertilizantes e até mesmo micro-organismos importantes para agricultura, mas não realizaram ensaio de biodegradabilidade o que seria um resultado interessante por usarem polissacarídeo na composição (CHANDRIKA et al., 2016).

Dutta e Karak fizeram uma síntese utilizando bases biológicas: óleo vegetal, ácido acético, ácido cítrico e epóxi a base de glicerol e poli (amido amina) como agente reticulador. As amostras tiveram resultados eficientes frente aos estímulos externos demonstrando resistência a temperatura e ao envelhecimento por radiação ultravioleta, possuindo elevada biodegradabilidade frente às cepas de bactérias com capacidade de liberação controlada de ureia. Todavia, como obtiveram três amostras não tiveram a preocupação em realizar testes estatísticos para identificar qual dos hidrogéis obteve mais eficiência no que se refere a biodegradabilidade microbiana e capacidade de liberação controlada de ureia (DUTTA; KARAK, 2018).

Jin e colaboradores realizaram sínteses de poliésteres por policondensação, porém usando dois métodos para obtenção. Os poliésteres obtidos pelo método acoplado por micro-ondas e aquecimento convencional foram fortes o suficiente para que a preparação do filme fosse usada no estudo mecânico, em comparação com o poliéster obtido inteiramente por irradiação por micro-ondas. Os autores falam que os hidrogéis obtidos possuem o potencial para serem usados em diferentes aplicações, porém não especificam, mas enfatizam que podem substituir os poliésteres não renováveis. (JIN et al., 2017).

Liu e Wei realizaram uma síntese usando amido de batata pelo método de polimerização por enxerto de radicais livres. Obtiveram amostras com diferentes proporções de ácido acrílico e amido e assim realizaram algumas caracterizações. Concluíram que os hidrogéis superabsorventes porosos de amido/ácido acrílico podem

ser eficientes na remoção de corantes orgânicos catiônicos das águas residuais devido à sua capacidade de adsorção e com altas taxas de adsorção (LIU; WEI, 2016).

O autor Luo e colaboradores focam na problemática de fazer uma síntese polimérica usando o polissacarídeo agarose proveniente de algas marinhas com o fim de aplicá-lo para remover tricloroetileno e cromo hexavalente. As amostras demonstraram eficiência na remoção individual e simultânea dos contaminantes o que pôde ser comprovado com as caracterizações realizadas (LUO et al., 2016).

Os autores Barbosa colaboradores realizaram um trabalho objetivando avaliar a taxa de sobrevivência e crescimento inicial de 30 espécies arbóreas nativas do Cerrado, de mudas acondicionadas em tubetão (290 cm³), tubetinho (56 cm³) e bandeja (9 cm³), com e sem utilização de hidrogel a base de poliacrilato de potássio no plantio. O hidrogel não interferiu no estabelecimento e crescimento das mudas nos diferentes recipientes. Sobre desenvolvimento em crescimento e incremento em altura, concluíram que, garantido o estabelecimento das mudas, não houve diferenças entre recipientes, reforçando que manejos diferenciados poderão reduzir custos na restauração, em situações que exijam plantio total (BARBOSA; RODRIGUES; COUTO, 2013).

Felipe et al. realizaram estudos para avaliar o efeito do uso do hidrogel sintético sólido granulado da Hidroplan-EB® no plantio de mudas de *Eucalyptus dunnii* em vasos, relacionado com diferentes manejos hídricos, simulando condições de campo em solo do tipo Cambissolo Húmico. Os autores relatam que o hidrogel proporcionou aumento no teor de água no solo e o adiamento nos sintomas de estresse hídrico, principalmente quando a irrigação foi efetuada com menor frequência. A adição do polímero também proporcionou melhoria na qualidade das mudas, com maior acúmulo de massa seca. Concluíram que os resultados obtidos confirmam que a adição de hidrogel no solo otimiza a disponibilidade de água, com possibilidade de redução da mortalidade no plantio e maximização do crescimento das plantas na fase inicial de estabelecimento (FELIPPE et al., 2020).

Fonseca et al. determinaram o custo e o efeito de polímero hidrorretentor (hidrogel) na redução da mortandade de mudas de seis espécies florestais nativas do Cerrado, na recuperação de área degradada em Planaltina – Distrito Federal. Concluíram que o plantio no final da estação seca com hidrogel representa alternativa viável para reduzir a mortandade de mudas via mitigação dos efeitos do estresse hídrico

pós-transplante no final da estação seca, sem representar custo significativo adicional aos programas de recuperação de áreas degradadas de Cerrado (FONSECA et al., 2017).

O presente trabalho além de ter a preocupação com a eficiência na aplicação para agricultura, primeiramente procura evidenciar o uso da química verde na síntese, visando à utilização de substâncias e processos atóxicas tanto para o meio ambiente quanto para o ser humano, com uma proposta ainda não estudada pelos pesquisadores.

2.3. Degradação

O processo de degradação consiste na quebra das moléculas em moléculas menores até a obtenção de produtos mais. O que vai definir se o material produzido é degradável ou não é o tempo podendo ser em semanas ou meses.

A degradação pode ser influenciada por vários fatores como: massa molar, cristalinidade, morfologia, porosidade, rugosidade da superfície, pH, geometria da amostra desenvolvida, composição química/estereoisoméricas e solitação mecânica (DE PAOLI, 2009).

O processo de degradação pode ocorrer de quatro tipos: cisão de cadeias e reticulação, degradação sem cisão de cadeias, auto-oxidação e despolimerização. Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação a primeira etapa da degradação que é a iniciação sempre irá ocorrer, essa etapa de iniciação está relacionada com a quebra de uma ligação covalente seja da cadeia principal ou da cadeia lateral (DE PAOLI, 2009).

A degradação polimérica ocorre da seguinte forma: em meio aquoso, a água penetra na amostra e ataca as ligações químicas, diminuindo a cadeia polimérica. A hidrofiliabilidade permite o acesso das moléculas de água, onde, ocorre uma degradação mais rápida. Algumas regiões permanecem e suportam temporariamente as propriedades físicas da amostra até serem atingidos pela água. No solo a desintegração do material ocorre através dos micro-organismos que usam substâncias químicas na respiração celular, produção de aminoácidos e novos organismos podendo ocorrer por meio da degradação aeróbica (com a presença de oxigênio) ou da degradação anaeróbica (sem oxigênio) (DE PAOLI, 2009).

Existem vários ensaios e métodos de acompanhamento dos processos de degradação de um polímero como, por exemplo: envelhecimento ambiental ou envelhecimento acelerado, acompanhamento por processos térmicos, métodos

espectroscópicos, acompanhamento por medida da variação da massa molar, acompanhamento por ensaios mecânicos e etc. A metodologia escolhida dependerá do tipo de efeito que se deseja acompanhar podendo ir da simples observação visual ao uso de técnicas laboratoriais mais sofisticados (DE PAOLI, 2009).

2.4. Componentes proposto para essa pesquisa para a preparação de hidrogéis

Diante desse contexto, este trabalho visou preparar hidrogéis usando como precursor polimérico o polietilenoglicol. Para garantir mais hidroflicidade para o hidrogel foi proposto o uso do glicerol e como agente de reticulação o ácido cítrico.

2.4.1. Polietilenoglicol (PEG)

É um polímero de cadeia longa (figura 6), solúvel em água e muito usado para simular estresse por déficit hídrico pelo fato de ser atóxico a plântulas (ROBIN; UDDIN; BAYAZID, 2015).

Hidrogéis com polietilenoglicol podem possuir biocompatibilidade e degradabilidade, apresentando boa resistência mecânica com alto potencial para liberação controlada (ALEXANDER et al., 2014).

O PEG é um polímero que por natureza é extremamente solúvel em água e junto com outros polímeros é capaz de proporcionar ao material um efeito plastificante, melhorando propriedades mecânicas do material (FIORI; , PAULO HENRIQUE CAMANI; CARASTAN, 2019).

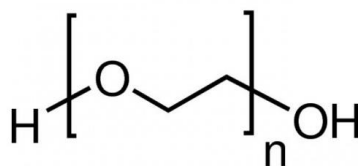


Figura 6: Fórmula estrutural do Polietilenoglicol

2.4.2 Glicerol

O glicerol ou propano-1, 2, 3-triol (nomenclatura de acordo com a IUPAC) é um composto cuja função orgânica é um álcool (figura 7), além de ser solúvel em água possui um caráter higroscópico devido aos grupos hidroxilas na sua estrutura. Tem como características físicas: líquido incolor, inodoro e viscoso sendo solúvel em substâncias polares e insolúvel em substâncias apolares (HEJNA et al., 2016).

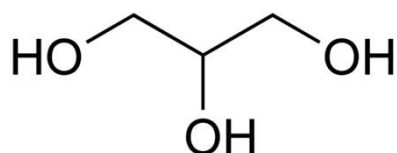


Figura 7: Fórmula estrutural do Glicerol

O glicerol é um subproduto da produção de biodiesel através da reação de transesterificação (figura 8), sendo uma indústria que cresce a cada dia devido às preocupações em minimizar o uso de combustíveis fósseis fonte de energia, como consequência a produção de glicerol denominado bruto aumenta significativamente. Diferente do glicerol puro, o glicerol bruto é altamente contaminado por metanol, ácidos graxos, sabões, ésteres metílicos e glicerídeos, por causa disso o glicerol é um composto relativamente barato, pois seu descarte pode gerar desafios econômicos e ambientais. Existem meios de purificar o glicerol bruto, porém, são bastante caros. Entretanto, a busca entre os pesquisadores em tornar esse glicerol bruto em um produto de valor agregado tem sido desafiador. (VALERIO et al., 2015)

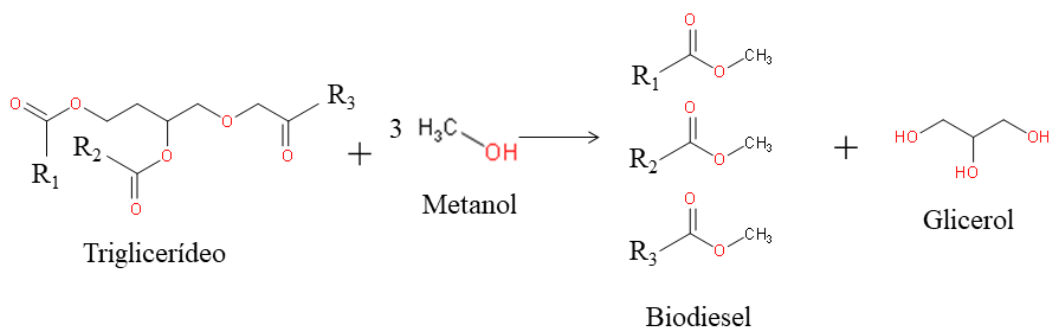


Figura 8: Reação de transesterificação para produção de biodiesel

Fonte: Modificado pela autora (HEJNA et al., 2016)

O glicerol bruto possui uma vasta aplicação nas indústrias mundiais e no Brasil, sendo que os principais consumidores são as indústrias de cosméticos, fármacos e na produção de sabões usado como umectante (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011). Alguns pesquisadores procuraram uma alternativa de convertê-lo em propanodiol, monômero muito usado na produção de polímeros e poliésteres. Outra alternativa, usada é a exportação mas mesmo assim há excesso de glicerol que são descartados ou estocados e a cada dia vêm sendo estudado meios para o seu consumo (PEITER et al., 2016).

Sendo assim, a seguinte proposta traz como alternativa o uso do glicerol bruto na síntese de hidrogéis sem ser necessário convertê-lo em um subproduto. Agregando valor econômico ao glicerol bruto, tendo em vista que quando adicionado na síntese polimérica o mesmo possui a capacidade de gerar mais hidrofiliabilidade e flexibilidade ao hidrogel por conta das hidroxilas. O teor de glicerol contido na síntese dos hidrogéis foi estabelecido através da quantidade dos grupos funcionais.

2.4.3. Ácido Cítrico

O ácido cítrico (figura 9) é um composto muito usado nas indústrias alimentícia como aromatizante e conservante, porém, também é usado na indústria farmacêutica e em cosméticos ajudando na regulagem do pH. Atualmente está sendo muito aplicado para produção de poliésteres por ser muito eficiente no processo de reticulação (HEJNA et al., 2016).

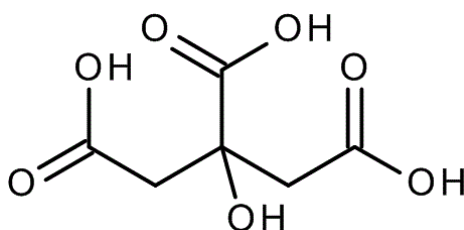


Figura 9: Fórmula estrutural do ácido cítrico

Os agentes de reticulação para a fabricação de hidrogéis poliméricos em geral são tóxicos e com isso o ácido cítrico além de ser um ótimo agente de reticulação é barato e não é tóxico. Uma característica importante dos biomateriais derivados do ácido cítrico é que ele fornece uma polifuncionalidade valiosa por conter três grupos de ácido carboxílico e uma hidroxila que participa da formação de reticulação da ligação éster, melhorando a compatibilidade e fornecendo ligações de hidrogênio (MALI; DHAWALE; DIAS, 2017).

2.4.4. Fósforo

Os solos brasileiros em sua maioria possuem baixa fertilidade por consequência do cultivo contínuo, com isso é necessário que a adubação seja feita de modo que ocorra o crescimento e produção das culturas. A adubação adequada é muito importante por tornar a planta menos suscetível ao ataque de pragas e doenças, maior tolerância ao período de seca além de aumentar a produtividade e a qualidade dos frutos em casos de

plantas frutíferas. O fósforo (P) está presente em todas as células vivas e como macronutriente é muito importante em muitas quantidades para as plantas, pois participa de processos vitais para as células vegetais como metabolismo energético e a fotossíntese (BARRA et al., 2019).

Elemento do quinto grupo e terceiro período podendo ser encontrado na natureza principalmente em forma de fosfatos, presente em alguns tipos de rochas. Por ser um macronutriente (nutrientes que ajudam a fornecer energia em grandes quantidades) é essencial para o crescimento das plantas, visto que a quantidade de P no solo é mínima por conta das condições climáticas a fertilização é um método agrônômico amplamente usado e eficaz para aumentar a produção agrícola, no entanto, não é sustentável devido ao esgotamento dos recursos de fosfato de rochas e aumento dos custos do fertilizante P. Estrume animal é um produto residual que contém altas concentrações de P, porém, seu uso pode acarretar excesso de nitrogênio. Sendo assim, pesquisadores veem estudando estratégias mais eficientes e sustentáveis para a gestão de P no plantio (LIU et al., 2020).

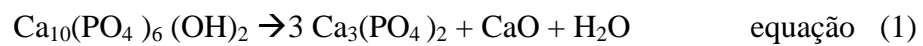
A farinha de ossos é um tipo de insumo agrícola proveniente de ossos bovinos que já é comercializado, capaz de conter uma quantidade de fósforo considerável para adubação (MATTAR; FRADE JÚNIOR; DE OLIVEIRA, 2014). Com isso, sua adição no hidrogel pode favorecer a aplicação de P no solo aumentando assim a produtividade agrícola.

2.4.5. Cálcio

O cálcio é um nutriente de grande relevância capaz de estimular o crescimento e o desenvolvimento das plantas, estimulando o crescimento dos frutos através da melhora na estrutura da parede celular e o crescimento radicular (CÁSSIO et al., 2016).

Elemento do segundo grupo e quarto período podendo ser encontrado na natureza em forma de carbonato, sulfatos e silicatos o cálcio é crucial como regulador no processo de crescimento da planta em todos os aspectos (MILIONI et al., 2019). Por ser um macronutriente catiônico o cálcio Ca^{2+} quando disponível é absorvido nos colóides do solo pela troca de cátions, elas passam para a solução do solo e depois são absorvidas pelas plantas. Um exemplo de colóides do solo são os óxidos (MILIONI et al., 2019).

Ossos calcinados possuem compostos que podem servir para a produção de fertilizantes e um desses compostos além do fósforo é o cálcio. O cálcio pode estar presente na farinha de ossos na forma de CaO proveniente da decomposição sofrida pela hidroxiapatita sob ação do calor (FERREIRA; SATURNINO; SANTOS, 2020). A reação de decomposição inicia-se a temperaturas superiores a 775 °C, conforme a equação 1:



A farinha de ossos além de ser muito usada como complemento alimentar de animais ruminantes é um ótimo insumo agrícola capaz de fornecer ao solo calagem e fosfatagem (FERREIRA; SATURNINO; SANTOS, 2020).

Através dessa pesquisa é possível entender que a farinha de ossos pode também ser incorporada em hidrogéis usados para aplicações agronômicas, tendo em vista que o mesmo proporciona ao material polimérico maior resistência mecânica quando comparado ao hidrogel puro. Essa característica foi observada usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Obtenção e caracterização de hidrogéis para aplicações agronômicas.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar hidrogéis;
- Estudar as propriedades de intumescimento dos hidrogéis;
- Estudar a degradabilidade dos hidrogéis em água, solução tampão pH 7,4 e no solo;
- Realizar o ensaio de retenção de água no solo;
- Avaliar a eficiência dos hidrogéis para o cultivo de soja

5. REFERÊNCIAS

- ABOBATTA, W. Impact of hydrogel polymer in agricultural sector. *Advances in Agriculture and Environmental Science: Open Access (AAEOA)*, v. 1, n. 2, p. 59–64, 2018.
- AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015.
- AKHTAR, M. F.; HANIF, M.; RANJHA, N. M. Methods of synthesis of hydrogels ... A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, v. 24, n. 5, p. 554–559, 2016.
- ALEXANDER, A. et al. Polyethylene glycol (PEG)-Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) based thermosensitive injectable hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 88, n. 3, p. 575–585, 2014.
- AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Hidrogéis Biodegradáveis: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas. p. 33, 2009.
- BARBOSA, T. C.; RODRIGUES, R. R.; COUTO, H. T. Z. DO. Tamanhos de recipientes e o uso de hidrogel no estabelecimento de mudas de espécies florestais nativas. *Hoehnea*, v. 40, n. 3, p. 537–556, 2013.
- BARRA, P. J. et al. Phosphobacteria inoculation enhances the benefit of P-fertilization on *Lolium perenne* in soils contrasting in P-availability. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 136, n. May, p. 107516, 2019.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quimica Nova*, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.
- CÁSSIO, A. et al. Adubação com potássio e cálcio na nutrição e produção de goiabeira ‘ Paluma ’ 1. p. 54–62, 2016.
- CHANDRIKA, K. P. et al. Novel cross linked guar gum-g-poly(acrylate) porous superabsorbent hydrogels: Characterization and swelling behaviour in different environments. *Carbohydrate Polymers*, v. 149, p. 175–185, 2016.
- CHENG, B. et al. Advances in chitosan-based superabsorbent hydrogels. *RSC Advances*, v. 7, n. 67, p. 42036–42046, 2017.
- CHENG, D. et al. 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 Chemistry*, v. 66, n. 23, p. 5762–5769, 2018.

- CHONGCHAROENCHAIKUL, T.; THAMYONGKIT, P.; POOMPRADUB, S. Synthesis, characterization and properties of a bio-based poly(glycerol azelate) polyester. *Materials Chemistry and Physics*, v. 177, p. 485–495, 2016.
- CONAB, C. N. D. A. Boletim de monitoramento agrícola. Acompanhamento da safra brasileira grãos. *Acomp. Safra bras. Grãos - Safra 2020/21*, v. 1, p. 1–12, 2021.
- D'ODORICO, P. et al. The global value of water in agriculture. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 117, n. 36, p. 21985–21993, 2020.
- DE PAOLI, M.-A. *Degradação E Estabilização De Polímeros*. p. 286, 2009.
- DIAS, G. et al. Efeitos do grau de reticulação com genipina em hidrogéis à base de quitosana para possível uso como biomaterial. v. 1, p. 26–34, 2020.
- DUTTA, G. K.; KARAK, N. One-Pot Synthesis of Bio-Based Waterborne Polyester as UV-Resistant Biodegradable Sustainable Material with Controlled Release Attributes. *ACS Omega*, v. 3, n. 12, p. 16812–16822, 2018.
- FELIPPE, D. et al. Growth, survival and gas exchange in *Eucalyptus dunnii* Maiden plants submitted to irrigation regimes and hydrogel application. *Revista Forestal Mesoamericana Kurú*, v. 17, n. 40, p. 11–20, 2020.
- FERREIRA, E.; SATURNINO, K. C.; SANTOS, T. R. DOS. Farinha de ossos calcinada: alternativa tecnológica para calagem e fosfatagem em solos tropicais? [s.l: s.n.].
- FIORI, A. P. S. DE M.; , PAULO HENRIQUE CAMANI, D. DOS S. R.; CARASTAN, D. J. Combined effects of clay minerals and polyethylene glycol in the mechanical and water barrier properties of carboxymethylcellulose films. p. 9, 2019.
- FONSECA, L. et al. Viabilidade do Hidrogel na Recuperação de Cerrado sensu stricto com Espécies Nativas. *Floresta e Ambiente*, v. 24, n. 0, 2017.
- GABALDI YONEZAWA, U.; REGINA DE MOURA, M.; AHMAD AOUADA, F. Estado da arte: um estudo sobre polímeros biodegradáveis na germinação e desenvolvimento de plantas State of art: a study about biodegradable polymers in the germination and plant development. n. 9, p. 69–78, 2017.
- GRANDIZOLI M., T. et al. Hidrogel como alternativa no aumento da capacidade de armazenamento de água no solo. *Water Resources and Irrigation Management*, v. 2, n. 2, p. 87–92, 2013.
- GÜNEŞ, A. et al. Evaluation of effects of water-saving superabsorbent polymer on corn (*Zea mays* L.) yield and phosphorus fertilizer efficiency. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, v. 40, n. 3, p. 365–378, 2016.

- HEJNA, A. et al. Potential applications of crude glycerol in polymer technology– Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 66, p. 449–475, 2016.
- JIN, L. et al. Synthesis of Fully Biobased Polyesters from Plant Oil. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 11, p. 9793–9801, 2017.
- JUNIOR, C. R. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila e hidrogel para uso agrícola. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia, p. 83, 2015.
- KULKARNI, A.; DASARI, H. Current Status of Methods Used in Degradation of Polymers: A Review. *MATEC Web of Conferences*, v. 144, p. 1–11, 2018.
- LIU, J. et al. The chemical nature of soil phosphorus in response to long-term fertilization practices: Implications for sustainable phosphorus management. *Journal of Cleaner Production*, v. 272, p. 123093, 2020.
- LIU, X.; WEI, Q. Removal of methylene blue from aqueous solution using porous starch-: G -poly(acrylic acid) superadsorbents. *RSC Advances*, v. 6, n. 83, p. 79853–79858, 2016.
- LUO, F. et al. Simultaneous removal of trichloroethylene and hexavalent chromium by green synthesized agarose-Fe nanoparticles hydrogel. *Chemical Engineering Journal*, v. 294, p. 290–297, 2016.
- MALI, K. K.; DHAWALE, S. C.; DIAS, R. J. Synthesis and characterization of hydrogel films of carboxymethyl tamarind gum using citric acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 463–470, 2017.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. Editora Edgard Blucher LTDA, v. 1, p. 191, 2004.
- MATTAR, E. P. L.; FRADE JÚNIOR, E. F.; DE OLIVEIRA, E. Caracterização físico-química de cinza de osso bovino para avaliação do seu potencial uso agrícola. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 44, n. 1, p. 65–70, 2014.
- MILANI, P. et al. Polymers and its applications in agriculture. *Polimeros*, v. 27, n. 3, p. 256–266, 2017.
- MILIONI, C. B. et al. Effect of calcium fertilization on silver vase bromeliad. p. 126–132, 2019.
- MOTTA, C. Preparação E Caracterização De Hidrogéis Superabsorventes a Partir De Quitosana E Poliacrilonitrila. p. 36, 2009.
- ONLINE, V. A.; AKTAS, N.; SAHINER, N. *RSC Advances*. 2015.

PARADELO, R.; BASANTA, R.; BARRAL, M. T. Water-holding capacity and plant growth in compost-based substrates modified with polyacrylamide, guar gum or bentonite. *Scientia Horticulturae*, v. 243, n. August 2018, p. 344–349, 2019.

PEITER, G. C. et al. Alternativas para o uso do Glicerol produzido a partir do biodiesel. *REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS*, v. 5, n. June, p. p.519-537, 2016.

ROBIN, A. H. K.; UDDIN, M. J.; BAYAZID, K. N. Polyethylene glycol (PEG)-treated hydroponic culture reduces length and diameter of root hairs of wheat varieties. *Agronomy*, v. 5, n. 4, p. 506–518, 2015.

SARMAH, D.; KARAK, N. Biodegradable superabsorbent hydrogel for water holding in soil and controlled-release fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, n. 13, p. 1–12, 2020.

SARUCHI et al. Biodegradable hydrogels of tragacanth gum polysaccharide to improve water retention capacity of soil and environment-friendly controlled release of agrochemicals. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 132, p. 1252–1261, 2019.

SHARMA, H. B. et al. *Journal of Science of the Total Environment*, p. 135907, 2019.

THAKUR, V. K.; KESSLER, M. R. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. *Polymer*, v. 69, p. 369–383, 2015.

TURIONI, C. et al. Biodegradable hydrogels: Evaluation of degradation as a function of synthesis parameters and environmental conditions. *Soil Systems*, v. 5, n. 3, 2021.

VALERIO, O. et al. Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. *Industrial Crops and Products*, v. 78, p. 141–147, 2015.

KINPARA, D. I. A importância estratégica do potássio para o Brasil. Planaltina – DF: Embrapa Cerrados, 2003.

URQUIAGA, S. Uréia: um adubo orgânico de potencial para a agricultura orgânica. *Cadernos de Ciência e Tecnologia*, Brasília, v.19, n 2, p.333-339, maio/agos, 2002.

CAPÍTULO I

Síntese de hidrogel a base de glicerol e ácido cítrico enriquecido com farinha de ossos.

(Normas de acordo com a revista Green Chemistry)

Os hidrogéis são constituídos de redes poliméricas estruturadas formadas por ligações covalentes ou interações físicas. Com isso, são capazes de absorver grandes quantidades de água, por serem altamente hidrofílicos. Esta pesquisa analisou o emprego do polietilenoglicol (PEG), glicerol, ácido cítrico e a farinha de ossos na obtenção de hidrogéis. As amostras foram sintetizadas pelo método de policondensação e após 24 horas de experimento obteve-se três tipos de hidrogel. Os hidrogéis foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em seguida, os hidrogéis obtidos foram submetidos a ensaios de intumescimento com 3 ciclos de repetição para determinar a eficiência dos hidrogel no que se refere a absorção de água onde foi possível observar que os mesmos podem ser considerados como polímeros superabsorventes, pois ao longo de cada ciclo notou-se que as estruturas se relaxavam ainda mais para a absorção da água por conta da quebra dos pontos de reticulação. Os hidrogéis foram submetidos à testes de degradação em água, solução tampão pH 7,4 e no solo, onde observou-se pelo teste de tukey a 5% de probabilidade, diferenças no comportamento das amostras em cada solução cujos hidrogéis H-C e H-FC se degradarão melhor na solução tampão e no solo respectivamente. Realizou-se também um ensaio de retenção de água no solo cujos resultados foram analisados pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade, onde comprovou um aumento na umidade relativa do solo independente da quantidade das amostras o que permite serem usados como agentes hidrorretentores no solo. A eficiência referente à aplicação do hidrogel H-FO foi estudada adicionando-o no cultivo de soja (*Glycine Max*), cujos resultados referente as características da planta não foram significativos. Todavia, foi observado que o hidrogel H-FO se mostrou eficiente para manter o solo úmido quando comparado ao solo sem nenhuma dosagem de hidrogel. Podendo ser usado em períodos de déficit hídrico.

Palavras chaves: Policondensação; Intumescimento; Degradação; Reticulação; hidrorretentor; Déficit Hídrico.

1. INTRODUÇÃO

A má gestão dos recursos hídricos e as constantes mudanças climáticas vêm se intensificando a cada ano que se passa. Dificuldades estas que são protagonistas de uma situação mundial, pois não é só no Brasil que ocorrem estiagem (D'ODORICO et al., 2020). A agricultura é um dos campos que mais utiliza os recursos hídricos e a que sofrerá maiores impactos com a sua escassez (ABOBATTA, 2018). A busca por tecnologias na área de materiais tem sido concomitantemente para minimizar esses problemas, visto que a água junto com a produção de alimentos é de suma importância para o ser humano.

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) conforme monitoramento realizado no dia 20 de setembro de 2021, no estado de Goiás a colheita de algodão, da segunda safra de milho e sorgo obtiveram resultados muito abaixo do esperado devido à escassez hídrica (CONAB, 2021). Esta intempérie climática está sendo comum no bioma Cerrado no estado de Goiás região bastante ativa no setor agrícola cuja colaboração no produto interno bruto (PIB) é alta devido a produção de grãos e cana-de-açúcar. E o que tem sido feito para a diminuição do déficit hídrico?

Segundo levantamentos do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) referente à produção agrícola, o município de Rio Verde contribui grandemente para o crescimento econômico através do campo agrícola, ocupando o 5º lugar no ranking nacional em 2019. Sabendo que as mudanças climáticas trazem consigo diversas ameaças na fauna e na flora conseqüentemente no setor econômico, sobretudo na área agrícola é necessário mais do que nunca, despertar uma consciência de sustentabilidade (LIU; REZANEZHAD; LENNARTZ, 2022)(GÜNEŞ et al., 2016). Nesse contexto, o uso de tecnologias que favorecem a diminuição do déficit hídrico no bioma deste município é de grande relevância no âmbito nacional (FONSECA et al., 2017).

O uso de hidrogel polimérico para o uso no setor agrícola está sendo um marco pois, alguns desses hidrogéis podem ser usados como agente hidrorretentor (PARADELO; BASANTA; BARRAL, 2019), capaz de manter o solo úmido por mais tempo diminuindo gastos com a irrigação. (FERNANDES; ARAUJO; CAMILI, 2015) No entanto, a preocupação em obter materiais degradáveis (TURIONI et al., 2021) e biocompatíveis vem se intensificando cada vez mais pelo fato de minimizar a poluição ambiental e não prejudicar a saúde do ser humano (LIU et al., 2020).

Os hidrogéis são materiais poliméricos que possuem alta hidrofílicidade e ao mesmo tempo são insolúveis, muitos desses hidrogéis são provenientes em sua maioria de indústrias petroquímicas (DE PAOLI, 2009) cujos monômeros são prejudiciais ao meio ambiente (SHARMA et al., 2019), exemplos de precursores muito usados em síntese de hidrogéis são a acrilamida (CHENG et al., 2018)(PARADELO; BASANTA; BARRAL, 2019) e o ácido acrílico (MILANI et al., 2017). O hidrogel a base de glicerol e ácido cítrico obtido nesta pesquisa é uma alternativa de material biodegradável e biocompatível que pode ser usado na agricultura com a finalidade de promover o aumento da umidade de água no solo nos períodos de escassez.

Tendo em vista que a maioria dos hidrogéis possuem baixa degradabilidade, o uso de precursores que elevem essa característica são fundamentais para obtenção de um material atóxico ao meio ambiente. O glicerol com suas hidroxilas e o ácido cítrico com seus três grupos de ácido carboxílico e uma hidroxila, além de serem atóxicos e promoverem mais hidrofílicidade ao hidrogel, junto com a farinha de ossos possuem a capacidade de aumentar a resistência mecânica do material (MALI; DHAWALE; DIAS, 2017).

A farinha de ossos é um resíduo de ossos oriundo de abates de bovinos que contém quantidades significativas de fósforo (35,81%) e cálcio (33,07%) em vista do superfosfato simples (que possui 18% de fósforo e 16% de cálcio) adubo muito consumido na agricultura (MATTAR; FRADE JÚNIOR; DE OLIVEIRA, 2014). A adição de farinha de ossos na rede polimérica do hidrogel pode ser benéfico por conter os macronutrientes fósforo e cálcio e por melhorar a estrutura do mesmo, colaborando com uma estrutura física e cavidades bem definidas o que pôde ser comprovado nesta pesquisa através do MEV.

Desse modo, o seguinte trabalho objetivou sintetizar hidrogéis a base de glicerol e ácido cítrico com adição da farinha de ossos e fosfato de cálcio na composição. Caracterizações e ensaios foram realizados para determinar a influência desses compostos na eficiência do hidrogel junto com estudos do grau de intumescimento, degradação em três tipos de soluções (água, solução tampão pH 7,4 e solo), retenção de água no solo e por fim foi feito um ensaio de déficit hídrico em sementes de soja (*Glycine Max*) com o intuito de avaliar sua eficiência no que se refere a aplicação.

2. MATERIAIS

Poli(etileno glicol) de massa molar 400g/mol fornecido pela Sigma- Aldrich Brasil Ltda (99%), Ácido Cítrico monohidratado fornecido pela Sigma- Aldrich Brasil Ltda (99,5%), Glicerol fornecido pela Sigma- Aldrich Brasil Ltda (99%), Fosfato de Cálcio fornecido pela Sigma- Aldrich Brasil Ltda, foi calcinado a 900°C por 2 horas, Fosfato de Sódio fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda (98%), Fosfato de Potássio fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda (99%). Farinha de ossos (1Kg) adquirida no comercio local (NUTRIPLAST) foi calcinada a 900°C por 3 horas, 30 potes de polietileno com furos pra drenagem de água, sacos de polipropileno.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Sínteses dos Hidrogéis

Foi usado balão de três bocas para cada síntese realizada onde para primeira usou-se polietilenoglicol 400g/mol, glicerol, ácido cítrico e farinha de ossos (H-FO). Para segunda e terceira sínteses mantiveram-se as mesmas quantidades de polietilenoglicol (PEG), glicerol e ácido cítrico (H-C, amostra controle) e na terceira ao em vez de farinha de ossos adicionou-se fosfato de cálcio (H-FC). A tabela 1 mostra as quantidades em massa e em mol que foram usadas.

Tabela 1: Quantidades usadas em cada síntese.

Amostras	PEG	Glicerol	Ácido Cítrico	Farinha de Ossos	Fosfato de Cálcio
H-FO	12,63g (0,0315mol)	3,02g (0,0315mol)	13,28g (0,063mol)	0,07g	-
H-FC	12,6g (0,0315mol)	2,90g (0,0315mol)	13,23g (0,0315mol)	-	0,05g
H-C	12,6g (0,0315mol)	2,9g (0,0315mol)	13,23g (0,0315mol)	-	-

A síntese foi mantida sob agitação com temperatura de 150°C cerca de três horas, após as três horas a temperatura foi alterada para 120°C e mantida durante 24 horas em atmosfera de argônio (para não ocorrer interferência do oxigênio da atmosfera externa). Passado às 24 horas o sistema foi desligado e a amostra foi submetida ao processo de dialise em água previamente fervida e borbulhada com gás argônio, com

troca da água duas vezes no dia durante sete dias. Em seguida o hidrogel purificado foi congelado e liofilizado para caracterizações. Todas as três sínteses foram realizadas nas mesmas condições.

3.2.2 Caracterizações

As análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas (Centro Multiusuário de Análises – CEMA/IFGoianoRV) em um equipamento modelo PerkinElmer Frontier. Pequenos pedaços das amostras liofilizadas foram posicionadas no cristal de germânio de um acessório Micro-ATR, os espectros foram com resolução de 4 cm^{-1} e 4 acumulações na faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} .

As imagens da morfologia das amostras foram analisadas através de um microscópico eletrônico de varredura no modelo Jeol JSM-IT300, operado nas seguintes condições: alto vácuo com tensão de aceleração de elétrons de 10kV no modo de detecção de elétrons secundários (SED). As amostras foram fraturadas após banho em nitrogênio líquido e receberam recobrimento de ouro como material condutor.

3.2.3 Determinação do grau de intumescimento (%GI) dos hidrogéis

O grau de intumescimento foi determinado em triplicada onde foi usado cerca de $0,1\text{ g}$ das amostras H-FO, H-FC e H-C. Cada uma das amostras foram imersas em água deionizada em béqueres separados e mantidas em intervalos de tempo pré-determinados (0 min, 5min, 10min, 20min, 30min, 60min, 2 horas, 24 horas, 48 horas). Após cada intervalo de tempo as amostras foram pesadas e as massas (M_T) registradas. Em seguida calculado o GI através da equação (1):

$$\%GI = \frac{M_T - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

Onde M_T é a massa intumescida no tempo T e M_0 é a massa seca antes da amostra ser imersa na água (MOTTA, 2009).

As determinações do GI para cada hidrogel foram repetidas em três ciclos de intumescimento-secagem-intumescimento. No intervalo dos ciclos as amostras foram secas na estufa à 50°C , até massa constante, em seguida, repetiu-se o procedimento para determinação do GI descrito anteriormente empregando as mesmas amostras.

3.2.4 Avaliação da degradabilidade dos hidrogéis em meio aquoso

O estudo de degradação foi realizado nos hidrogéis sintetizados (H-FO, H-FC e H-C) através do monitoramento de suas massas ao longo do tempo. Para isso este processo foi realizado nos meios líquidos água deionizada (pH 6) e solução tampão de fosfato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$ com pH igual a 7,4). Inicialmente as amostras foram inseridas em sacos porosos de polipropileno (figura 1a), e pesados. Depois os saquinhos contendo as amostras foram imersos na água (figura 1b) e em solução tampão (figura 1b). Em ambos os processos as massas foram monitoradas através da balança analítica por 60 dias, como foi feito em duplicada eram retirados dois saquinhos a cada 5 dias e levados a estufa para secar numa temperatura entre 70 a 80°C por 24 horas, após a secagem eram aferida as massas. Os resultados de variação foram analisados de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

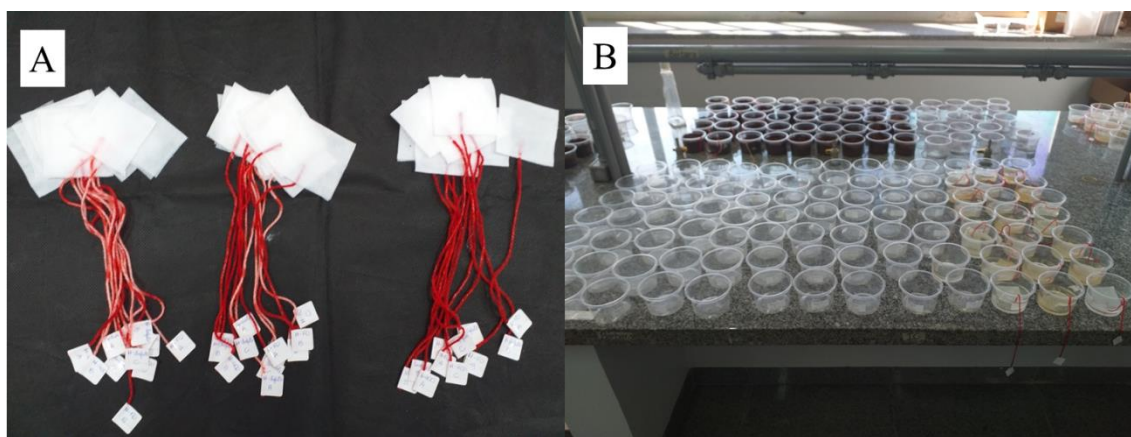


Figura 1: Sacos de polipropileno (A) montagem experimental de degradação em meio aquoso (B).

Fonte: Elaborado pela autora

3.2.5 Avaliação da degradabilidade dos hidrogéis no solo

Neste experimento utilizou-se um solo argiloso caracterizado como latossolo vermelho distroferrico. A caracterização química inicial do solo, analisada segundo a metodologia descrita por (VAN et al., 2001), nas camadas de 0-0,20 e 0,20-0,40 m, foram respectivamente: pH (CaCl_2) 4,8 e 4,5; O.M. 44 e 35 g dm^{-3} ; P (extraível por resina) 7 e 3 mg dm^{-3} ; Ca 17 e 10 mmolc dm^{-3} ; Mg 10 e 7 mmolc dm^{-3} ; K 2,7 e 1,4 mmolc dm^{-3} ; H+Al 42 e 47 mmolc dm^{-3} ; Al 1 e 6 mmolc dm^{-3} ; S-SO₄ 2-6 e 15; soma das bases 29,7 e 18,4 mg dm^{-3} ; e CEC 71,7 e 65,4 mmolc dm^{-3} ; saturação por bases 41 e 28%. A granulometria textural, nas camadas de solo de 0-0,20 e 0,20-0,40 m foram

respectivamente: 366 e 420 g kg⁻¹ de argila; 468 e 432 g kg⁻¹ de areia; e 166 e 148 g kg⁻¹ de lodo.

Inicialmente 100g do solo foi adicionada em potes de polietileno os quais foram reservados. Massas de 1g de cada hidrogel (H-FO, H-FC e H-C) foram pesadas e inseridas em sacos porosos de polipropileno. Em seguida, os saquinhos contendo hidrogéis foram inseridos sob o solo e ao longo do experimento os solos foram regados com água com um borrifador todos os dias para manter a microbiota do solo ativa. As massas dos hidrogéis foram monitoradas de 5 em 5 dias durante 60 dias (figura 2) perfazendo um total de 45 saquinhos em 11 pontos de coleta. Os sacos contendo hidrogéis eram retirados, removidas o excesso de solo na superfície, secos em estufa em torno de 70 a 80°C e as massas medidas. O experimento foi realizado em duplicata e os resultados de variação de massas foram analisados de utilizando-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade.



Figura 2: Montagem experimental de degradação no solo

Fonte: Elaborado pela autora

3.2.6 Ensaio de retenção de água no solo

Esse ensaio foi realizado com o intuito de demonstrar a eficiência dos hidrogéis em manter a umidade do solo. Massas determinadas dos hidrogéis obtidos (H-FO, H-FC e H-C) foi misturada em 30g de solo argiloso em segundo os teores 0, 1, 2 e 3%. O

experimento foi montado em potes contendo furos para drenagem de água, onde se colocou primeiro uma camada de solo em seguida o hidrogel e outra parte do solo por cima do hidrogel. Em seguida o solo foi saturado com água deionizada constantemente por 2 horas cujo excesso foi retirado através do dreno. Esta etapa teve o intuito de abastecer os hidrogéis com água mantendo assim o máximo de intumescimento. Em seguida a massa do conjunto (pote+solo+hidrogel) foi aferido todos os dias num período de 20 dias até que atingisse um valor aproximado à umidade inicial. O experimento foi realizado em triplicata (figura 3). Os resultados foram obtido através do teste estatístico de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

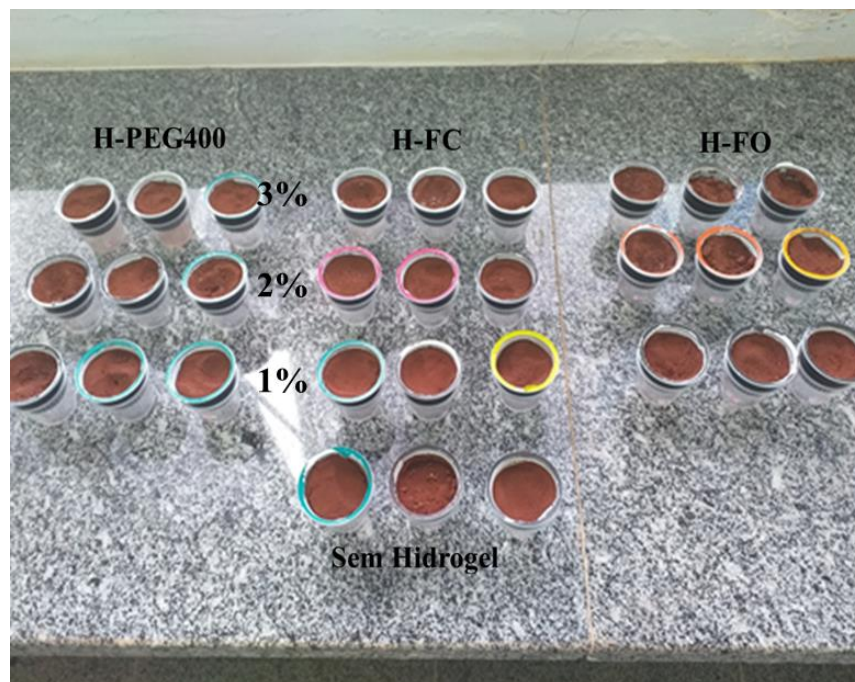


Figura 3: Montagem do experimento de retenção de água no solo (potes contendo solo + hidrogéis, exceto os três primeiros que são sem hidrogéis)

Fonte: Elaborado pela autora

3.2.7. Ensaio de déficit hídrico em sementes de soja (*Glycine Max*)

O experimento foi realizado no Instituto Federal Goiano, *Campus* Rio Verde no Laboratório de Hidráulica e Irrigação. O delineamento experimental utilizado foi em blocos casualizados (DBC), em esquema fatorial 2 x 3 + 1, com 4 repetições. Os tratamentos consistiram em: 3 doses do hidrogel H-FO (0, 1 e 2%), 2 níveis de água no solo (70 e 40% da capacidade de campo) e, um tratamento com 100% da capacidade de campo sem o uso do hidrogel. Utilizou-se um total de 28 vasos de 5 kg, onde,

preencheu-se 3kg de solo, foi colocada uma camada intermediária de 1 kg do preparado (solo + hidrogel), cobrindo com uma camada de 1 kg de solo (Figura 4).



Figura 4. Montagem do experimento de déficit hídrico.

Foi implantada a cultura da soja por um período de 60 dias, em que foram semeadas 10 sementes por vasos, mantendo-se apenas duas plantas após os 7 dias de semeadura (DAS).

O manejo da irrigação foi efetuado de forma diária, através do monitoramento da umidade do solo com sensores de umidade FDR (Frequency domain reflectometry), instalados no solo na profundidade de 0,20 m. As leituras foram realizadas diariamente, possibilitando, dessa maneira, a avaliação do consumo hídrico da cultura. O volume de solo no vaso era de $0,0034 \text{ m}^3$, sendo que a capacidade de campo foi estimada em $0,45 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$, 70% da CC = $0,3150 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ e 40% da CC = $0,1800 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$.

Com este monitoramento, foi possível determinar: a umidade do solo média diária do vaso ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$), o consumo total de água pela planta (ml total), o consumo médio diário de água pela planta (ml por dia), a quantidade de litros de água estimada por hectare (l ha^{-1}) e a diferença do consumo de água das plantas sem hidrogel comparada com aquelas que possuíam hidrogel (%).

Foram mensuradas as variáveis biométricas das plantas aos 45 e 60 DAS, sendo: altura da planta (AP - cm), com o auxílio de uma régua graduada, mensurada compreendendo a distância, na haste principal, entre o colo e a parte mais dista da planta, número de trifólios (NTF), através de uma contagem simples e a massa seca total

da planta (MST - g), com o auxílio de uma estufa de secagem com circulação de ar forçado, a 75°C por 48 horas (ou até não se observar mudança de peso com aumento do tempo de secagem).

Os dados de biometria foram submetidos à análise da variância pelo teste F ($p < 0,05$), e em casos de significância, foi realizado o teste de média Tukey ($p < 0,05$), utilizando o software estatístico Sisvar (FERREIRA, 2011).

4. Resultados e discussão

4.1. Sínteses dos Hidrogéis

Os hidrogéis obtidos foram designados de acordo com a composição: um com farinha de ossos (H-FO) outro com fosfato de cálcio (H-FC) e o controle (H-C). Os três hidrogéis sintetizados (figura 5 A-C) possuíam um aspecto rígido vitrificado contendo aprisionamento de bolhas no interior. As três amostras foram submetidas a diálise (para promover à remoção dos precursores que não reagiram e de fragmentos poliméricos de baixa massa molecular) (figura 5 D-F). Os três hidrogéis incharam devido à alta hidrofilicidade, onde, os grupos polares são hidratados em contato com a água. O hidrogel H-FC apresentou coloração mais clara do que os H-FO e H-C. Após secos (figura 5 G-I) eles mantiveram a rigidez, no entanto, ficaram mais macios do que a forma inicial e com aspecto esponjoso.

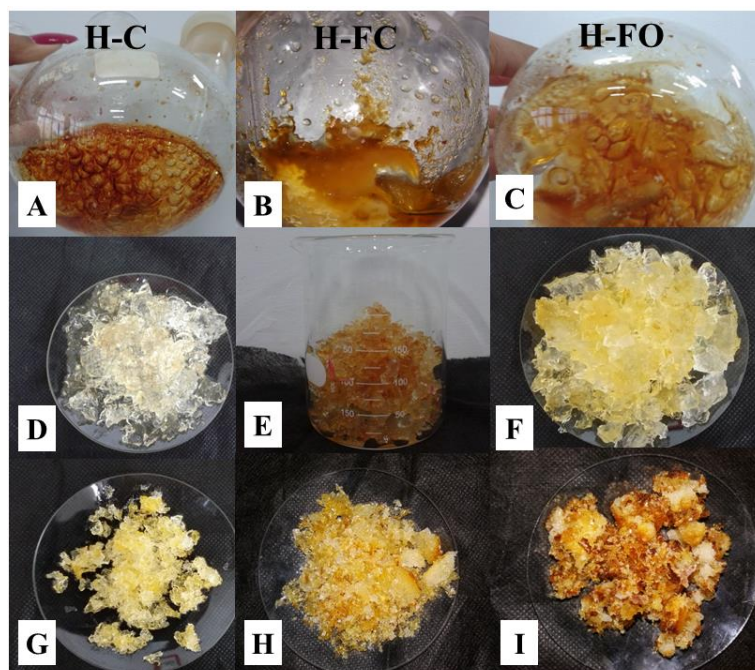


Figura 5: Hidrogéis H-C, H-FC e H-FO respectivamente de a-c após síntese; d-f após diálise; g-i após secagem.

Fonte: Elaborado pela autora

Diante disso, é importante enfatizar que os precursores usados nas sínteses são altamente solúveis em água (PEG, glicerol e ácido cítrico) e que após a reticulação química (momento em que os grupos funcionais sofrem a reação de policondensação) obtêm-se hidrogéis sólidos insolúveis e concomitante hidrofílicos (AHMED, 2015), característica fundamental que mostra a formação de hidrogéis

3.2 Caracterizações

3.2.1 Análise de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A figura 6 mostra o espectro de FTIR das amostras H-FO, H-FC e H-C. Analisou-se as principais bandas características em 3435 cm^{-1} à 3200 cm^{-1} uma banda larga referindo-se aos estiramentos das ligações O-H de hidroxilas. Ocorre pela presença de glicerol nos hidrogéis. Segundo o livro do Bellamy a faixa de banda OH de ácido com ligação de hidrogênio é mais em baixo (3000 a 2500). E percebe-se nos espectros das amostras que a banda atribuída à hidroxila tem um máximo próximo de 3400 e um ombro em 3250 cm^{-1} . Esse ombro pode ser um indicativo da hidroxila de ácido carboxílico dos fragmentos moleculares oriundos do ácido cítrico (BELLAMY, 1975).

Em 2896 cm^{-1} à 2877 cm^{-1} são atribuídas à uma banda menos intensa aos estiramentos das ligações C-H alifáticos de carbono terciário. Em 1725 cm^{-1} uma banda intensa e estreita notada nas três amostras no qual refere-se as vibrações das ligações C=O de ácidos carboxílicos. Segundo o espectro NIST as bandas em 1729 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} são da carbonila do ácido cítrico atribuídas as carbonilas em posição α e β carbono central, respectivamente.

Em 1176 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} observa-se os estiramentos das ligações C-O de (são duas bandas entre $1200 - 1050\text{ cm}^{-1}$) ésteres. Segundo Bellamy a banda C-O de éster aparece em maior frequência (cerca de 1200 cm^{-1}) e não se desloca muito. É acompanhada da banda C-O de álcool residual em menor frequência, que por sua vez a posição varia bastante com a estrutura do álcool podendo cair em algum lugar entre $1200-1000\text{ cm}^{-1}$. Portanto, pela inspeção do espectro das amostras pode-se inferir a banda em 1176 cm^{-1} ao estiramento C-O de éster e a banda em 1085 cm^{-1} ao estiramento C-O do glicerol e do PEG (BELLAMY, 1975). O aparecimento dessas bandas confirmam que houve uma reticulação química para a formação dos hidrogéis (figura 7; figura 8).

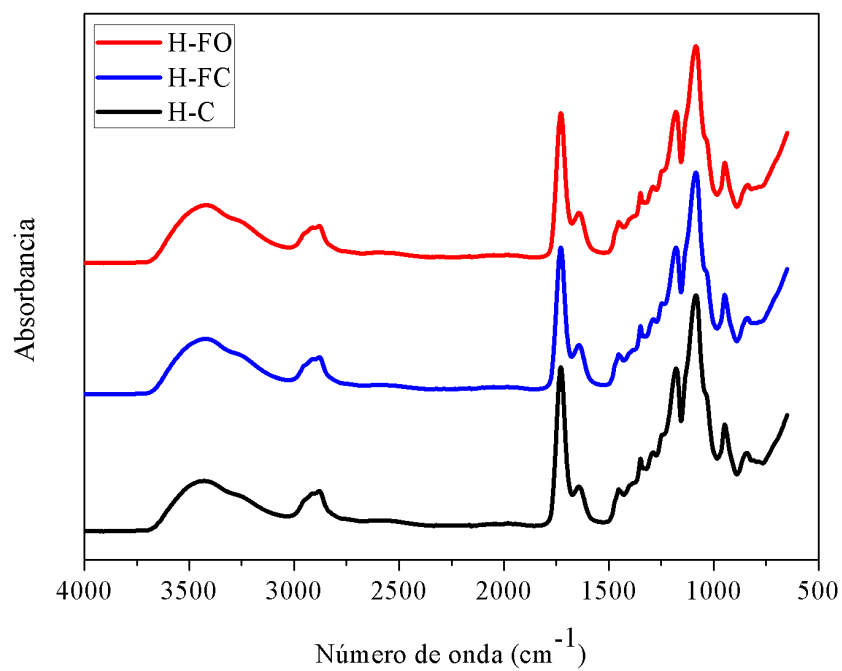


Figura 6: FTIR das amostras H-FO, H-FC e H-C mostrando as principais bandas.

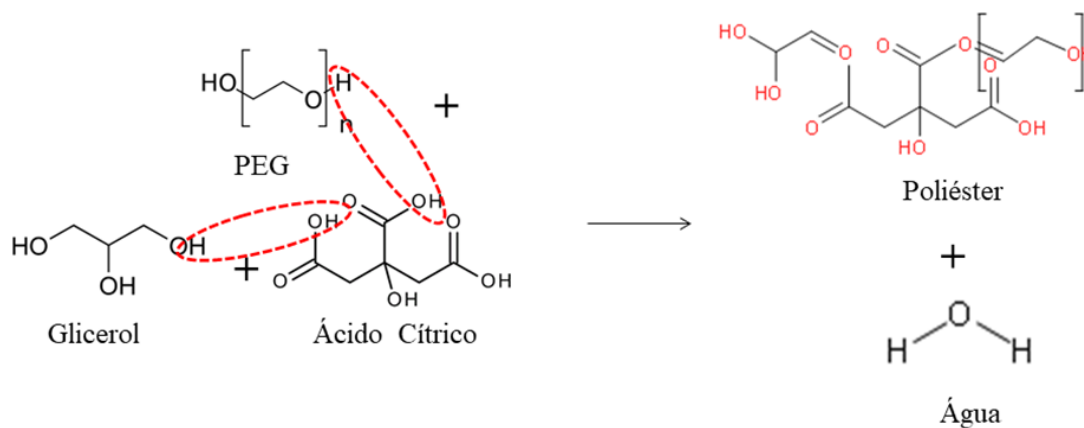


Figura 7: Esquema da reação de esterificação para a formação dos hidrogéis

Fonte: Elaborado pela autora

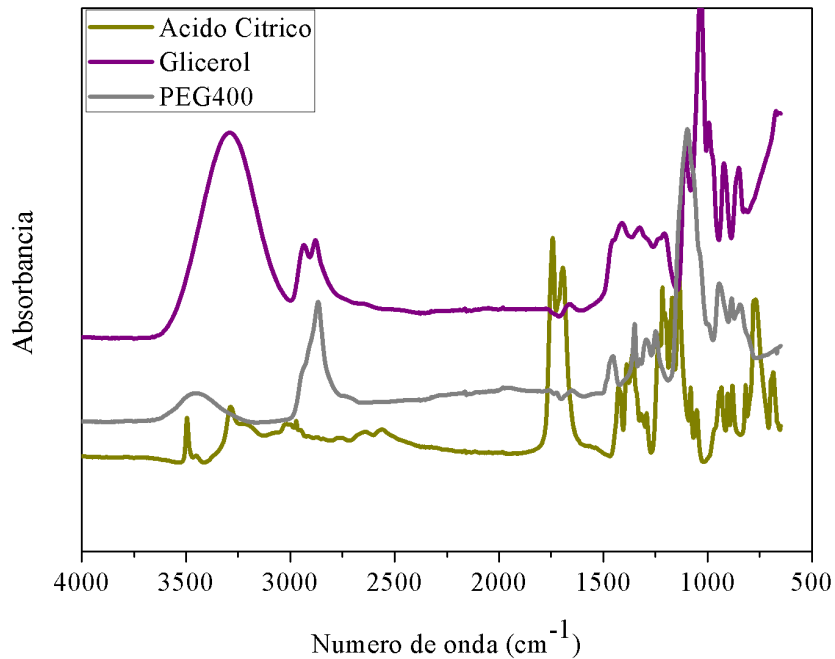


Figura 8: FTIR dos reagentes utilizados na síntese dos hidrogéis

Fonte: Elaborado pela autora

Segundo Bellamy e o espectro NIST do ácido cítrico, são esperadas duas bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ e nas amostras são observadas em 1729 e 1638 cm^{-1} , a carbonila de éster saturado cai na faixa de 1750 a 1730 cm^{-1} . Como não observou-se ombro ou deslocamento da banda de maior frequência, a de 1729 , pode-se dizer que não é possível diferenciar o estiramento de carbonila de ácido e de éster para este espectro realizado com as amostras num pH ácido. Em 947 cm^{-1} e 965 cm^{-1} observa-se bandas de O-H devido a deformação angular fora do plano das vibrações C=O de ácidos carboxílicos (BELLAMY, 1975);(NIST, 2021).

Nas figuras 9 mostra o espectro relacionado ao fosfato de cálcio e a farinha de ossos usados nas amostras H-FC e H-FO respectivamente, onde, nota-se as bandas características. Na figura 9A no espectro do fosfato de cálcio foi observado apenas uma banda fina e intensa em 1002 cm^{-1} referente ao estiramento P-O que cai na faixa entre 1100 a 950 cm^{-1} . Na figura 9B no espectro da farinha de ossos segundo Berzina observa-se 3637 cm^{-1} uma banda fina e pouco intensa referente a O-H, uma banda atribuída a OH de CaOH, tem perfil fino e posição fixa. A banda em 1414 é devido ao estiramento C-O do grupo CO_3^{2-} (carbonato). Em 1030 cm^{-1} observa-se banda de PO_4^{3-} . E a banda em 874 cm^{-1} é devido HPO_4^{2-} referente a 3 (BERZINA-CIMDINA; BORODAJENKO, 2012).

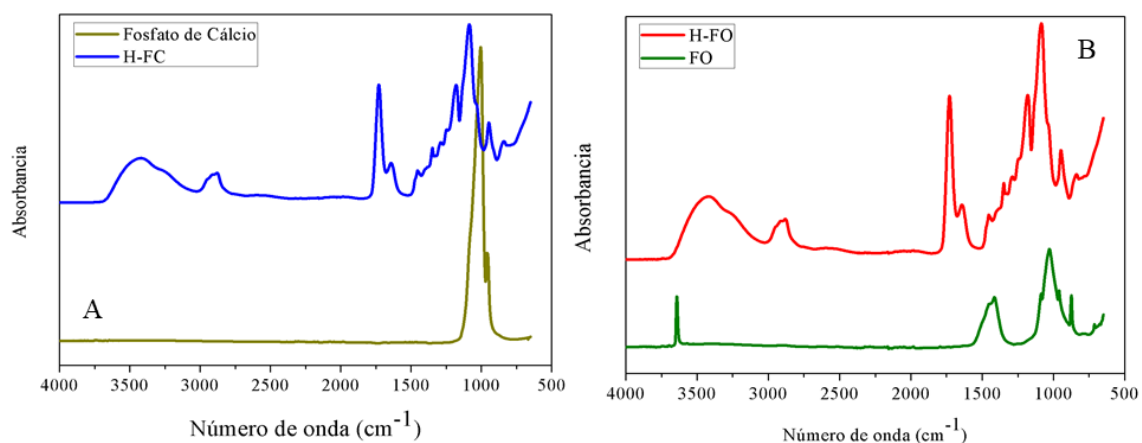


Figura 9: FTIR: H-FC e fosfato de cálcio (A) e H-FO e farinha de ossos (B)

4.2.2 Análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de hidrogéis foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Nas imagens da H-FO (figura 10) é possível observar cavidades grandes com paredes espessas. A superfície externa e interna das cavidades é lisa e as bordas bem definidas e afiadas. Também apresenta superfície na fratura da amostra de planos lisos e relevo escamado mostrando regiões bastante consolidadas.

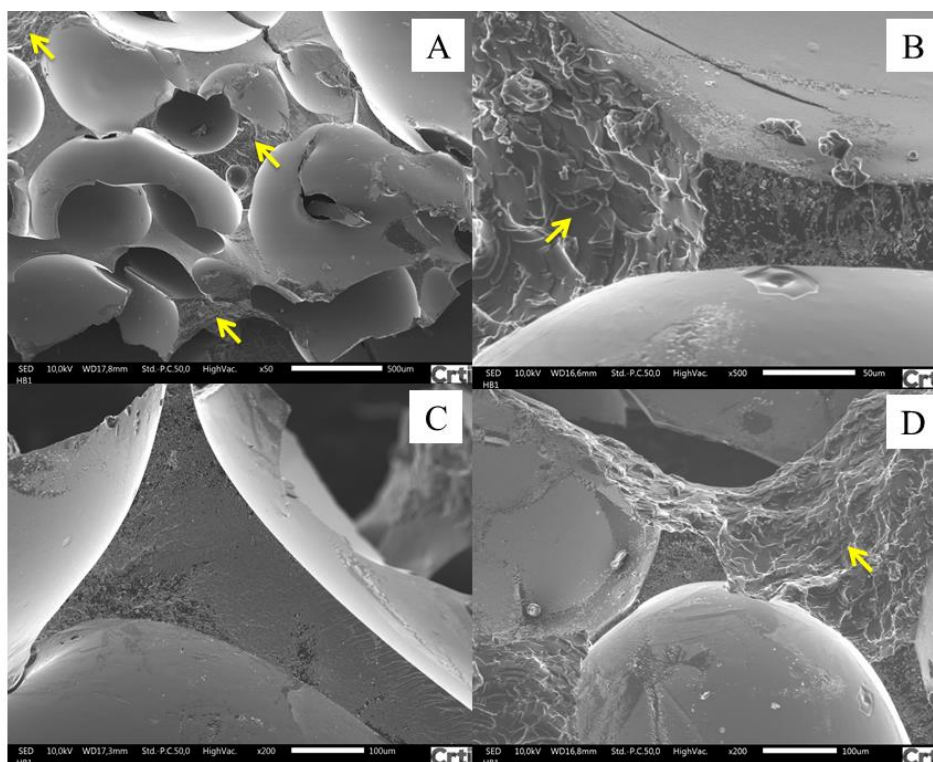


Figura 10: Imagens da morfologia da amostra H-FO (A) 500 μm , (B) 50 μm , (C) 100 μm e (D) 100 μm .
Regiões de fraturas estão demarcadas com seta.

Na figura 11 é possível visualizar a morfologia da amostra H-FC que apresentou superfície lisa e com bordas definidas. São observadas poucas cavidades e muitas fissuras. A superfície exposta por fratura da amostra também apresenta planos lisos, com relevo semelhante a escamas, o que indica um polímero bastante consolidado nestas regiões.

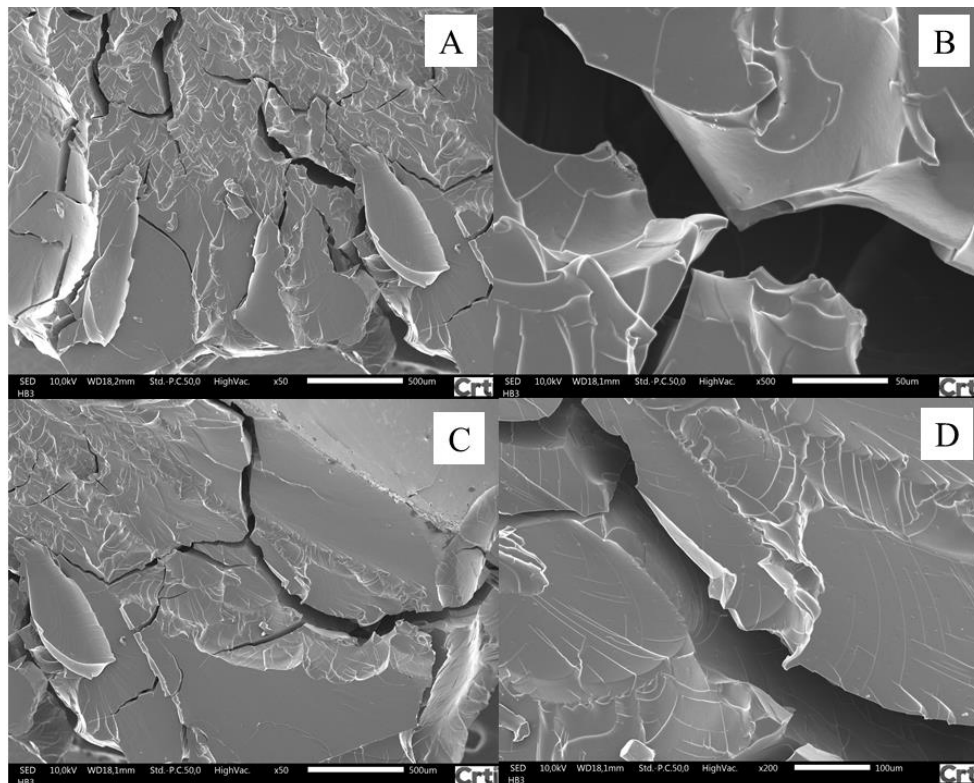


Figura 11: Imagens da morfologia da amostra H-FC sendo (A) 500 μm , (B) 100 μm , (C) 50 μm e (D) 500 μm

A morfologia da amostra H-C em diferentes escalas estão apresentadas na figura 12, onde, observa-se cavidades com bordas indefinidas e regiões de fratura. Nas imagens das amostras H-FC e H-FO nota-se uma superfície mais lisa do que H-C, essa característica possivelmente pode ter sido ocasionada pela adição dos aditivos inorgânicos que confere a estrutura polimérica maior resistência mecânica

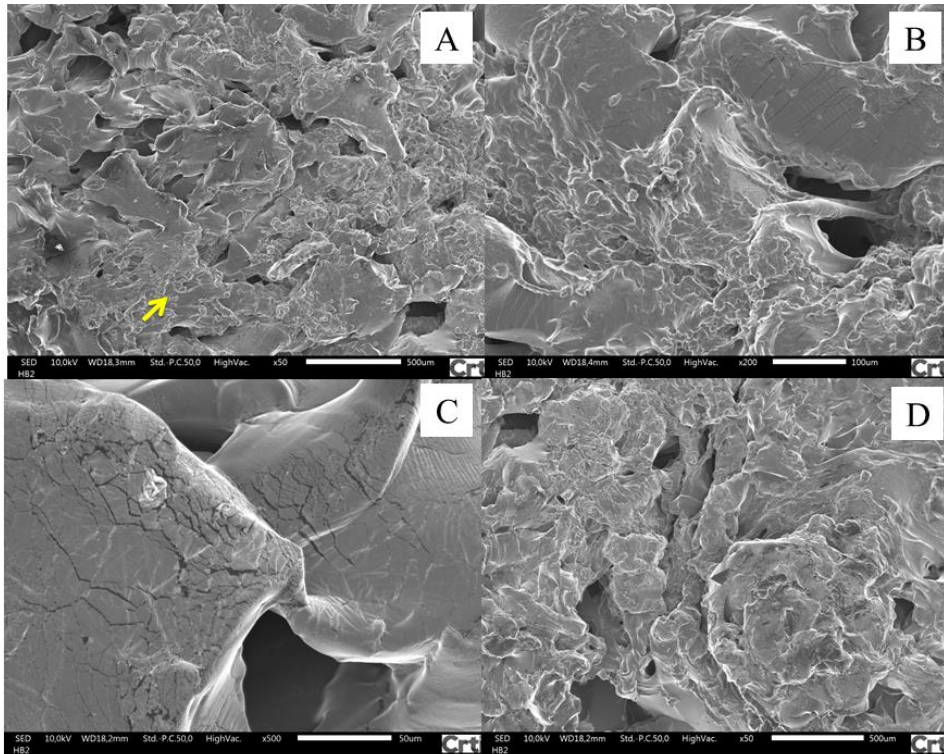


Figura 12: Imagens da morfologia da amostra H-C sendo (A) 500µm, (B) 100 µm, (C) 50 µm e (D) 500 µm. Regiões de fraturas estão demarcadas com seta.

4.3. Grau de Intumescimento (%GI)

A capacidade dos hidrogéis em absorver água foi avaliada através da determinação do grau de intumescimento percentual (GI). A figura 13 mostra os valores de GI determinados em três ciclos para os hidrogéis H-FO, H-FC e H-C em função do tempo por um período de 48 horas. Observa-se em todos os casos que a curva apresentada de GI versus tempo mostra um rápido crescimento em curto intervalo de tempo da ordem de 48 horas seguido de um platô. Esse comportamento demonstra a rápida capacidade de intumescimento dos hidrogéis sintetizados. Os valores máximos de GI (GI_{max}) foram determinados pela intersecção no eixo y de uma linha tangente traçada junto ao platô.

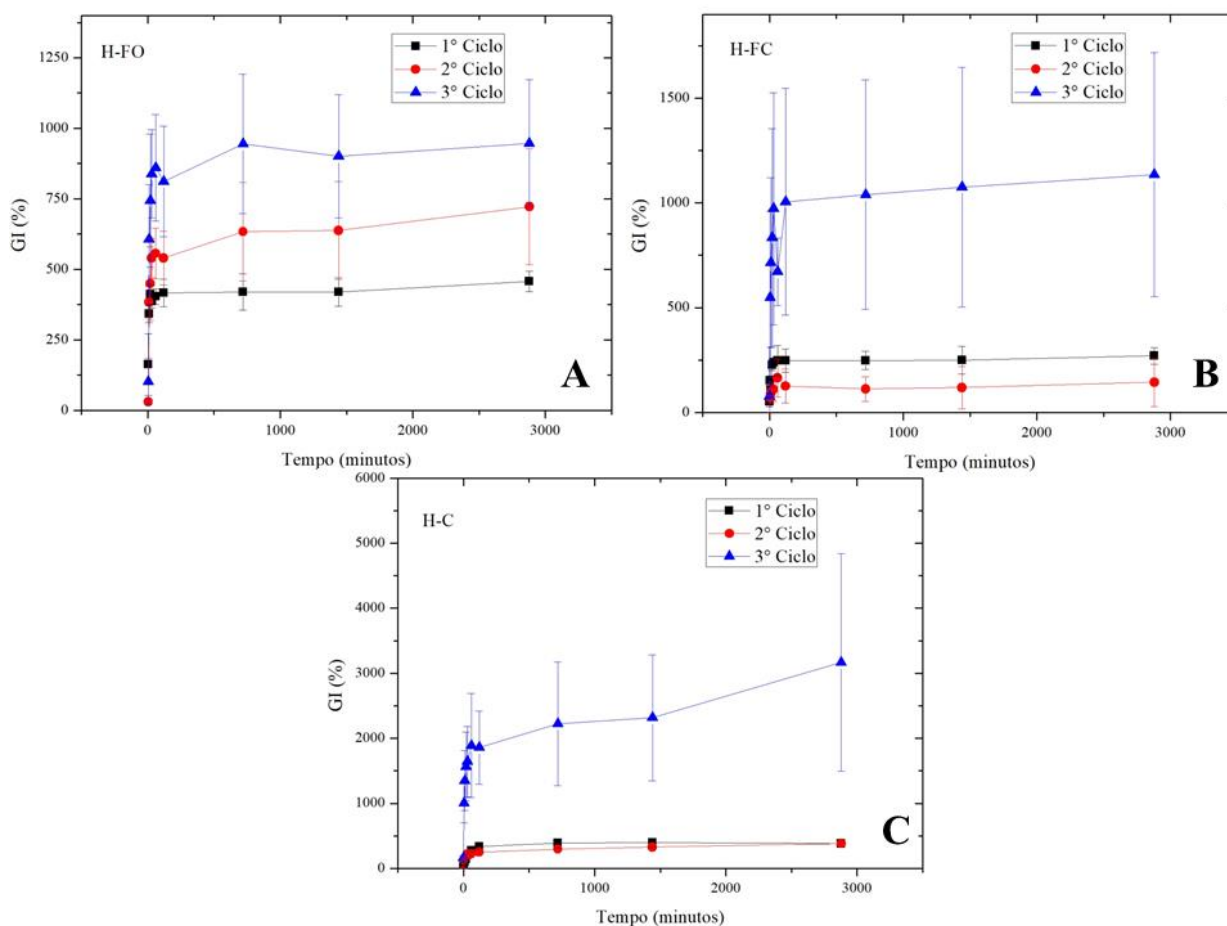


Figura 13: Grau de Intumescimento em função do tempo das amostras H-FO (A), H-FC (B) e H-C (C)

Fonte: Elaborado pela autora

Observou-se que no primeiro ciclo as três amostras apresentaram valores elevados de GI_{max} e o desvio padrão (DP): H-FO 468% \pm 45,70, H-FC 270% \pm 39,80, e H-C 385% \pm 61,23 (tabela 2). Esses valores de GI_{max} obtidos caracteriza esses hidrogéis como sendo superabsorventes (SA), pois a água absorvida ultrapassa 100% do seu peso (CHONGCHAROENCHAIKUL; THAMYONGKIT; POOMPRADUB, 2016). A polifuncionalidade dos precursores poliméricos utilizados leva a uma grande quantidade de grupos funcionais R-COOH, R-OH e R-O-R distribuídos por toda a rede polimérica do hidrogel. A ação coletiva desses grupos confere alta hidrofiliicidade ao polímero e produz o efeito de intumescimento quando este é submerso em água. A hidratação se dá por meio do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais do hidrogel e moléculas de água, que se propaga por várias camadas e é responsável por aprisionar as grandes quantidades de água no interior da estrutura, essa capacidade de expansão dos hidrogéis está relacionada com a geração de pressão osmótica causado

pelo transporte do solvente no interior dos hidrogéis, assim os hidrogéis atingem sua capacidade máxima de absorção, chegando ao equilíbrio de intumescimento (SARMAH; KARAK, 2020). Ao final do primeiro ciclo as amostras de cada hidrogel foram secas e utilizadas em um segundo ciclo de intumescimento para avaliar se as características observadas se mantinham.

No segundo ciclo de intumescimento os valores de GI_{max} foram: H-FO 731% $\pm 192,08$, H-FC 143% $\pm 116,15$ e H-C 382% $\pm 25,01$ (tabela 2). Referente a amostra H-FO, observa-se que houve uma diferença significativa nos valores de GI_{max} entre o primeiro ciclo de 468% para 731%. No caso da amostra H-FC nota-se uma redução nos valores de GI_{max} de 270% para 143% uma explicação para isso é pelo fato do cálcio estar ligado aos grupos carboxilatos nos fragmentos de citrato podendo estabelecer interações eletrostáticas no interior da estrutura no hidrogel seco e contribuindo com o surgimento de pontos de reticulação física, tornando o hidrogel mais rígido. Já os valores de GI_{max} da amostra H-C de 385% para 382% não houve uma variação significativa.

Já no último ciclo as amostras obtiveram os seguintes valores de GI_{max} : H-FO 993% $\pm 264,96$, H-FC 1134% $\pm 583,08$ e H-C 3164% $\pm 1670,97$ (tabela 2). Observa-se que neste terceiro ciclo os hidrogéis atingiram altos valores de GI_{max} em vista dos dois primeiros ciclos. Esse comportamento indica que um aumento expressivo no GI está atrelado a ruptura dos pontos de reticulação da estrutura. Como tem-se grupamentos ésteres, os mesmos sofrem hidrólise em solução, rompendo algumas ligações e favorecendo o maior estiramento das cadeias que permanecem na rede (DIAS et al., 2020). Esse comportamento é observado na linha azul dos dois primeiro gráficos na figura 8, que representa o terceiro ciclo, as linhas se ajustam de modo crescente. Neste terceiro ciclo como a estrutura das amostras já estavam frágeis mecanicamente notou-se que as mesmas se fragmentaram, dificultando a pesagem e por consequência disso obteve-se valores de desvios altos.

Tabela 2: Valores de GI_{max} das amostras H-FO, H-FC e H-C de cada ciclo.

Amostras	1º Ciclo GI_{max} (%) $\pm DP$	2º Ciclo GI_{max} (%) $\pm DP$	3º Ciclo GI_{max} (%) $\pm DP$
H-FO	465 \pm 45,70	731 \pm 192,08	993 \pm 264,96
H-FC	270 \pm 39,80	143 \pm 116,15	1134 \pm 583,08
H-C	385 \pm 61,23	382 \pm 25,01	3164 \pm 1670,97

Todavia, como o hidrogel possui características como pontos de reticulação e força de contração elástica, estas impedem que a rede polimérica se expanda de modo que o hidrogel se dissolva na água. Quando as forças de contração elástica da rede molecular e as forças repulsivas dos íons carboxilatos alcançam o equilíbrio, a absorção de água dos hidrogéis se torna máxima (SARMAH; KARAK, 2020).

A tabela 3 mostra as massas secas das amostras determinadas entre cada um dos ciclos. Esses dados evidenciam que houve perda de massa durante o experimento.

Observou-se que na amostra H-FO entre o ciclo 1 e o 2 restou 94% do peso inicial da amostra e entre o ciclo 1 e 3 restou 75%. Para a amostra H-FC entre o ciclo 1 e o 2 restou 44% do peso inicial da amostra e entre o ciclo 1 e 3 restou 22%. Para a amostra H-C entre o ciclo 1 e o 2 restou 27% do peso inicial da amostra e entre o ciclo 1 e 3 restou 13%. Com isso, entende-se que as amostras não só sofreram hidrólise durante o experimento como também pelo fato das estruturas dos hidrogéis estarem fragilizados no último ciclo não foi possível pesar as amostras por completo.

Tabela 3: Massas das amostras H-FO, H-FC e H-C secas após cada ciclo.

Amostra	1º Ciclo (M_0/%)	2º Ciclo (M_0/%)	3º Ciclo (M_0/%)
H-FO	100	94	75
H-FC	100	44	22
H-C	100	27	13

4.4. Avaliação dos processos de degradação em água, em solução tampão pH 7,4 e no solo

O estudo da degradação nessas três soluções teve o intuito de observar se as amostras podem ser consideradas materiais degradáveis, pois para que isso seja possível é necessário que o mesmo se degrade em questão de meses (DE PAOLI, 2009). Também teve como objetivo de entender se as amostras se degradam rápido a ponto de não realizar seu papel quando aplicado no solo como agente hidrorretentor.

O processo de degradação em meio aquoso sinaliza a ocorrência hidrólise. Após o hidrogel água, esta reage com as cadeias poliméricas hidrolisando os grupos ésteres formados. Isso reduz o grau de reticulação e forma produtos de menor massa molecular que são removidos da estrutura (figura 14).

Já a degradação dos hidrogéis no solo pode ocorrer em três etapas: a primeira etapa ocorre a degradação da matéria orgânica pelos micro-organismos presente no solo,

na segunda etapa a taxa de degradação é reduzida devido ao aumento do teor de água, o que dificulta a transferência de oxigênio para a rede do hidrogel, que gera um ambiente anaeróbico e causando o decréscimo microbiano, o que retarda a degradação. Na terceira etapa ocorre a quebra do hidrogel, facilitando o ataque microbiano (SARMAH; KARAK, 2020).

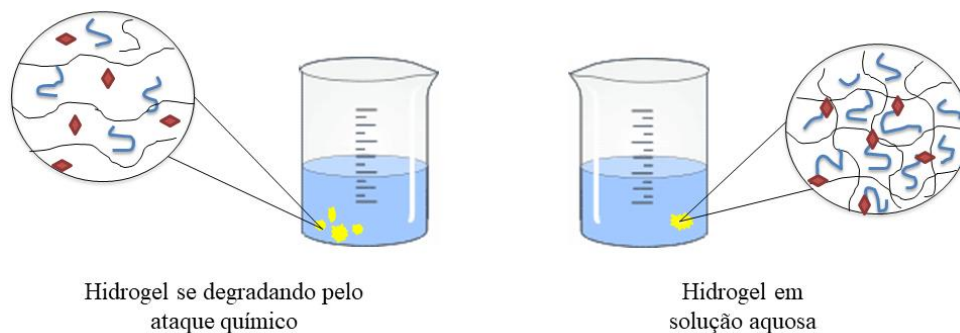


Figura 14: Esquema da reação de Hidrólise decorrente do hidrogel em contato com uma solução aquosa

Fonte: Elaborado pela autora

A degradação foi medida através da variação das massas dos hidrogéis ao longo do experimento, o decréscimo das massas foi o indicativo de que a degradação estava ocorrendo.

Foram observados pelo teste de tukey as seguintes relações: a degradação dos hidrogéis em cada solução, a solução que melhor degrada cada hidrogel, a degradação das amostras dentro de cada tempo, e o comportamento das soluções em cada tempo.

A figura 15 mostra o comportamento da degradação dos hidrogéis em cada solução, onde na água não houve diferença entre os hidrogéis. Na solução tampão, a amostra H-C se diferenciou entre as três. No solo a amostra que se diferenciou estatisticamente foi a H-FC.

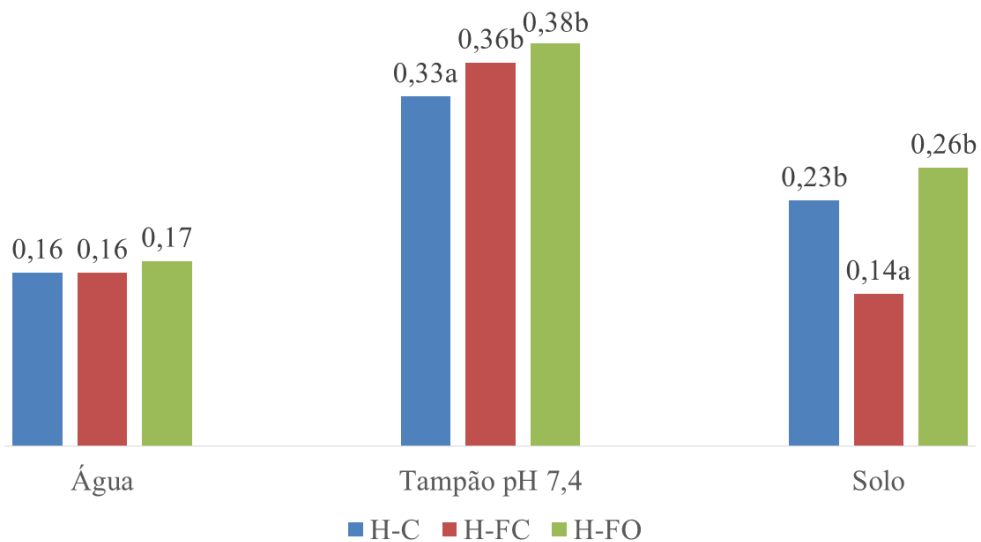


Figura 15: Degradação dos tipos de hidrogel dentro de cada nível de solução. Letras diferentes se diferem entre os tratamentos dentro do mesmo período de incubação.

Na figura 16 é possível avaliar a solução que melhor degrada cada hidrogel. Na amostra H-FO a água é a melhor solução. A H-FC degrada-se mais na água e no solo e a H-C na água.

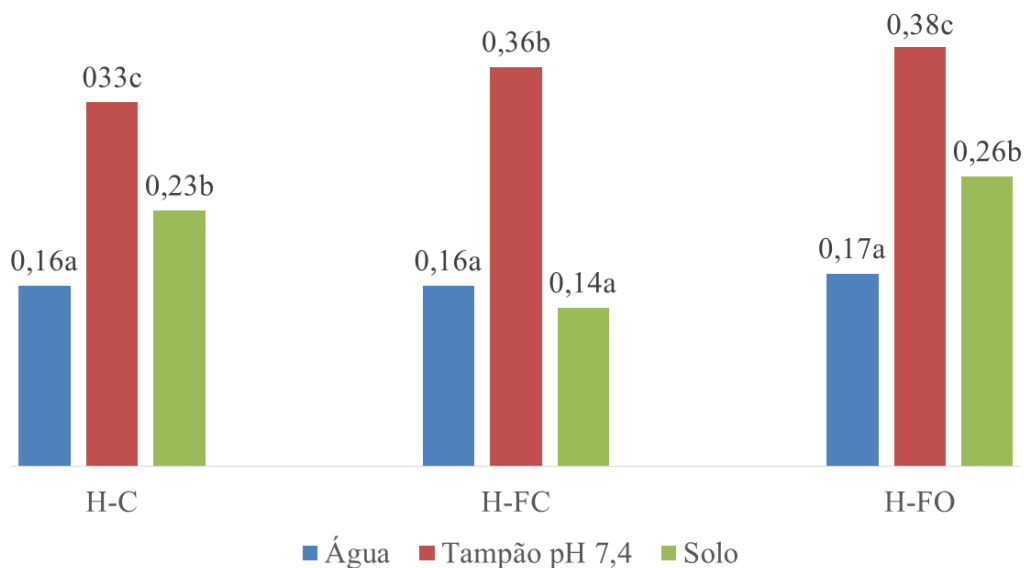


Figura 16: Degradação dos tipos de solução dentro de cada hidrogel. Letras diferentes se diferem entre os tratamentos dentro do mesmo período de incubação.

A degradação das amostras em relação ao tempo é observada na figura 17. Na qual houve um resultado significativo apenas para os dias 45, 55 e 60 cuja a amostra H-FC não se diferenciou entre as outras nos dias 45 e 60, no dia 55 quem não se diferenciou foi H-C.

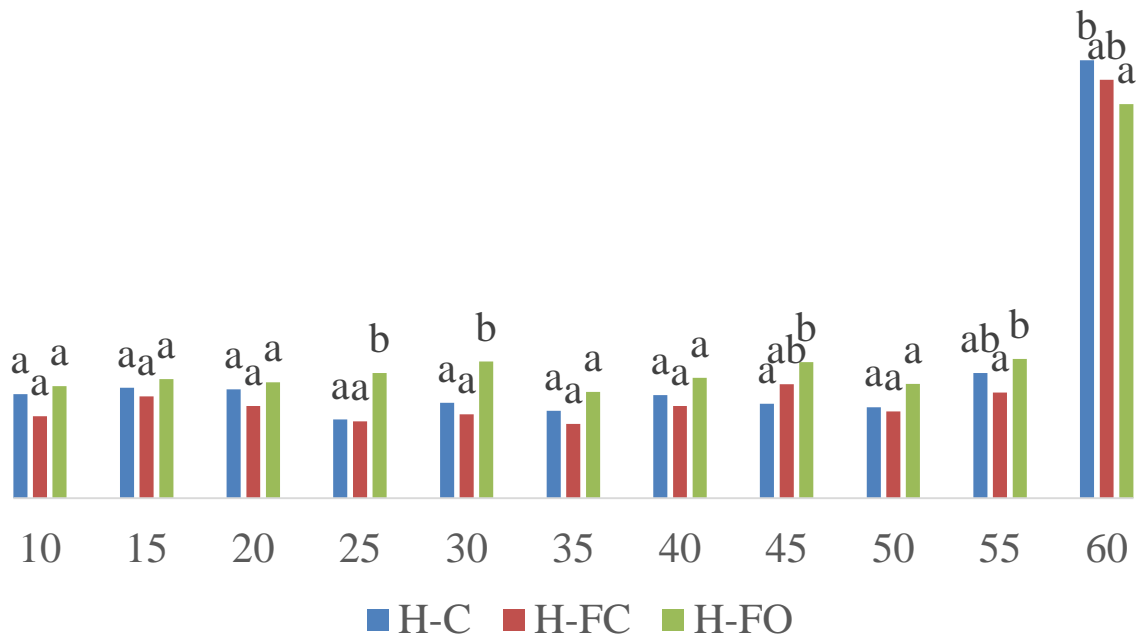


Figura 17: Degradação dos tipos de hidrogel dentro de cada período. Letras diferentes se diferem entre os tratamentos dentro do mesmo período de incubação.

A diferença no que se refere o comportamento de cada solução ao longo do tempo foi significativa no último dia de experimento, no qual a solução solo se destacou (figura 18).

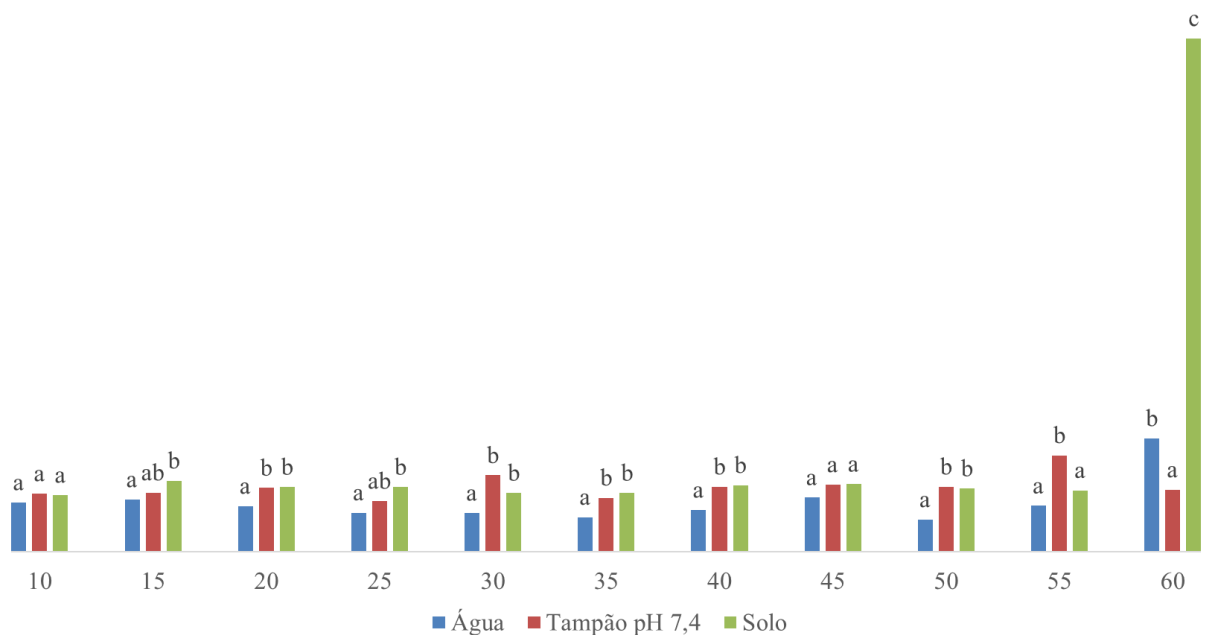


Figura 18: Comportamento dos tipos de solução em cada período. Letras diferentes se diferem entre os tratamentos dentro do mesmo período de incubação.

Foi possível notar que as amostras degradaram-se nas três soluções, essa diferença é notada na figura 19 que mostra macroscopicamente a diminuição da massa dos hidrogeis.

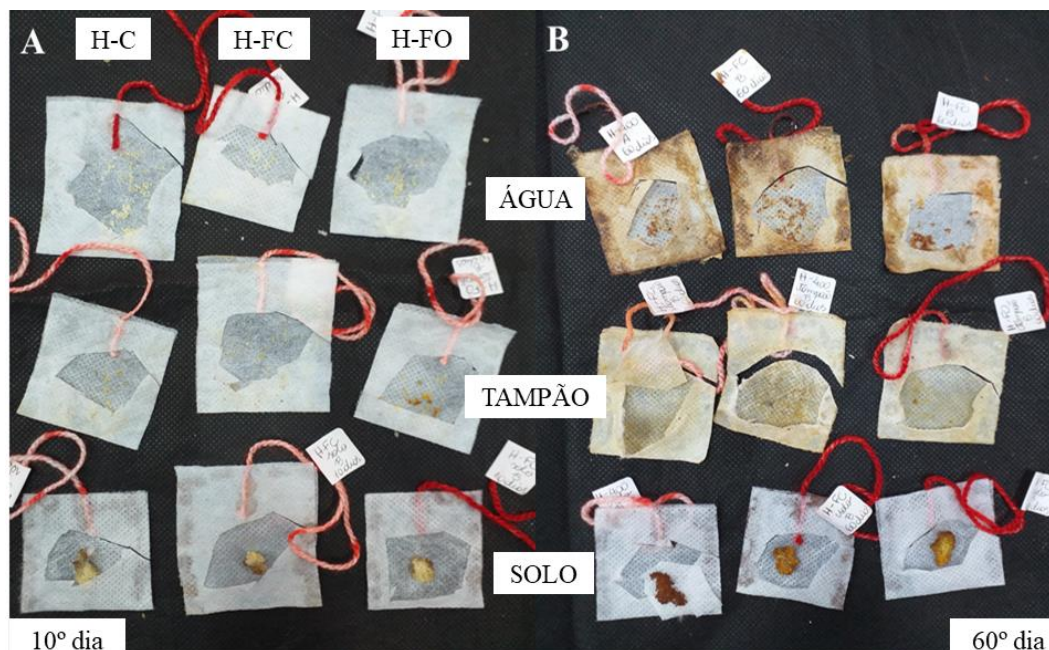


Figura 19: Foto dos hidrogeis após serem submetidos aos tratamentos de degradação no décimo dia (A) e no sexagésimo dia (B). Na horizontal de cima para baixo saquinhos na água, tampão e solo. Na vertical da esquerda para direita H-C, H-FC e H-FO.

Na figura 20 b-d é possível observar gráficos de FTIR no trigésimo dia das amostras após sofrerem o tratamento de degradação. Através da observação das intensidades relativas das bandas, nota-se a ocorrência da reação de hidrólise nas amostras. Na figura 20b mostra o espectro do hidrogel H-FO nos três meios, onde, na água as bandas nas regiões de 1085 e 1176 (que são estiramentos das ligações C-O estéres) e 1725 cm^{-1} (refere-se as vibrações das ligações C=O de ácidos carboxílicos.), diminuíram e a banda na região 3374 cm^{-1} (referindo-se aos estiramentos das ligações O-H de hidroxilas) aumentou, mostrando que essa amostra se degradou melhor na água e enfatizando o que a figura 16 havia afirmado através da análise estatística. Na figura 20b mostra que no solo a banda na região referente as ligações de hidroxila da amostra H-C, quando comparado ao FTIR inicial (figura 2) teve um aumento significativo, indicando o reestabelecimento desses grupos pelos micro-organismos presente no solo. E na figura 20c, o aumento dos grupos O-H e diminuição dos estiramentos das ligações C-O é notório quando a amostra H-C é aplicada em solução tampão pH 7,4.

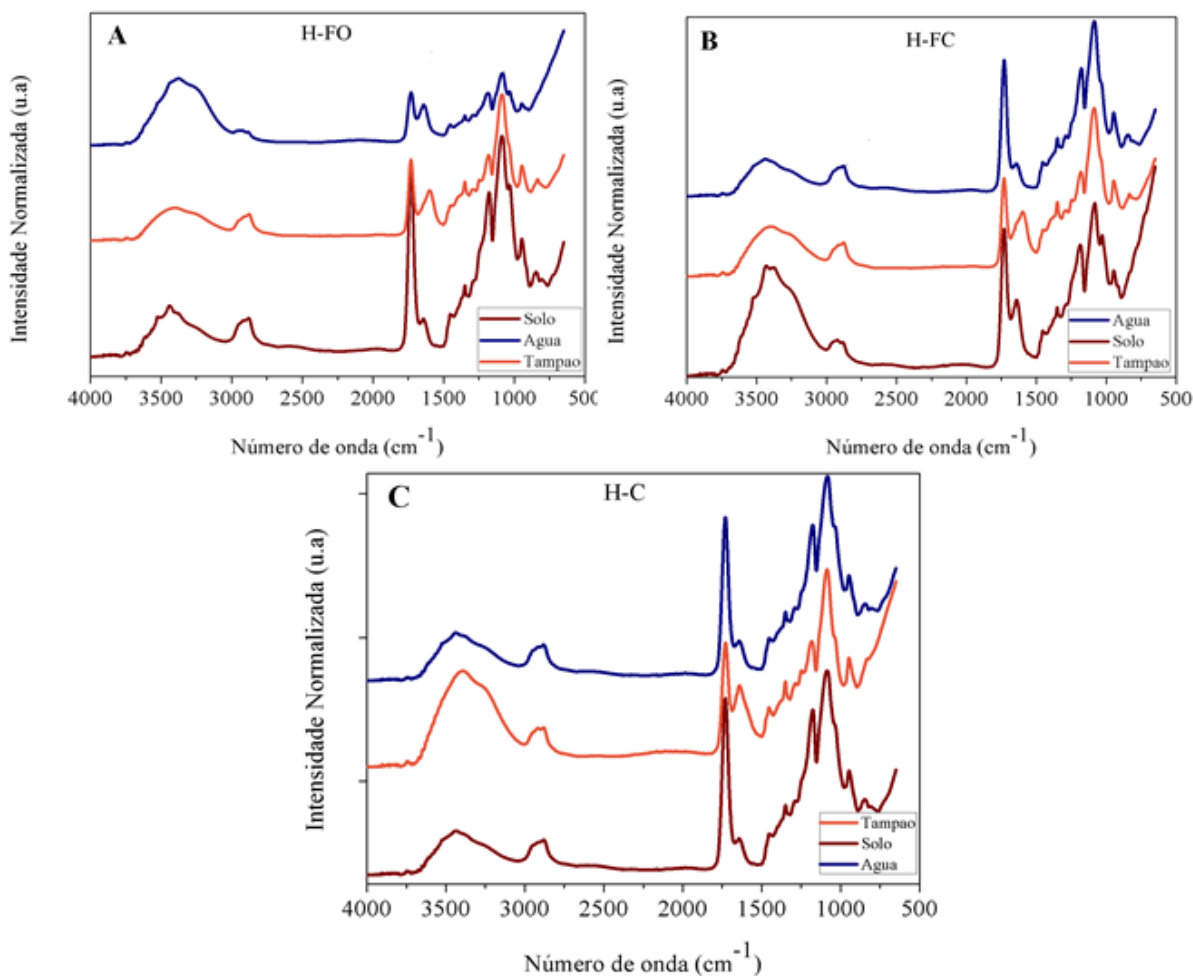


Figura 20: Comparação dos gráficos de FTIR do trigésimo dia de degradação. Sendo: (A) H-FO, (B) H-FC e (C) H-C.

Diante disso, comprovou-se que as amostras se mostraram degradáveis nas três soluções sendo uma característica vantajosa para aplicação na agricultura.

4.5 Ensaio de retenção de água no solo

Esse experimento teve como objetivo avaliar a capacidade dos hidrogéis em manter o solo úmido. Como os potes foram irrigados uma única vez, observou-se o decréscimo exponencial da umidade. Aqui a umidade não foi medida por equipamento e sim estimada através das massas monitoradas relacionando-as pela seguinte equação (2):

$$\text{Umidade relativa} = \frac{\text{Massa da amostra no tempo } n \times 100}{\text{Massa da amostra no tempo } 0} \quad (2)$$

Observando os gráficos da figura 21 é possível entender que a menor quantia (1%) das amostras (figura 21 B, C e D) foi capaz de elevar a capacidade de retenção de água no solo (figura 21 A). Conforme o aumento das quantidades de amostras a taxa de água no solo foi crescendo. Analisando os quatro gráficos da figura 11 entende-se que a amostra H-FO 3% possuiu uma umidade considerável (73,08%)

O gráfico de umidade relativa no solo (figura 22) foi obtido através do teste estatístico de Scott-Knott em que dividiu os tratamentos em grupo A, B, C e D. Este teste mostra que independentemente da quantidade de amostra no solo o teor de água era o mesmo ou aproximado em cada grupo, por exemplo, no primeiro dia de incubação as amostras H-FC 2 e 3%, H-C 1, 2 e 3% e H-FO 2% tiveram um teor de água no solo aproximado com isso tiveram o mesmo comportamento estatisticamente, por isso pertencem ao grupo A. O grupo b é composto pelas seguintes amostras: controle, H-FC 1% e H-FO 1 e 3%. Já no sexto dia de incubação as amostras são separadas em 4 grupos sendo que as amostras pertencentes ao grupo A são: H-C 1, 2 e 3% e H-FO 3% , grupo b: H-FC 1, 2 e 3% e H-FO 2%, grupo c apenas H-FO 1% e grupo d o controle. Portanto, esse experimento evidenciou que o solo sem hidrogel não é capaz de manter a umidade. Quanto maior a dosagem dos hidrogéis por mais tempo o solo ficava úmido.

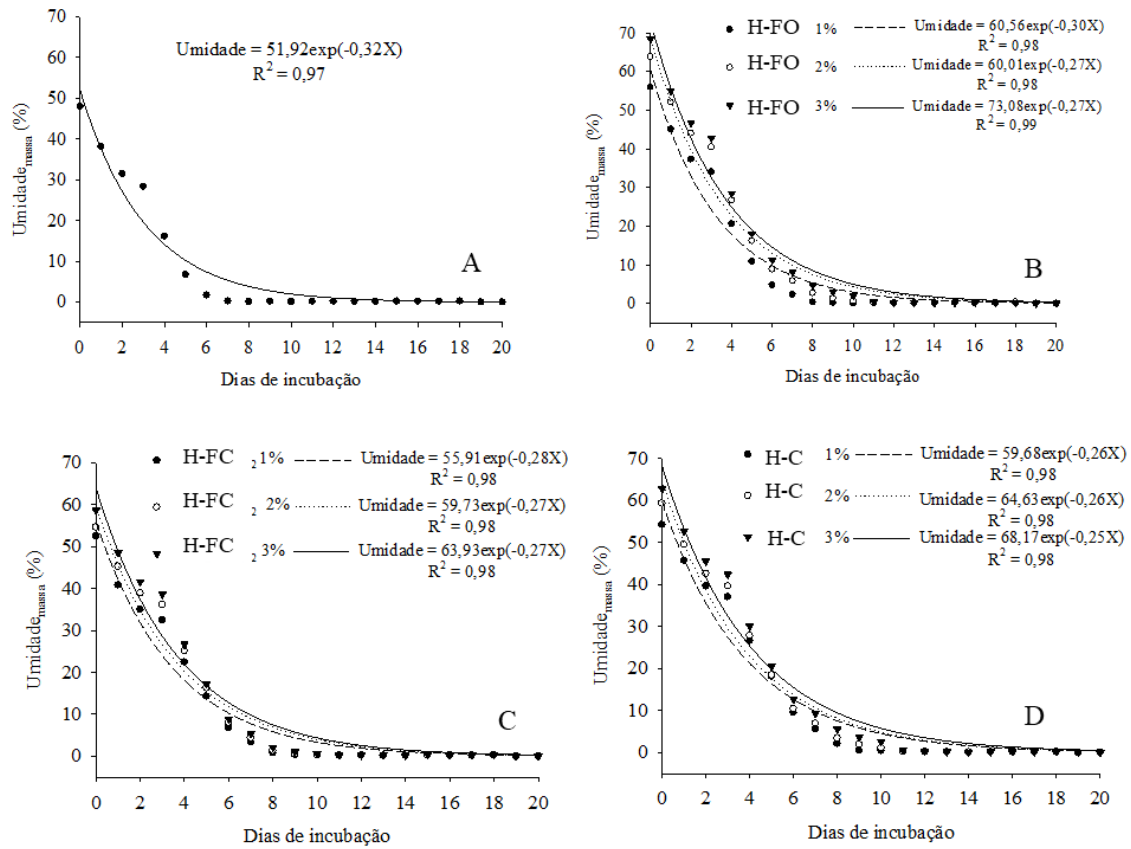


Figura 21: Umidade_{massa} do substrato em base seca, associado a diferentes materiais hidroretentores em função de dias de incubação. Potes apenas com solo (A); solo + H-FO (B); solo + H-FC (C); solo + H-C (D).

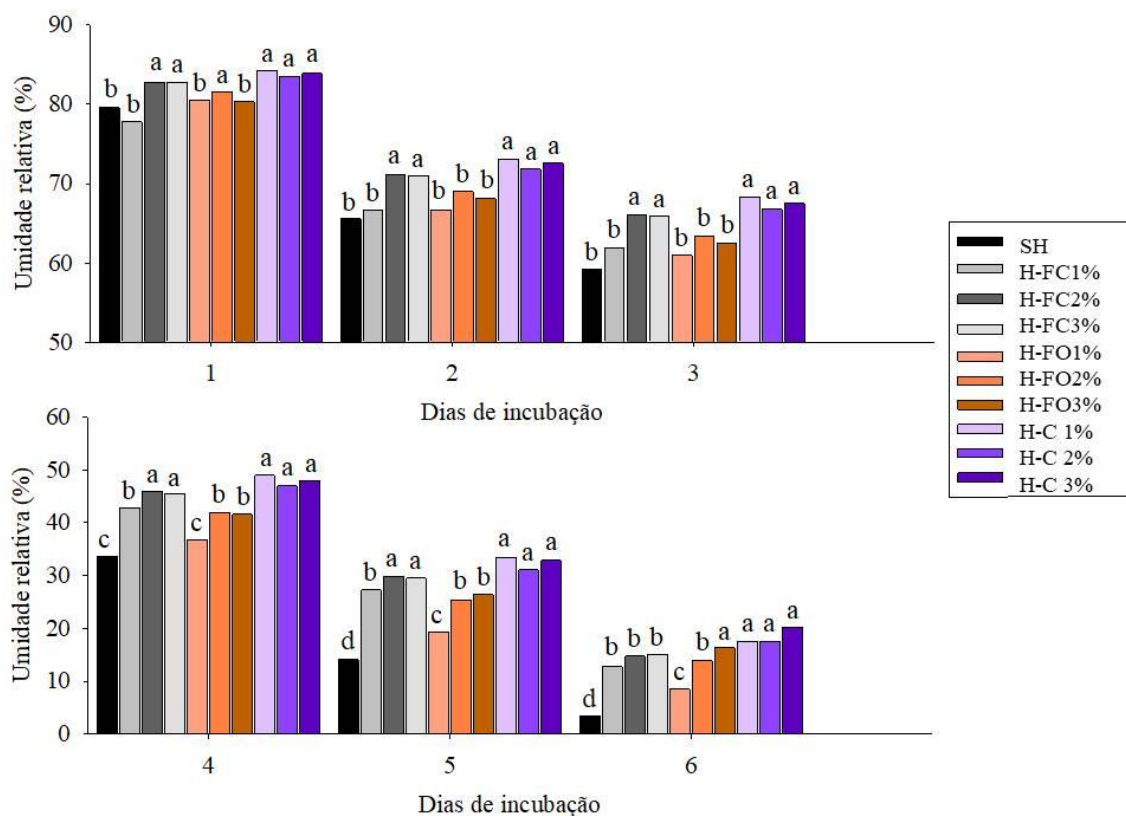


Figura 22: Umidade relativa de solo associada a diferentes quantidades de materiais hidrorretentores em função de dias de incubação. Letras iguais não diferem entre os tratamentos dentro do mesmo período de incubação pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade. Sigla SH significa sem hidrogel.

4.6 Ensaio de déficit hídrico em sementes de Soja

Foram testadas as capacidades de campo de 40 e 70% no cultivo da soja submetida as doses de 0, 1 e 2% (D1, D2 e D3) de hidrogel. Nenhuma semente germinou na capacidade de campo de 40%, por isso, trabalhou-se com os dados da capacidade de campo de 70% (figura 23).



Figura 23: Soja submetida a aplicação do hidrogel H-FO

Durante a condução do experimento, observou-se que quanto maior a quantidade da amostra de hidrogel no solo, menor é o volume de água gasto na irrigação (Tabela 4).

Avaliando o hidrogel copolímero de poliacrilato de potássio, como alternativa no aumento da capacidade de armazenamento de água no solo nas doses 4, 8 e 12 g por vaso com 8 kg de solo, Mendonça et al., verificaram que a dosagem de 4 g por vaso mostrou-se viável pois comparada à recomendação do fabricante (8 g por cova, em condições de campo), apresentou teor de água semelhante, menor condutividade elétrica do solo e menor custo de implantação (GRANDIZOLI M. et al., 2013). Esse resultado, evidencia que o hidrogel é uma importante alternativa para uso na agricultura.

Tabela 4. Comportamento hídrico durante a condução do experimento e estimativa de consumo de água por hectare

Doses de Hidrogel	Nível de água no solo	mL por vaso	mL total	Litros por hectare	Diferença entre a dose zero (%)	Umidade ($m^3 m^{-3}$)
0g	40%	55	3274	1925882		0,167
1g	40%	37	2157	1268824	34	0,181
2g	40%	38	2213	1301765	32	0,177
0g	70%	133	7844	4614118		0,275
1g	70%	156	9217	5421765	-18	0,268
2g	70%	146	8631	5077059	-10	0,271
0g	100%	211	12432	7312941		0,384

Analisando as frequências de irrigação, o hidrogel demonstrou eficiência em manter a umidade e o aumento a capacidade de armazenamento de água no solo quando comparado ao solo sem nenhuma dose de hidrogel (Tabela 4).

Avaliando abordar a crescente aplicação do hidrogel na agricultura, destacando as suas principais vantagens, dando ênfase na aplicação de hidrogéis biodegradáveis, mais especificamente, na melhoria de germinação, desenvolvimento, transplante e qualidade de sementes e plantas, Yonezawa et al., verificaram que os hidrogéis possuem eficiência em manter a umidade no solo e aumenta sua capacidade de armazenamento de água. Além disso, os autores ainda abordaram que, quando explorado de forma adequada, os hidrogéis tendem a ser um produto ecológico e promissor quando se deseja sua aplicação na agricultura (GABALDI YONEZAWA; REGINA DE MOURA; AHMAD AOUADA, 2017).

A soja submetida as doses de 0, 1 e 2% de hidrogel não apresentou diferença para as alturas de planta (AP), número de trifólio (NT) e massa seca total da planta (MST) nos 45 dias após a semeadura (1) e aos 60 dias após a semeadura (2) (Tabela 5).

Fernandes et al., avaliando os efeitos do uso de hidrogel (Forth Gel[®]) associado a diferentes lâminas de irrigação sobre a germinação e desenvolvimento inicial de plântulas de maracujá-amarelo, também não verificaram diferenças significativas para as avaliações biométricas (comprimento da parte aérea e raiz e as massas fresca e seca da planta). Os autores realizaram os testes com (4,5 g L⁻¹) e sem o uso de hidrogel.(FERNANDES; ARAUJO; CAMILI, 2015),

Tabela 5. Resumo da ANOVA e contraste da soja submetida as doses de 0, 1 e 2% (D1, D2 e D3) de hidrogel na capacidade de campo de 70% comparada com a capacidade de campo de 100% aos 45 dias após a semeadura (1) e aos 60 dias após a semeadura (2)

FV	GL	Quadrados Médios					
		AP1	AP2	NT1	NT2	MST1	MST2
Dose (D)	3	3,58ns	82,88ns	10,59ns	29,50ns	0,73ns	11,01ns
Bloco	3	1,25ns	3,09ns	0,89ns	5,16ns	0,14ns	0,84ns
D1 vs Test	1	36,98**	247,53**	40,50**	264,50**	8,54**	100,18**
D2 vs Test	1	23,83**	288,00**	28,12**	45,12ns	4,14**	39,11**
D3 vs Test	1	24,85**	288,00**	50,00**	190,12**	6,17**	82,24**
Resíduo	9	1,26	5,01	0,78	12,77	0,26	0,76

CV(%)	4,77	6,79	18,90	25,53	38,55	17,71
-------	------	------	-------	-------	-------	-------

FV = fator de variação; GL = grau de liberdade; AP = altura de planta; NT = número de trifólios; MST = massa seca total; Test. = testemunha; CV = coeficiente de variação. ***e* Significativo para 1 e 5% de probabilidade, respectivamente, ns não significativo pelo teste F a 5% de probabilidade.

Observou-se que, apenas para NT2 quando comparado a D2 com a testemunha não foi observado contraste significativo. Nesse sentido, para todas as demais variáveis analisadas, observou-se diferença significativa para todas as doses (D1, D2 e D3) quando comparado com a testemunha (Tabela 5).

Os resultados evidenciaram que qualquer dose de hidrogel avaliada, promovem características biométricas (AP, NT e MST) estatisticamente igual para a capacidade de campo de 70% (Tabela 6).

Avaliando a sobrevivência e o crescimento inicial de 30 espécies nativas, plantadas em tubetão, tubetinho e bandeja, com e sem uso de hidrogel (HYDROPLAN-EB/HYB) no plantio, Barbosa et al., verificaram que o hidrogel não interferiu no estabelecimento e nem no crescimento das mudas nos diferentes tratamentos, e não houve déficit hídrico registrado durante a época de condução do experimento. Os autores ainda verificaram que, quanto ao desenvolvimento das mudas em crescimento e incremento de altura, uma vez garantido o estabelecimento das mudas, não há diferenças entre os recipientes. Comportamento semelhante, foi verificado no trabalho em estudo (BARBOSA; RODRIGUES; COUTO, 2013).

Tabela 6. Médias da biometria da soja sob três doses de hidrogel (0, 1 e 2%) aos 45 dias após a semeadura (1) e aos 60 dias após a semeadura (2)

Variáveis	Porcentagem de Hidrogel (%)		
	0	1	2
AP1	24,20a	22,89a	22,82a
AP2	36,18a	29,75a	29,75a
NT1	5,75a	4,25a	3,00a
NT2	14,75a	15,75a	10,75a
MST1	1,61a	1,20a	0,89a
MST2	5,88a	5,00a	3,01a

Letras iguais nas linhas não se diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4. CONCLUSÃO

Neste estudo, demonstrou-se uma nova proposta de síntese de hidrogel. As amostras obtidas (H-FO, H-FC e H-C) podem ser consideradas superabsorventes, pois quando intumescidas comportavam o dobro de água em sua estrutura. Na análise de FTIR, bandas de absorção de ésteres foram visíveis. Através dos ensaios de degradação foi possível comprovar que as três amostras são degradáveis em água, em solução tampão e no solo. Referente ao ensaio de retenção de água no solo a amostra H-FO a 3% se mostrou eficiente para manter a umidade no solo. Quando aplicado para o cultivo de soja o hidrogel H-FO sua eficiência foi comprovada em manter o solo úmido quando comparado ao solo sem nenhuma dose de hidrogel.

5. REFERÊNCIAS

- ABOBATTA, W. Impact of hydrogel polymer in agricultural sector. **Advances in Agriculture and Environmental Science: Open Access (AAEOA)**, v. 1, n. 2, p. 59–64, 2018.
- AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015.
- AKHTAR, M. F.; HANIF, M.; RANJHA, N. M. Methods of synthesis of hydrogels ... A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 24, n. 5, p. 554–559, 2016.
- ALEXANDER, A. et al. Polyethylene glycol (PEG)-Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) based thermosensitive injectable hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 88, n. 3, p. 575–585, 2014.
- AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Hidrogéis Biodegradáveis: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas. p. 33, 2009.
- BARBOSA, T. C.; RODRIGUES, R. R.; COUTO, H. T. Z. DO. Tamanhos de recipientes e o uso de hidrogel no estabelecimento de mudas de espécies florestais nativas. **Hoehnea**, v. 40, n. 3, p. 537–556, 2013.
- BARRA, P. J. et al. Phosphobacteria inoculation enhances the benefit of P–fertilization on *Lolium perenne* in soils contrasting in P–availability. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 136, n. May, p. 107516, 2019.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.
- BELLAMY, L. J. The Infra-red Spectra of Complex Molecules. **Distributed in the U.S.A. by Halsted Press, a Division of John Wiley and Sons, Inc, New York**, p. 75–2435, 1975.
- BERZINA-CIMDINA, L.; BORODAJENKO, N. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Infrared Spectroscopy - Materials**

Science, Engineering and Technology, 2012.

CÁSSIO, A. et al. Adubação com potássio e cálcio na nutrição e produção de goiabeira ‘ Paluma ’ 1. p. 54–62, 2016.

CHANDRIKA, K. P. et al. Novel cross linked guar gum-g-poly(acrylate) porous superabsorbent hydrogels: Characterization and swelling behaviour in different environments. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 175–185, 2016.

CHENG, B. et al. Advances in chitosan-based superabsorbent hydrogels. **RSC Advances**, v. 7, n. 67, p. 42036–42046, 2017.

CHENG, D. et al. 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 Chemistry**, v. 66, n. 23, p. 5762–5769, 2018.

CHONGCHAROENCHAIKUL, T.; THAMYONGKIT, P.; POOMPRADUB, S. Synthesis, characterization and properties of a bio-based poly(glycerol azelate) polyester. **Materials Chemistry and Physics**, v. 177, p. 485–495, 2016.

CONAB, C. N. D. A. Boletim de monitoramento agrícola. **Acompanhamento da safra brasileira grãos. Acomp. Safra bras. Grãos - Safra 2020/21**, v. 1, p. 1–12, 2021.

D’ODORICO, P. et al. The global value of water in agriculture. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 117, n. 36, p. 21985–21993, 2020.

DE PAOLI, M.-A. Degradação E Estabilização De Polímeros. p. 286, 2009.

DIAS, G. et al. Efeitos do grau de reticulação com genipina em hidrogéis à base de quitosana para possível uso como biomaterial. v. 1, p. 26–34, 2020.

DUTTA, G. K.; KARAK, N. One-Pot Synthesis of Bio-Based Waterborne Polyester as UV-Resistant Biodegradable Sustainable Material with Controlled Release Attributes. **ACS Omega**, v. 3, n. 12, p. 16812–16822, 2018.

FELIPPE, D. et al. Growth, survival and gas exchange in Eucalyptus dunnii Maiden plants submitted to irrigation regimes and hydrogel application. **Revista Forestal Mesoamericana Kurú**, v. 17, n. 40, p. 11–20, 2020.

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. **BRAZILIAN JOURNAL OF AGRICULTURE - Revista de Agricultura**, v. 90, n. 3, p. 229, 2015.

FERREIRA, E.; SATURNINO, K. C.; SANTOS, T. R. DOS. **Farinha de ossos calcinada: alternativa tecnológica para calagem e fosfatagem em solos tropicais?** [s.l.: s.n.].

FIORI, A. P. S. DE M.; , PAULO HENRIQUE CAMANI, D. DOS S. R.; CARASTAN, D. J. Combined effects of clay minerals and polyethylene glycol in the mechanical and water barrier properties of carboxymethylcellulose films. p. 9, 2019.

- FONSECA, L. et al. Viabilidade do Hidrogel na Recuperação de Cerrado sensu stricto com Espécies Nativas. **Floresta e Ambiente**, v. 24, n. 0, 2017.
- GABALDI YONEZAWA, U.; REGINA DE MOURA, M.; AHMAD AOUADA, F. Estado da arte: um estudo sobre polímeros biodegradáveis na germinação e desenvolvimento de plantas State of art: a study about biodegradable polymers in the germination and plant development. n. 9, p. 69–78, 2017.
- GRANDIZOLI M., T. et al. Hidrogel como alternativa no aumento da capacidade de armazenamento de água no solo. **Water Resources and Irrigation Management**, v. 2, n. 2, p. 87–92, 2013.
- GÜNEŞ, A. et al. Evaluation of effects of water-saving superabsorbent polymer on corn (*Zea mays* L.) yield and phosphorus fertilizer efficiency. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 40, n. 3, p. 365–378, 2016.
- HEJNA, A. et al. Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 449–475, 2016.
- JIN, L. et al. Synthesis of Fully Biobased Polyesters from Plant Oil. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 11, p. 9793–9801, 2017.
- JUNIOR, C. R. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanoargila e hidrogel para uso agrícola. **Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia**, p. 83, 2015.
- KULKARNI, A.; DASARI, H. Current Status of Methods Used in Degradation of Polymers: A Review. **MATEC Web of Conferences**, v. 144, p. 1–11, 2018.
- LIU, J. et al. The chemical nature of soil phosphorus in response to long-term fertilization practices: Implications for sustainable phosphorus management. **Journal of Cleaner Production**, v. 272, p. 123093, 2020.
- LIU, X.; WEI, Q. Removal of methylene blue from aqueous solution using porous starch-: G -poly(acrylic acid) superadsorbents. **RSC Advances**, v. 6, n. 83, p. 79853–79858, 2016.
- LUO, F. et al. Simultaneous removal of trichloroethylene and hexavalent chromium by green synthesized agarose-Fe nanoparticles hydrogel. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 290–297, 2016.
- MALI, K. K.; DHAWALE, S. C.; DIAS, R. J. Synthesis and characterization of hydrogel films of carboxymethyl tamarind gum using citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 463–470, 2017.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. **Editores Edgard Blucher LTDA**, v. 1, p. 191, 2004.
- MATTAR, E. P. L.; FRADE JÚNIOR, E. F.; DE OLIVEIRA, E. Caracterização físico-química de cinza de osso bovino para avaliação do seu potencial uso agrícola. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 44, n. 1, p. 65–70, 2014.
- MILANI, P. et al. Polymers and its applications in agriculture. **Polimeros**, v. 27, n. 3, p.

256–266, 2017.

MILIONI, C. B. et al. Effect of calcium fertilization on silver vase bromeliad. p. 126–132, 2019.

MOTTA, C. Preparação E Caracterização De Hidrogéis Superabsorventes a Partir De Quitosana E Poliácridonitrila. p. 36, 2009.

NIST, N. I. OF S. AND T. U. S. D. OF C. Ácido Cítrico. **Livro de Química na Web**, 2021.

ONLINE, V. A.; AKTAS, N.; SAHINER, N. RSC Advances. 2015.

PARADELO, R.; BASANTA, R.; BARRAL, M. T. Water-holding capacity and plant growth in compost-based substrates modified with polyacrylamide, guar gum or bentonite. **Scientia Horticulturae**, v. 243, n. August 2018, p. 344–349, 2019.

PEITER, G. C. et al. Alternativas para o uso do Glicerol produzido a partir do biodiesel. **REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS**, v. 5, n. June, p. p.519-537, 2016.

ROBIN, A. H. K.; UDDIN, M. J.; BAYAZID, K. N. Polyethylene glycol (PEG)-treated hydroponic culture reduces length and diameter of root hairs of wheat varieties. **Agronomy**, v. 5, n. 4, p. 506–518, 2015.

SARMAH, D.; KARAK, N. Biodegradable superabsorbent hydrogel for water holding in soil and controlled-release fertilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 13, p. 1–12, 2020.

SARUCHI et al. Biodegradable hydrogels of tragacanth gum polysaccharide to improve water retention capacity of soil and environment-friendly controlled release of agrochemicals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1252–1261, 2019.

SHARMA, H. B. et al. Jo ur na l P re of. **Science of the Total Environment**, p. 135907, 2019.

THAKUR, V. K.; KESSLER, M. R. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. **Polymer**, v. 69, p. 369–383, 2015.

TURIONI, C. et al. Biodegradable hydrogels: Evaluation of degradation as a function of synthesis parameters and environmental conditions. **Soil Systems**, v. 5, n. 3, 2021.

VALERIO, O. et al. Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. **Industrial Crops and Products**, v. 78, p. 141–147, 2015.

VAN, R. B. et al. No Title. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001.

Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar sínteses com varias quantidades de farinha de ossos
- Repetir o experimento de déficit hídrico com doses maiores de hidrogel.
- É importante também realizar o teste germinação, antes do início do experimento, e iniciar com a capacidade de campo suficiente para a germinação.

Trabalhos realizados durante o mestrado

LIMA, Bárbara Brígida Pinho de; VIALI, Eloiza da Silva Nunes; VIALI, Wesley Renato. Preparação de hidrogéis a base de glicerol para remoção de contaminantes de águas residuais. Editora: Atena, 2020.

LIMA, Bárbara Brígida Pinho de; VIALI, Eloiza da Silva Nunes; VIALI, Wesley Renato. Estudo da capacidade de absorção de água no solo usando hidrogéis poliméricos. III Congresso Nacional da Química (III CONDEQUI), 2021.